

Untersuchung der passiven und aktiven Mikrorheologie
einer unverschlauften Polymerschmelze mittels
Molekulardynamik-Simulationen

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Anja Kuhnhold
geb. am 08.12.1986 in Bad Frankenhausen

Halle (Saale), den 02.07.2014

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Paul
Prof. Dr. Steffen Trimper
Prof. Dr. Thomas Franosch

Tag der öffentlichen Verteidigung: 20.11.2014

Abstrakt

In dieser Arbeit soll die passive und aktive Mikrorheologie einer unverschlauferten Polymer-schmelze mittels Molekulardynamik-Simulationen untersucht werden. Die Mikrorheologie be-ruht auf der Beobachtung der thermischen oder angeregten Bewegung von suspendierten mikro- oder nanoskopischen Teilchen, aus der die rheologischen Eigenschaften des umgeben-den Materials berechnet werden können. Dazu wird ein einfaches Polymermodell ähnlich dem Kugel-Feder-Modell von Kremer und Grest verwendet. Im Rahmen der Simulationen können Parameter wie Größe des Nanopartikels und der Simulationsbox, Länge der Polymerketten, Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Polymeren und Temperatur leicht variiert wer-den und somit deren Einfluss auf die mikrorheologischen Ergebnisse geprüft werden. Das Resultat ist, dass bei hohen Temperaturen und nicht zu starker Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Monomeren eine sehr gute Übereinstimmung zwischen mikrorheologischen Modulen und den Referenzmodulen, die aus der Drucktensorberechnung gewonnen werden, besteht. Bei niedrigen Temperaturen können nur lokale Eigenschaften gemessen werden, da stark kollektive Bewegungen und ein Layering in Struktur und Dynamik auftreten. Bei zu starker Wechselwirkung sind hydrodynamische Effekte nicht mehr vernachlässigbar und eine Verbesserung der unterliegenden Gleichungen ist nötig. Um die lokalen Effekte aus den Er-gebnissen auszuschließen, wird die 2-Partikel-Mikrorheologie, bei der korrelierte Bewegungen zweier entfernter Nanoteilchen zugrunde liegen, untersucht. Um auch in Richtung nichtlinea-erer Eigenschaften zu arbeiten, werden zwei Beispiele der aktiven Mikrorheologie betrachtet. Zum einen sind das den Experimenten mit oszillierenden optischen Tweezern nachempfunde-ne erzwungene Schwingungen eines Nanopartikels, welche bei niedrigen Frequenzen dieselben Ergebnisse liefern wie die passive Mikrorheologie. Und zum anderen ist das ein aus zwei Na-nopartikeln bestehender Oszillator, der gedämpfte Schwingungen ausführt und für den es (noch) keine experimentelle Entsprechung gibt.

Abstract

In this work the passive and active microrheology of an unentangled polymer melt is studied via Molecular Dynamics Simulations. Microrheology is based on monitoring the thermal or stimulated motion of suspended micro- or nanoscopic particles, from which the rheological properties of the surrounding material can be calculated. For this a simple polymer model similar to the bead-spring model of Kremer and Grest is used. In the simulations parameters like the sizes of the nanoparticle and the simulation box, the length of the polymer chains, the interaction between nanoparticle and polymers and temperature can be varied easily and hence their influence on the microrheological results can be investigated. The outcome is, that at high temperatures and not too strong interaction between nanoparticle and monomers, there is a very good agreement between microrheological moduli and reference moduli, which are obtained from stress tensor calculations. At low temperatures, only local properties can be measured, because strong collective motions and a layering in structure and dynamics occur. For too strong interactions, hydrodynamic effects are no longer negligible and an improvement of the underlying equations is required. To exclude local effects from the results, the two-particle microrheology is studied, which is based on correlated motions of two distant nanoparticles. To go also in the direction of nonlinear properties, two examples of active microrheology are studied. On the one hand, these are forced oscillations, adapted from oscillating optical tweezer experiments, which lead at low frequencies to the same results as the passive microrheology. On the other hand, this is an oscillator composed of two nanoparticles, that performs damped oscillations and for which there is no experimental analogy (yet).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufbau der Arbeit	4
2	Modell und Simulationen	5
2.1	Verwendete Potentiale	5
2.2	Aufbau der Simulationsbox	6
2.3	Molekulardynamik-Simulationen	7
2.3.1	Integration der Bewegungsgleichungen	7
2.3.2	Thermostat und Barostat	9
2.3.3	Molekulardynamik-Simulationen mit GROMACS	11
3	Makro- und Mikrorheologie	12
3.1	Viskoelastizität	12
3.2	Makrorheologie	12
3.3	Mikrorheologie	15
3.3.1	Passive und aktive Mikrorheologie	15
3.3.2	Einzel- und Multipartikel-Mikrorheologie	16
3.3.3	Experimentelle Methoden der Mikrorheologie	17
4	Komplexer Modul aus der Drucktensor-Autokorrelationsfunktion	20
4.1	Herangehensweise	20
4.2	Verhalten der reinen Schmelze	23
4.3	Verhalten der Schmelze mit einem eingebetteten Nanopartikel	26
5	Untersuchung der passiven Einzelpartikel-Mikrorheologie	27
5.1	Charakterisierung der Bewegung von Teilchen	27
5.2	Generalisierte Stokes-Einstein-Gleichung	30
5.3	Abhängigkeit von der Partikelgröße	32
5.3.1	Bewegung des Nanopartikels	33
5.3.2	Komplexe Module	37
5.4	Einfluss der Größe der Simulationsbox	39
5.4.1	Bewegung des Nanopartikels	39
5.4.2	Komplexe Module	41
5.5	Vergleich mit der Kettenschwerpunktsbewegung	42
5.5.1	Bewegung des Kettenschwerpunktes	42
5.5.2	Komplexe Module	43
5.5.3	Korrelierte intermolekulare Dynamik	44
5.6	Abhängigkeit von der Kettenlänge	47

5.6.1	Bewegung des Nanopartikels	47
5.6.2	Komplexe Module	49
5.7	Abhängigkeit von der Partikel-Polymer-Wechselwirkung	50
5.7.1	Bewegung des Nanopartikels	50
5.7.2	Komplexe Module	53
5.7.3	Monomerhülle	54
5.8	Abhängigkeit von der Partikelmasse	55
5.8.1	Bewegung des Nanopartikels	55
5.8.2	Komplexe Module	56
5.9	Hydrodynamische Effekte neben der stationären Näherung	58
5.9.1	Reibung bei nichtstationärer Bewegung	58
5.9.2	Korrigierte komplexe Module	61
5.10	Zusammenfassung	63
6	Mikrorheologie des Glasübergangs	64
6.1	Beschreibung des Glasübergangs	64
6.2	Bewegung des Nanopartikels	66
6.3	Komplexe Module	68
6.4	Korrelierte intermolekulare Dynamik	69
6.5	Inkohärente intermediäre Streufunktion	72
6.6	Zusammenfassung	76
7	Untersuchung der passiven 2-Partikel-Mikrorheologie	77
7.1	Methode der korrelierten Bewegung	77
7.1.1	Herleitung nach Crocker	77
7.1.2	Herleitung aus generalisierten Langevin-Gleichungen	78
7.1.3	Herleitung nach Hohenegger	80
7.1.4	Herleitung für Relativ- und Schwerpunktskoordinate	80
7.2	Ergebnisse	81
7.2.1	Beschreibung der Simulation	81
7.2.2	Bewegung der Nanopartikel	82
7.2.3	Komplexe Module	84
7.2.4	Einfluss des Abstandes der Nanopartikel	84
7.3	Zusammenfassung	86
8	Untersuchung der aktiven Mikrorheologie	87
8.1	Erzwungene Schwingung eines Nanopartikels	87
8.1.1	Beschreibung der Simulation und Einschwingvorgang	87
8.1.2	Bewegungsgleichung und Zusammenhang zum komplexen Modul	89
8.1.3	Auswertung der Simulationen	91
8.1.4	Hydrodynamische Effekte	93
8.2	Gedämpfte Schwingung eines 2-Partikel-Oszillators	96
8.2.1	Beschreibung der Simulation und Ausbreitung einer Wärmewelle	96
8.2.2	Bewegungsgleichung und Zusammenhang zum komplexen Modul	98
8.2.3	Depletionskraft und hydrodynamische Effekte	101
8.3	Zusammenfassung	103

9 Zusammenfassung und Ausblick	104
9.1 Zusammenfassung	104
9.2 Ausblick	106
A Potential-Verschiebungs-Funktion	107
B Fourier-Transformation	108
C Fluktutations-Dissipations-Theorem	109
Literaturverzeichnis	112

Abbildungsverzeichnis

1.1	Einfache Erfindungen und neue Technologien	1
2.1	Verwendete Potentiale	6
2.2	Momentaufnahme der Simulationsbox	6
3.1	Kriech-Experiment	13
3.2	Relaxations-Experiment	13
3.3	Schematische Darstellung verschiedener Rheometer	15
3.4	Frequenz- und Modulbereiche verschiedener rheologischer Experimente . . .	16
4.1	Kugel-Feder-Modell der Rouse-Theorie	21
4.2	Zeitabhängige Relaxationsmodule	24
4.3	Speicher- und Verlustmodul der reinen Schmelze	25
4.4	Speicher- und Verlustmodul der Schmelze mit eingebettetem Nanopartikel .	26
5.1	Beispiel der Dynamik eines Nanopartikels	28
5.2	Monomerdichte bei verschiedenen Nanopartikelgrößen	33
5.3	Bewegungsgrößen der Nanopartikel verschiedener Radien	35
5.4	Mikrorheologische Module bei verschiedenen Radien	38
5.5	Vergleich der mikrorheologischen und Schmelzenmodule	39
5.6	Bewegungsgrößen der Nanopartikel bei verschiedenen Systemgrößen	40
5.7	Mikrorheologische Module bei verschiedenen Systemgrößen	41
5.8	Bewegung des Kettenschwerpunktes	43
5.9	Mikrorheologische Module bei Verwendung des Kettenschwerpunktes	44
5.10	Korrelierte intermolekulare Dynamik bei verschiedenen Radien	45
5.11	Zweidimensionale Verschiebungen der Monomere	46
5.12	Zweidimensionale Verschiebungen der Monomere und des Nanopartikels . . .	46
5.13	Bewegungsgrößen der Nanopartikel in Polymerschmelzen mit verschiedenen Kettenlängen	48
5.14	Mikrorheologische Module in Polymerschmelzen mit verschiedenen Kettenlängen	49
5.15	Bewegungsgrößen der Nanopartikel bei verschieden starker Partikel-Monomer-Wechselwirkung	51
5.16	Monomerdichte bei verschieden starker Partikel-Polymer-Wechselwirkung . .	52
5.17	Korrelierte intermolekulare Dynamik bei verschieden starker Partikel-Polymer-Wechselwirkung	52
5.18	Mikrorheologische Module in Abhängigkeit der Partikel-Monomer-Wechselwirkung	53

5.19	Speichermodule in Abhängigkeit der Partikel-Monomer-Wechselwirkung und Verwendung effektiver Massen und Radien	55
5.20	Bewegungsgrößen der Nanopartikel mit verschiedenen Massen	56
5.21	Mikrorheologische Modul bei verschiedenen Massen	57
5.22	Mikrorheologische Module unter Beachtung vollständiger hydrodynamischer Wechselwirkungen	62
5.23	Mikrorheologische Module unter Beachtung vollständiger hydrodynamischer Wechselwirkungen mit angepasster Dichte	63
6.1	Sketch des Caging-Effekts	66
6.2	Caging der Monomere	66
6.3	Bewegungsgrößen der Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen	67
6.4	Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante	68
6.5	Mikrorheologische Module bei verschiedenen Temperaturen	69
6.6	Schmelzenmodule bei verschiedenen Temperaturen	70
6.7	Korrelierte intermolekulare Dynamik bei verschiedenen Temperaturen	71
6.8	Abstandsabhängige korrelierte intermolekulare Dynamik bei verschiedenen Temperaturen	71
6.9	Inkohärente intermediäre Streufunktion der Monomere und des Nanopartikels	73
6.10	Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit	74
6.11	Inkohärente intermediäre Streufunktion des Nanopartikels	75
6.12	Mittleres Verschiebungsquadrat des Nanopartikels aus der inkohärenten intermediären Streufunktion	75
7.1	Mittleres Verschiebungsquadrat eines Nanopartikels ohne und mit harmonischer Falle	83
7.2	2-Partikel-Verschiebungen	83
7.3	Summe der 2-Partikel-Verschiebungen	83
7.4	Differenz der 2-Partikel-Verschiebungen	83
7.5	Vergleich der Einzelpartikel- und 2-Partikel-Mikrorheologie	85
7.6	Vergleich der 2-Partikel-Mikrorheologie und Schmelzenmodule	85
7.7	Differenz der 2-Partikel-Verschiebungen bei $r = 14$ und $r = 9$	86
7.8	2-Partikel-Mikrorheologie bei $r = 14$ und $r = 9$	86
8.1	Schematische Darstellung einer oszillierenden harmonischen Falle	88
8.2	Einfluss der Simulationsparameter auf den Einschwingvorgang	89
8.3	Amplituden und Phasenwinkel der erzwungenen Schwingung	92
8.4	Komplexer Modul aus erzwungenen Schwingungen	93
8.5	Komplexer Modul aus erzwungenen Schwingungen unter Beachtung hydrodynamischer Effekte	95
8.6	Komprimierter 2-Partikel-Oszillator in der equilibrierten Polymerschmelze	97
8.7	Freie gedämpfte Schwingungen des Nanopartikel-Oszillators	98
8.8	Ausbreitung einer erhöhten Geschwindigkeit der Monomere	99
8.9	Komplexer Modul aus gedämpfter Schwingung	100
8.10	Frequenzabhängige Gleichgewichtslage in Bezug auf den elastischen Anteil der Polymerschmelze	102

8.11 Zeitabhängige Gleichgewichtslage in Bezug auf den elastischen Anteil der Polymerschmelze	102
8.12 Komplexer Modul aus gedämpfter Schwingung unter Beachtung hydrodynamischer Effekte	103

Tabellenverzeichnis

5.1	Simulationsparameter, Diffusionskonstanten und Nullviskositäten in Abhängigkeit des Nanopartikelradius	34
5.2	Simulationsparameter, Diffusionskonstanten und Nullviskositäten in Abhängigkeit der Kettenlänge	47
5.3	Simulationsparameter, Diffusionskonstanten und Nullviskositäten in Abhängigkeit der Partikel-Monomer-Wechselwirkung	50
6.1	Simulationsparameter, Diffusionskonstanten, Nullviskositäten und Rouse-Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Temperatur	66
6.2	α -Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Temperatur	74
6.3	Fitparameter der α -Relaxation in Abhängigkeit der Temperatur	76

1 Einleitung

1.1 Motivation

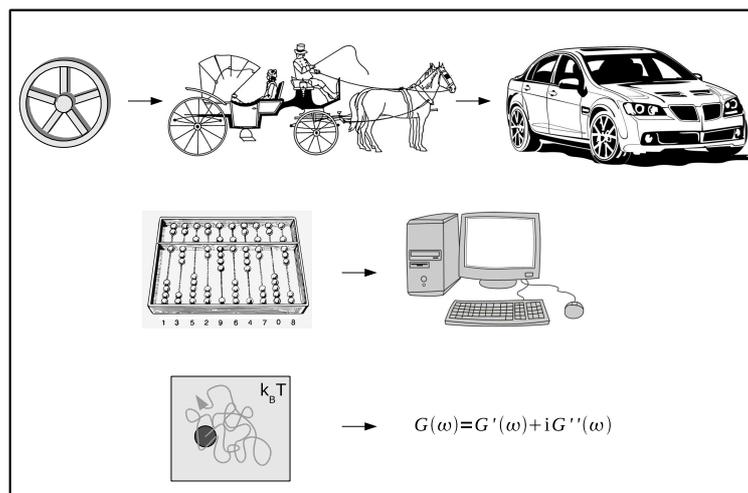


Abb. 1.1: Genau wie neue Technologien auf scheinbar einfachen Erfindungen aufbauen, entwickelt sich das Verständnis und die Beschreibung unserer Umgebung aus einfachen Ansätzen, die im Laufe der Zeit verfeinert und erweitert werden. Aus der idealen Viskosität und der idealen Elastizität wird die Viskoelastizität und aus der Brownschen Bewegung entsteht die Mikrorheologie. Zeichnungen aus [1].

Das Ziel der Wissenschaft ist, alle Vorgänge von Grund auf verstehen zu können, um auf diesem Verständnis aufbauend Entwicklungen in verschiedenen Gebieten voranzubringen. Dies betrifft Dinge in unserer alltäglichen Umgebung, aber auch weiterreichende Gebiete, mit denen nicht jeder in Berührung kommt oder überhaupt jemand in Berührung kommen kann (sub-nanoskopische Phänomene auf Quantenbasis oder der Urknall). Bei der Grundlagenforschung geht man von einfachen Zusammenhängen aus, die die Dinge im Groben beschreiben, die aber im Laufe der Zeit immer weiter verfeinert und angepasst werden, um die Dinge immer exakter beschreiben zu können (z.B. Material \rightarrow Element \rightarrow Atom \rightarrow Nukleonen \rightarrow Quarks \rightarrow Strings oder Mechanik \rightarrow spezielle Relativitätstheorie). Genauso funktioniert die Entwicklung neuer Technologien auf der Basis vorangegangener Erfindungen (z.B. Rad \rightarrow Kutsche \rightarrow Auto oder Abakus \rightarrow Rechenmaschine \rightarrow Computer, Abb. 1.1).

Ein weiteres Beispiel für eine verbesserte Beschreibung bekannter Eigenschaften ist die Viskoelastizität. Die ursprüngliche Einteilung von Materialien bezüglich ihrer Reaktion auf äußere Einwirkung war viskos oder elastisch. In einem rein viskosen Medium gibt es die sogenannte innere Reibung, die durch eine feste Viskosität (Newtonsches Fluid) beschrieben wird und die durch die Beweglichkeit der Teilchen in dem Medium entsteht. Umgangssprachlich wird die Viskosität als Zähigkeit oder Dickflüssigkeit bezeichnet und die Wortherkunft (*Viscum* = *Saft der Mistelbeere*) deutet auf eine stark klebrige Flüssigkeit hin. Bewegt sich ein Körper

in einem viskosen Medium, erfährt auch dieser eine Reibungskraft und verliert einen Teil seiner Energie. Bei rein elastischen Materialien haben die Teilchen eine feste Gleichgewichtsposition, zu der sie immer zurückkehren, was durch elastische Konstanten beschrieben wird. Bewegt sich ein Körper in einem elastischen Medium, kann er einen Teil seiner Energie zur Deformation des Mediums abgeben, bekommt diese aber durch die Elastizität des Mediums zurück. Der Gegenspieler zur Elastizität ist die Plastizität eines Materials, welche ab einer bestimmten Deformation auftritt und die Rückkehr zum Ausgangszustand verhindert. In der Natur gibt es keine rein elastischen Materialien, da ab einer bestimmten Dehnung oder Scherung nichtlineare Effekte wie Brüche oder Risse auftreten. Auf der anderen Seite gibt es auch nur sehr wenige rein viskose Materialien, wie Wasser oder Glycerin. Die meisten Materialien zeigen viskoelastisches Verhalten, was bedeutet, dass ihre Viskosität und Elastizität von der Zeit- bzw. Frequenzskala der Beobachtung abhängen. Z.B. erscheint eine Maisstärke-Wasser-Mischung fest, wenn man mit einem Hammer darauf schlägt, aber flüssig und stark viskos, wenn man den Hammer darauf liegen lässt. Genau andersherum ist es z.B. bei Blut; je stärker der Druck in den Blutbahnen ist, desto niedriger wird die Viskosität des Blutes, damit auch die kleinen Blutbahnen (Kapillaren), in denen der Druck hoch ist, das Blut transportieren können [2].

Aus der Feststellung dieser Eigenschaften folgt die Ambition der Beschreibung des Verhaltens solcher Materialien. Die Lehre über die Fließeigenschaften von Materie ist die Rheologie (griech. *rhei=fließen*). Die Rheologie basiert darauf, das makroskopische Verhalten von Materie durch Messung von Deformation und Belastung zu bestimmen. Z.B. bringt man die zu untersuchende Probe zwischen zwei Platten, verschiebt eine der beiden oszillierend und misst die Kraft, die die Probe auf die Platten ausübt. Das Verhältnis von Belastung zu Deformation wird allgemein als Modul bezeichnet, und entsprechend der Art der Belastung und Deformation gibt es verschiedene Module. Man unterscheidet den komplexen Schub-/Schermodul, bei dem eine oszillierende Scherbeanspruchung wirkt, den Young-/elastischen Modul, bei dem die lineare Dehnung unter Spannung untersucht wird, und den Kompressionsmodul, bei dem eine Volumenkompression durch Erhöhung des Drucks erreicht wird. Solche relativ einfachen Experimente können auf ein weites Spektrum an Materialien und Proben angewendet werden. Es gibt jedoch auch Grenzen, da man ein bestimmtes Mindestvolumen seiner Probe braucht, um die Experimente durchführen zu können. Dies ist vor allem ein Problem bei biologischen Proben, wie Zellen/Aktin-Netzwerken oder Membranen, deren Untersuchung immer mehr an Bedeutung gewinnt, um die Vorgänge im menschlichen Körper noch besser verstehen zu können [3–5]; oder bei Proben, die sehr schwierig oder langwierig in genügendem Maße herzustellen sind. Für solche Fälle ist die (Weiter-)Entwicklung der Mikrorheologie ein wichtiger Punkt.

Der Hintergrund der Mikrorheologie ist, dass aus der Bewegung von suspendierten mikro- oder sogar nanoskopischen Partikeln, Erkenntnisse über die rheologischen Eigenschaften des untersuchten Materials gefunden werden können (Abb. 1.1). Solche Beobachtungen konnte schon Robert Brown 1827 tätigen, indem er mit einem Mikroskop die scheinbar zufällige Bewegung von Pollen in einem Wassertropfen untersuchte [6]. Die theoretische Beschreibung dieser nach ihm benannten Brownschen Bewegung gelang dann Albert Einstein in seiner berühmten Arbeit: „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“ im Jahr 1905 [7]. Ein Jahr später veröffentlichte Marian Smoluchowski seine Herleitung der Theorie, die etwas anders aufgebaut ist, jedoch zu demselben Ergebnis gelangt wie die von Einstein [8]. Es dauerte bis

Mitte der 90er Jahre bis Thomas Mason eine erste Arbeit zur Mikrorheologie veröffentlichte, in der er beschreibt, wie man aus der Bewegung von suspendierten Mikropartikeln an den komplexen Schermodul des Mediums kommt [9]. Seither wurde diese Methode der rheologischen Untersuchung auf zahlreiche Materialien angewandt (kolloidale Suspensionen [10–12], anorganische Polymere [9, 13, 14], F-Aktin [15–18], DNA [13, 19], wurmförmige Mizellen [20–22], lebende Zellen [23, 24]) und die theoretische Beschreibung verbessert bzw. erweitert [25–28]. Als Ergänzung zu den Untersuchungen der thermischen Bewegung der Probenpartikel (passive Mikrorheologie), wird die aktive Mikrorheologie, bei der die Teilchen zu bestimmten Bewegungen gezwungen werden, zunehmend interessanter [29–34]. Die Ergänzung besteht dabei darin, dass nicht mehr nur das lineare Antwortverhalten des Materials untersucht wird, sondern man auch in den nichtlinearen Bereich vordringen kann, der bei der Beschreibung von aktiven Prozessen eine Rolle spielt [20, 35, 36]. Ein weiterer Vorteil der Mikrorheologie ist, dass man Heterogenitäten in der Probe aufspüren und charakterisieren kann [37–39].

Beliebte Proben, nicht nur zur Untersuchung ihrer rheologischen Eigenschaften, sind Polymere in ihren verschiedenen natürlichen und industriell hergestellten Formen. Dies ist nicht verwunderlich, da Polymere praktisch überall auftauchen und verwendet werden. Im menschlichen Körper z.B. bilden sie das F-Aktin-Netzwerk, welches die Stabilität der Zellen ermöglicht, oder die DNA, die alle genetischen Informationen trägt. Im Alltag begegnet man Polymeren in der Nahrung (Proteine, Stärke), in Plasteverpackungen und Reifen, um nur einige Beispiele zu nennen. Sie können dabei ganz unterschiedliche Formen annehmen (linear, verzweigt, sternförmig, bürstenartig) und auch verschiedene elektrische und magnetische Eigenschaften haben. Eine weitere besondere Eigenschaft von Polymeren ist, dass sie einen Glasübergang zeigen; d.h. ab einer bestimmten Temperatur sinkt die Dynamik der Polymere stark, sodass sie wie Feststoffe erscheinen, aber ihre amorphe Struktur behalten. Es gibt jedoch auch semikristalline Polymere, bei denen sich Abschnitte der Polymerketten parallel anlagern und kristalline Strukturen bilden, die durch amorphe Bereiche verbunden sind [40, 41].

Mit der immer weiteren Verbesserung von Computerstrukturen und -leistungen, entstand ab Ende der 60er Jahre das physikalische Teilgebiet der Computersimulation [42–47], bei dem Materialien mehr oder weniger der Natur entsprechend modelliert und die Dynamik aus Bewegungsgleichungen berechnet wird. Es gibt ein breites Spektrum an Simulationen, z.B. Monte-Carlo(MC)-Simulationen, bei denen es sehr verschiedene Ansätze (Metropolis-MC, sequentielle MC, Quanten-MC, stochastische Approximations-MC) gibt [47–50], und Molekulardynamik(MD)-Simulation, bei denen es auch Variationen, wie Brownsche-Dynamik-Simulationen oder Dissipative-Partikel-Dynamik, gibt [51–53]. Auch die Modelle variieren von chemisch-realistischen Modellen, bei denen alle Atome simuliert werden, bis zu stark vergrößerten Modellen, bei denen mehrere Atome zu effektiven Teilchen zusammengefasst werden. Je gröber das Modell ist, desto längere Simulationen sind in der gleichen realen Zeit möglich, dafür fehlen die chemischen Details und die exakte Vergleichbarkeit zum Experiment. Andererseits kann man bei einem vergrößerten Modell trotzdem gute qualitative Aussagen treffen, die in vielen Fällen durch Skalentransformationen auch quantitative Aussagen zulassen [54]. Die heutigen Möglichkeiten reichen jedoch bei weitem noch nicht aus, um experimentelle Zeitskalen simulieren zu können, dafür hat man aber die Freiheit Parameter wie Druck, Temperatur und Wechselwirkungen beliebig zu verändern und man kann jedes einzelne simulierte Teilchen verfolgen und hat somit eine bessere zeitliche und räumliche

Auflösung als im Experiment.

Diese Arbeit hat das Ziel, den mikrorheologischen Ansatz für ein einfaches Polymermodell aus kurzen nicht-verschlaufte Ketten ohne chemische Details zu überprüfen, indem passive und aktive Mikrorheologie-Experimente unter verschiedenen Bedingungen molekulardynamisch simuliert und verglichen werden. Ein Teil der Ergebnisse wurde zur Veröffentlichung in zwei Publikationen submittiert [55, 56].

1.2 Aufbau der Arbeit

Im zweiten Kapitel wird das verwendete Modell beschrieben und die Art der Simulationen und verwendeten Programmpakete erläutert. Kapitel drei befasst sich mit den Grundlagen der Mikro- und Makrorheologie. In Kapitel vier wird die Berechnung des komplexen Moduls aus Drucktensorberechnungen erläutert, welcher als Referenz für die Ergebnisse der passiven Mikrorheologie dienen soll. In dem Zusammenhang wird der Einfluss eines suspendierten Nanoteilchens diskutiert. Danach folgt in Kapitel fünf die Untersuchung der passiven Einzelpartikel-Mikrorheologie. Dazu wird zuerst der mathematisch-physikalische Hintergrund der Mikrorheologie erklärt und dann der Einfluss verschiedener Simulationsparameter auf die Ergebnisse dargestellt. Ein Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss üblicherweise vernachlässigter hydrodynamischer Wechselwirkungen, welche in bestimmten Fällen aber nicht vernachlässigbar sind. In Kapitel 6 wird der Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse bei Annäherung an den Glasübergang ausführlich betrachtet. Im siebenten Kapitel wird die passive 2-Partikel-Mikrorheologie diskutiert, bei der korrelierte Bewegungen von zwei Nanoteilchen Aufschluss über die rheologischen Eigenschaften des Materials geben. Im achten Kapitel geht es um die aktive Mikrorheologie, die an zwei verschiedenen Beispielen untersucht wird. Das erste ist die erzwungene Schwingung eines Nanoteilchens in der Polymerschmelze und das zweite ist die gedämpfte Schwingung eines 2-Partikel-Oszillators. Das neunte Kapitel beinhaltet die Zusammenfassung der Arbeit und einen Ausblick mit offenen gebliebenen bzw. während der Bearbeitung aufgetauchten Fragen, die zur Anregung zukünftiger Arbeiten dienen können.

2 Modell und Simulationen

Molekulardynamik-Simulationen beruhen auf dem Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen mit Hilfe numerischer Algorithmen. In diese Algorithmen fließen die Positionen und Geschwindigkeiten aller zu simulierenden Teilchen und die Kräfte, die zwischen diesen bzw. auf diese wirken, ein. Diese konservativen Kräfte ergeben sich aus bestimmten Potentialen, die das jeweilige Modell beschreiben. Die Potentiale für das untersuchte Modell werden im ersten Abschnitt beschrieben. Die Beschreibung der Simulationsbox folgt im zweiten Abschnitt. Danach wird die Vorgehensweise einer Molekulardynamik-Simulation erläutert und das verwendete Programmpaket zum Ausführen solcher Simulationen vorgestellt

2.1 Verwendete Potentiale

Das Polymermodell, welches in dieser Arbeit untersucht wird, ist ein einfaches Kugel-Feder-Modell, wie es von Kremer und Grest eingeführt [57] und von Bennemann abgeändert wurde [58]. Alle Monomere wechselwirken untereinander über ein Lennard-Jones-Potential, das bei einem bestimmten Abstand r_c abgeschnitten und mittels einer Verschiebungsfunktion U_{sh} über den gesamten Bereich geglättet wird, sodass keine Diskontinuität im Potential und dessen erster und zweiter Ableitung auftritt (siehe Anhang A):

$$U_{mm}^{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{mm} \left[\left(\frac{\sigma_{mm}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{mm}}{r} \right)^6 \right] + U_{sh}(r), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c. \end{cases} \quad (2.1)$$

Dieses Potential legt die Längen- und Energieskalen fest, indem sowohl die Monomermasse m als auch die Wechselwirkungsparameter σ_{mm} und ϵ_{mm} gleich Eins gesetzt werden. Die Zeitskala ergibt sich daraus zu $\tau = \sqrt{m\sigma_{mm}^2/\epsilon_{mm}} = 1$. Die reduzierte Temperatur ist $k_B T$. Alle numerischen Größen werden in reduzierten Einheiten angegeben. Die benachbarten Monomere einer Kette spüren zusätzlich ein FENE(*finite extensible nonlinear elastic*)-Potential:

$$U_F(r) = -\frac{k}{2} R_F^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_F} \right)^2 \right]. \quad (2.2)$$

Durch die gewählten Parameter, $k = 30$ und $R_F = 1.5$, ergibt sich das Minimum des Bindungspotentials (Lennard-Jones plus FENE) bei etwa $r_b = 0.97$. Somit wird ein unphysikalisches Durchkreuzen von zwei Polymerketten verhindert.

Die Essenz der Mikrorheologie ist das Einbringen von mikro- oder nanoskopischen Partikeln in das zu untersuchende Medium. In den Simulationen dieser Arbeit werden diese Nanopartikel durch abgeänderte Lennard-Jones-Potentiale beschrieben, die eine zusätzliche

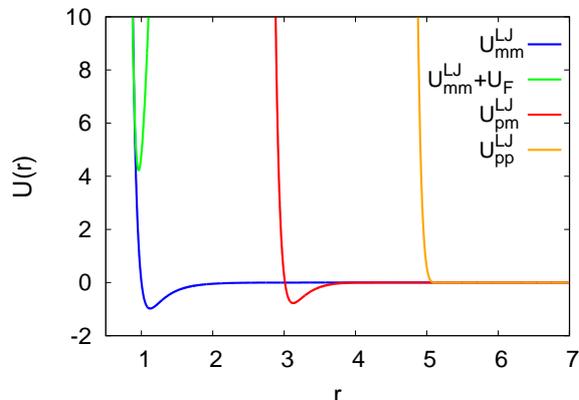


Abb. 2.1: Verwendete Potentiale: blau: Monomer-Monomer-Wechselwirkung, grün: Bindungspotential (um 15 Einheiten nach unten verschoben), rot: Partikel-Monomer-Wechselwirkung bei $R_0 = 2$, orange: Partikel-Partikel-Wechselwirkung bei $R_0 = 2$.

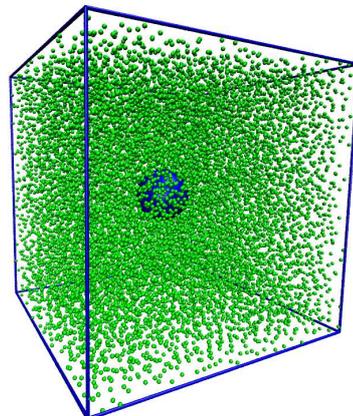


Abb. 2.2: Momentaufnahme der Simulationsbox mit 15720 Monomeren (grün) und einem Nanopartikel der Größe $R_0 = 2$ (blau).

Verschiebung $L_{\alpha\beta}$ durch den harten Kugelradius R_0 enthalten:

$$U_{\alpha\beta}^{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r - L_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r - L_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] + U_{sh}(r), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2.3)$$

Die Verschiebung beträgt R_0 bei der Partikel-Monomer-Wechselwirkung ($\alpha\beta = pm$) und $2R_0$ bei der Partikel-Partikel-Wechselwirkung ($\alpha\beta = pp$). Der Cutoff-Radius r_c wird bei Simulationen der reinen Schmelze auf $2 \cdot 2^{1/6}$, bei Simulationen mit einem Nanopartikel auf $R_0 + 2 \cdot 2^{1/6}$ und bei Simulationen mit zwei Nanopartikeln auf $2R_0 + 2^{1/6}$ gesetzt. Damit hat man bei der Monomer-Monomer- und der Partikel-Monomer-Wechselwirkung sowohl einen repulsiven als auch einen attraktiven Anteil und bei der Partikel-Partikel-Wechselwirkung nur den repulsiven Anteil (Weeks-Chandler-Andersen(WCA)-Potential). Beim ursprünglichen Kremer-Grest-Modell [57] ist auch die Monomer-Monomer-Wechselwirkung rein repulsiv. Dies führt jedoch zu einem athermischen Verhalten bei Annäherung an den Glasübergang, sodass die Wahl des Cutoff-Radius der in [58] entspricht. Abbildung 2.1 zeigt die Monomer-Monomer-Wechselwirkung (blau), das Bindungspotential (grün), die Nanopartikel-Monomer-Wechselwirkung für einen Partikel der Größe $R_0 = 2$ (rot) und die Partikel-Partikel-Wechselwirkung für zwei Partikel der Größe $R_0 = 2$ (orange).

2.2 Aufbau der Simulationsbox

Für alle Simulationen wird eine kubische Box mit periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen verwendet. Die Ausdehnung der Box variiert für Systeme mit unter-

schiedlich großen Nanopartikeln leicht durch die Verwendung eines NpT -Algorithmus mit $p = 1$, wodurch auch die Monomerdichte nicht konstant ist. Es befinden sich zwischen 15500 und 16000 Monomere in Ketten der Länge $N = 10$ oder $N = 20$ in den hauptsächlich untersuchten Systemen (zum Vergleich der Ergebnisse mit größeren oder kleineren Simulationsvolumina wurde diese Anzahl entsprechend vergrößert oder verkleinert). Die lineare Ausdehnung der Box nimmt Werte zwischen 26.0 und 27.1 an und die Monomerdichte liegt dementsprechend zwischen 0.89 und 0.80. Mit abnehmender Temperatur steigt diese jedoch bis auf 1.05 an. Eine Momentaufnahme der Simulationsbox mit einem Nanopartikel der Größe $R_0 = 2$ ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

2.3 Molekulardynamik-Simulationen

2.3.1 Integration der Bewegungsgleichungen

Die Bewegungsgleichung für jedes simulierte Teilchen i im System lautet:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) , \quad (2.4)$$

dabei ist m_i seine Masse, $\mathbf{r}_i(t)$ seine Position und $\mathbf{F}_i(t)$ die auf es wirkende Gesamtkraft. Diese Kraft ist in dem untersuchten Fall die Summe aller Lennard-Jones- und FENE-Kräfte. Da diese konservativ sind, hängen sie mit den im vorigen Abschnitt eingeführten Potentialen über den Gradienten zusammen:

$$\mathbf{F}_i(t) = -\nabla U_i(\{|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|\}) = -\nabla U_i(\{r_{ij}\}) , \quad (2.5)$$

wobei $U_i(\{r_{ij}\})$ die Summe aller Wechselwirkungspotentiale der Teilchen in den Abständen r_{ij} ist.

Da es nicht möglich ist, die gekoppelten Gleichungen (2.4) analytisch zu lösen, diskretisiert man diese, um eine Näherungslösung zu erhalten. Dazu verwendet man Taylorreihenentwicklungen zu verschiedenen diskreten Zeiten. Im einfachsten Fall entwickelt man die Position zum Zeitpunkt $t + \Delta t$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2} + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^3}{6} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) . \end{aligned} \quad (2.6)$$

Um die Position zur Zeit $t + \Delta t$ zu bestimmen, kann man also die Position, Geschwindigkeit und Kraft zur Zeit t verwenden und erhält einen Algorithmus von der Ordnung Δt^3 . Für die Geschwindigkeit zur Zeit $t + \Delta t$ gilt:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) , \quad (2.7)$$

was von der Ordnung Δt^2 ist. Die Kraft zur Zeit $t + \Delta t$ ergibt sich dann aus den Positionen aller Teilchen zu dieser Zeit. Bei einem solchen Algorithmus akkumulieren sich die Fehler sehr schnell, sodass er nicht für Molekulardynamik-Simulationen, bei denen sehr viele

Integrationssschritte ausgeführt werden, geeignet ist. Eine Verbesserung bietet das Leap-Frog-Verfahren, bei dem die Geschwindigkeiten an Zeiten zwischen denen der Positionen ausgewertet werden:

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) - \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) . \quad (2.9)$$

Aus (2.8) ergibt sich:

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) - \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) , \quad (2.10)$$

was in (2.6) eingesetzt zu

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.11)$$

führt, sodass der Kraftterm sich weghebt. Diese Diskretisierung ist auch von der Ordnung Δt^3 , aber durch das Fehlen der Kraft, akkumulieren sich die Fehler deutlich langsamer. Aus der Differenz von (2.8) und (2.9) ergibt sich für die Geschwindigkeit zur Zeit $t + \frac{1}{2}\Delta t$:

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) , \quad (2.12)$$

was von der Ordnung Δt^3 und somit genauer als die einfache Diskretisierung (2.7) ist. Die Bezeichnung „Leap-Frog“ stammt aus der Analogie zu zwei Bockspringern, die mit der Hilfe des anderen zur nächsten Position kommen, indem sie diesen überspringen. Um die Geschwindigkeit zur gleichen Zeit wie die Positionen zu bekommen, addiert man die Gleichungen (2.8) und (2.9):

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t)}{2} + \mathcal{O}(\Delta t^2) , \quad (2.13)$$

was im Vergleich zu den Zwischenschritten jedoch nur von der Ordnung Δt^2 ist.

Dieselben Trajektorien mit weniger Speicheraufwand bietet der Velocity-Verlet-Algorithmus, bei dem für die Aktualisierung der Positionen auch (2.11) mit (2.8) benutzt wird. Die Geschwindigkeit zur Zeit $t + \Delta t$ ergibt sich aus der Addition von (2.7) mit

$$\mathbf{v}_i((t + \Delta t) - \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \Delta t) - \frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i(t + \Delta t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.14)$$

zu

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}(\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t))\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t + \Delta t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Der Vorteil gegenüber (2.13) ist, dass zur Berechnung der Geschwindigkeit zur Zeit $t + \Delta t$ nicht die Geschwindigkeiten zu zwei sondern nur zu einer anderen Zeit gespeichert werden müssen und so direkt überschrieben werden können.

In den meisten Fällen arbeitet man nur mit den Positionen der Teilchen, sodass der Leap-Frog-Algorithmus ausreichend ist.

2.3.2 Thermostat und Barostat

Thermostat

Mit den im vorigen Abschnitt eingeführten Integrationsalgorithmen lassen sich Simulationen bei konstanter Energie durchführen¹. In den meisten Studien möchte man jedoch bei konstanter Temperatur und/oder konstantem Druck arbeiten. Dies wird durch Thermo- und Barostate realisiert, die in die Bewegungsgleichung integriert werden. Ein häufig verwendetes Thermostat ist das Nosé-Hoover-Thermostat [59, 60]. Hierbei wird die Abweichung der Temperatur von der Referenztemperatur genutzt, um einen weiteren Freiheitsgrad ζ in die Bewegungsgleichung einzuführen:

$$Q\dot{\zeta}(t) = (T(t) - T_{ref}) \quad (2.16)$$

$$m_i\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - \zeta(t)m_i\dot{\mathbf{r}}_i(t), \quad (2.17)$$

dabei kann Q als die Masse bzw. das Gewicht des Wärmereservoirs angesehen werden. Das Prinzip ist also ein zusätzlicher Reibungsterm, der positiv ist, wenn die aktuelle Temperatur $T(t)$ höher als die Referenztemperatur T_{ref} ist, und negativ im anderen Fall, sodass die Teilchen im ersten Fall Energie abgeben und im zweiten gewinnen und in der Folge die Temperatur um die Referenztemperatur schwingt. Im Gleichgewicht besteht zwischen der „Masse“ Q und der Periode dieser Schwingungen τ_T folgender Zusammenhang [61]:

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_{ref}}{4\pi^2}. \quad (2.18)$$

Der Einfluss des Nosé-Hoover-Thermostats ist dabei für alle Teilchen mit derselben Referenztemperatur gleich. Ein anderer möglicher Ansatz zur Temperaturkontrolle ist, jedes Wechselwirkungspaar einzeln zu beeinflussen. Ein Beispiel dafür ist das DPD (*Dissipative Particle Dynamics*)-Thermostat, bei welchem die Bewegungsgleichung durch einen Reibungs- und einen Zufallsterm ergänzt wird [51]:

$$m_i\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) + \sum_{j \neq i} (\gamma w^2(r_{ij}(t)) (\hat{\mathbf{r}}_{ij}(t) \cdot \mathbf{v}_{ij}(t)) + \sigma w(r_{ij}(t)) \alpha \Delta t^{-1/2}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}(t), \quad (2.19)$$

¹Solange Δt genügend klein ist.

mit den Definitionen:

$$w(r) = 1 - \frac{r}{r_c} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (2.21)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| \quad (2.22)$$

$$\hat{\mathbf{r}}_{ij}(t) = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j \quad (2.24)$$

$$\sigma = \sqrt{2k_B T \gamma} . \quad (2.25)$$

Dabei ist α eine Gauß-verteilte Zufallsvariable mit Mittelwert Null und Varianz Eins und r_c ist der Cutoff-Radius der verwendeten Potentiale. Durch die Anpassung der relativen Geschwindigkeiten zwischen Teilchenpaaren besteht Galilei-Invarianz und hydrodynamische Wechselwirkungen bleiben somit erhalten.

Weitere Möglichkeiten zur Temperaturkopplung sind das Berendsen-Thermostat [62], das Geschwindigkeits-Reskalierungs-Thermostat [63], das Langevin-Thermostat [64] und das Andersen-Thermostat [65]. Die ersten beiden wirken wie das Nosé-Hoover-Thermostat auf alle Teilchen gleichermaßen, führen aber zu einer exponentiellen anstelle einer oszillierenden Anpassung an die Referenztemperatur. Ein stochastischer Term im Reskalierungs-Thermostat ergibt bei diesem ein kanonisches Ensemble, was beim Berendsen-Thermostat nicht der Fall ist. Das Langevin-Thermostat ist ähnlich dem DPD-Thermostat nur mit anderen Formen des Reibungs- und Zufallsterms [66]. Beim Andersen-Thermostat werden die Geschwindigkeiten ausgewählter Teilchen gemäß der Maxwell-Verteilung bei der Referenztemperatur gewählt. Bis auf das Berendsen-Thermostat erfüllen alle genannten Thermostate die Bedingung, ein kanonisches Ensemble zu erzeugen.

Barostat

Um einen konstanten Druck zu haben, verwendet man Barostate wie z.B. das Parrinello-Rahman-Barostat [67, 68]. Dieses funktioniert ähnlich dem Nosé-Hoover-Thermostat, nur dass anstelle der Geschwindigkeit die Größe der Simulationsbox angepasst wird [61]:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - \mathbf{M}(t) m_i \dot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (2.26)$$

$$\mathbf{M}(t) = \mathbf{b}(t)^{-1} \left[\mathbf{b}(t) \frac{d\mathbf{b}'(t)}{dt} + \frac{d\mathbf{b}(t)}{dt} \mathbf{b}'(t) \right] \mathbf{b}'(t)^{-1} \quad (2.27)$$

$$\ddot{\mathbf{b}}_i(t) = V(t) \mathbf{W}^{-1} \mathbf{b}'(t)^{-1} (\mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_{ref}) , \quad (2.28)$$

dabei sind \mathbf{M} , \mathbf{b} , \mathbf{b}' , \mathbf{W} , \mathbf{P} und \mathbf{P}_{ref} Matrizen. V ist das Volumen der Simulationsbox, \mathbf{W} gibt die Stärke der Druckkopplung an, \mathbf{b} ist die Matrixdarstellung der Boxvektoren und \mathbf{P} und \mathbf{P}_{ref} sind Druck und Referenzdruck. Weitere Barostate sind das Berendsen-Barostat [69], das Andersen-Barostat [65] und das Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein(MTTK)-Barostat [70].

Obwohl die Druckkopplung nur für die Equilibrierung verwendet wird, ist es wichtig, dass das richtige NpT -Ensemble erzeugt wird, was das Berendsen-Barostat nicht bietet. Im Gegensatz zum MTTK-Barostat, das nur mit dem Nosé-Hoover-Thermostat kombiniert werden kann, kann das zuerst beschriebene Parrinello-Rahman-Barostat mit jedem der vorher erläuterten

Thermostate verwendet werden, während der Rechenaufwand im Vergleich zum MTTK-Barostat gering bleibt. Das Parrinello-Rahman-Barostat ist eine Erweiterung des Andersen-Barostates auf beliebige Formen der Simulationsbox, sodass das Andersen-Barostat nicht als extra Version in dem verwendeten Programmpaket implementiert ist und der Druck mit Hilfe des Parrinello-Rahman-Barostates eingestellt bzw. konstant gehalten wird.

2.3.3 Molekulardynamik-Simulationen mit GROMACS

Zur Ausführung der Molekulardynamik-Simulationen stehen verschiedene frei zugängliche Programmpakete zur Verfügung. In dieser Arbeit wird hauptsächlich das in Groningen entwickelte GROMACS (*GR*Oningen *MA*ssive *C*hemical *S*imulations) in der Version 4.5.4 verwendet [71]. Die verwendeten Potentiale, die in Abschnitt 2.1 beschrieben wurden, werden als Datenfiles an GROMACS übergeben, wobei die Wechselwirkungsstärke mit Hilfe einer Parameterliste variiert wird. Für jede Nanopartikel-Größe und jeden Cutoff-Radius gibt es ein extra Potential-File. Da GROMACS nur mit einem Cutoff-Radius arbeiten kann, wird jeweils der größte vorkommende Cutoff-Radius verwendet. Dies ist ein Nachteil der verwendeten Version, da dadurch die Rechenzeit bei großen Partikeln, im Gegensatz zur Möglichkeit verschiedene Cutoff-Radien zu verwenden, unnötig groß wird. Zum Integrieren der Bewegungsgleichungen wird im Falle von *NVT*-Simulationen, welche den Hauptanteil ausmachen, ein einfacher Leap-Frog-Algorithmus verwendet. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Nosé-Hoover-Thermostates konstant gehalten. Im Falle von *NVE*-Simulationen wird ein Velocity-Verlet-Algorithmus verwendet, der die Energie besser erhält als der Leap-Frog-Algorithmus. Für die Equilibrierung im *NpT*-Ensemble wird ein Parrinello-Rahman-Barostat genutzt. Der Integrationszeitschritt beträgt bei allen Simulationen $\delta t = 0.0035$.

3 Makro- und Mikrorheologie

Rheologie ist die Lehre der Fließeigenschaften von Materie. Der Begriff und der physikalische Zweig wurden im Jahr 1929 durch die Gründung der „Society of Rheology“ u.a. durch Bingham und Reiner eingeführt [72]. Im Vordergrund steht das Verhalten der Materie bei äußerer Verformung, wobei diese Verformung meistens auf einer Scherung beruht, aber auch Dehnungen und Kompressionen enthalten kann. Wichtige Messgrößen sind Viskosität (Zähflüssigkeit), Strukturviskosität (Abnahme der Viskosität bei zunehmender Scherbeanspruchung), Thixotropie (zeitabhängige Abnahme der Viskosität bei konstanter Scherbeanspruchung), Rheopexie (zeitabhängige Zunahme der Viskosität bei konstanter Scherbeanspruchung) und Dilatanz (Zunahme der Viskosität bei zunehmender Scherbeanspruchung). Die Rheologie geht damit über das Studieren der linearen viskoelastischen Eigenschaften hinaus und beinhaltet auch die Beschreibung nichtlinearer Effekte. Die Erkenntnisse der Rheologie sind für verschiedene Anwendungsgebiete wichtig. Am häufigsten werden sie wegen des breiten Spektrums an Anwendungen in der Kunststoffverarbeitung verwendet. Aber auch die Drucktechnik z.B. profitiert von rheologischen Studien und nichtzuletzt ist die Anwendung in der Medizin, v.a. der Blut- bzw. Hämorrheologie, und der damit verbundenen Medikamentenentwicklung ausgesprochen wichtig.

3.1 Viskoelastizität

Die wenigsten Flüssigkeiten zeigen ein rein viskoses Fließverhalten, was u.a. bedeutet, dass sie eine feste Viskosität haben, die nicht von der betrachteten Zeitskala abhängt. Beispiele dafür sind Wasser mit einer dynamischen Viskosität von $\eta = 1\text{mPas}$ oder Glycerin mit $\eta = 1500\text{mPas}$. Häufiger treten viskoelastische Fluide auf, deren Fließeigenschaften frequenzabhängig sind. Typischerweise sind diese auf sehr kurzen Zeitskalen elastisch und auf sehr langen Zeitskalen viskos (Ein verbreitetes Experiment ist das Laufen auf bzw. Einsinken in eine Maisstärke-Wasser-Mischung). Aber auch andere Verhalten fallen unter diese Kategorie. Das Untersuchen dieser frequenzabhängigen Eigenschaften solcher Medien fällt unter den allgemeinen Begriff der Rheologie. Denkbar sind dafür alle Experimente, die die Reaktion der zu untersuchenden Probe auf eine frequenzabhängige mechanische Anregung oder das Verhalten der Probe über einen längeren Zeitraum messen.

3.2 Makrorheologie

In der makroskopischen Rheologie untersucht man im Allgemeinen das Verhältnis von Spannung und Dehnung oder Scherung. Viskoelastische Materialien reagieren auf eine äußere Kraft mit einer nicht-instantanen Formänderung, d.h. die Dehnung oder Scherung erfolgt über einen langen Zeitraum solange die Kraft wirkt (Kriech-Experimente, Abb. 3.1). Andererseits kann man diese Materialien auch (mehr oder weniger) instantan verformen und beob-

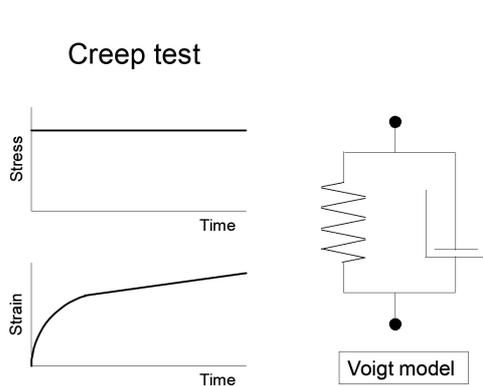


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines Kriech-Experiments. Es wird eine konstante Spannung angelegt und die Verformung des Materials gemessen. Das Verhalten kann mit einem Voigt-Modell beschrieben werden, wobei der elastische Anteil durch eine Feder und der viskose Anteil durch einen Dämpfer dargestellt wird und beide parallel geschaltet sind. Aus [73].

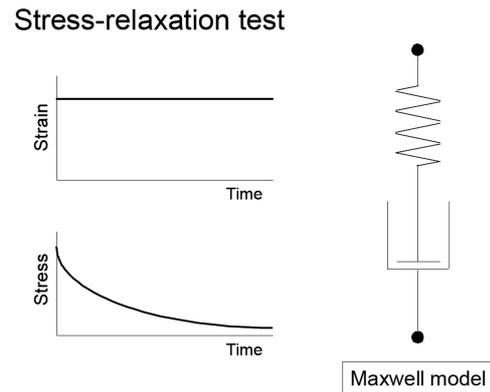


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines Relaxations-Experiments. Es wird eine konstante Verformung eingestellt und die Relaxation der Spannung im Material gemessen. Das Verhalten kann mit einem Maxwell-Modell beschrieben werden, wobei der elastische Anteil durch eine Feder und der viskose Anteil durch einen Dämpfer dargestellt wird und beide in Reihe geschaltet sind. Aus [73].

achten, wie die induzierte Spannung im Verlauf der Zeit abnimmt (Relaxations-Experimente, Abb. 3.2). Das viskoelastische Verhalten lässt sich mittels einfacher mechanischer Modelle nachvollziehen, bei denen der elastische Anteil des Materials durch Federn und der viskose Anteil durch Dämpfer dargestellt wird. Diese beiden Teile können beliebig kompliziert über Reihen- und Parallelschaltungen verbunden werden, um verschiedene Systeme zu modellieren. Die beiden einfachsten Modelle sind das Voigt-Modell (Abb. 3.1) und das Maxwell-Modell (Abb. 3.2). Die Spannung in einem Federelement ist dabei proportional zur Verformung $\sigma_F(t) = E\epsilon_F(t)$, wobei die Konstante E je nach Art der Verformung der Elastizitätsmodul, der Kompressionsmodul oder der Schubmodul ist. In einem Dämpfungselement hängt die Spannung mit der Zeitableitung der Verformung zusammen: $\sigma_D(t) = \eta\dot{\epsilon}_D(t)$, wobei die Proportionalitätskonstante η die dynamische Viskosität ist. Beim Voigt-Modell sind die Elemente parallel geschaltet, wodurch die Dehnung bei beiden gleich ist und sich die Spannungen addieren:

$$\sigma(t) = \sigma_F(t) + \sigma_D(t) \quad (3.1)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_F(t) = \epsilon_D(t) . \quad (3.2)$$

Für die Gesamtspannung ergibt sich daraus:

$$\sigma(t) = E\epsilon(t) + \eta\dot{\epsilon}(t) . \quad (3.3)$$

Bei einem Kriech-Experiment wird eine konstante Spannung angelegt, sodass man die Differentialgleichung für die Dehnung leicht lösen kann:

$$\sigma(t) = C \quad (3.4)$$

$$\epsilon(t) = \frac{C}{E} \left(1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) \right) . \quad (3.5)$$

Beim Maxwell-Modell sind die Elemente in Reihe geschaltet, wodurch die Spannung bei beiden gleich ist und sich die Dehnungen addieren:

$$\sigma(t) = \sigma_F(t) = \sigma_D(t) \quad (3.6)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_F(t) + \epsilon_D(t) . \quad (3.7)$$

Für die Gesamtdehnung ergibt sich daraus:

$$\dot{\epsilon}(t) = \frac{\dot{\sigma}(t)}{E} + \frac{\sigma(t)}{\eta} . \quad (3.8)$$

Bei einem Relaxations-Experiment wird eine konstante Dehnung eingestellt, sodass man die Differentialgleichung für die Spannung leicht lösen kann:

$$\dot{\epsilon}(t) = 0 \quad (3.9)$$

$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) . \quad (3.10)$$

Aus den beiden einfachen Experimenten erhält man also den Elastizitätsmodul und die Viskosität. Weitere interessante Größen sind z.B. der Anteil der wiederhergestellten Ausdehnung nachdem die Spannung beim Kriech-Versuch wieder auf Null gesetzt wird oder ab welcher Dehnung das Material bricht. Diese Effekte sind von nichtlinearer Natur und ergänzen daher die Beschreibung durch linear viskoelastische Eigenschaften.

Um die rheologischen Eigenschaften noch genauer zu bestimmen, was bedeutet deren Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit zu studieren, geschieht die Anregung (Spannung oder Verformung) üblicherweise oszillatorisch, was dementsprechend eine oszillierende Reaktion (Verformung oder Spannung) hervorruft. Die Amplituden und Phasenverschiebungen bei der jeweiligen Frequenz lassen sich dann in rheologische Größen umrechnen. Für den Schermodul, welcher im Fokus der vorliegenden Arbeit steht, ergibt sich aus der oszillatorischen Scherung mit Amplitude γ_0 :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3.11)$$

eine um δ phasenverschobene oszillatorische Spannung mit Amplitude σ_0 :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) . \quad (3.12)$$

Das Verhältnis der beiden Größen ergibt den komplexen Schermodul:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (3.13)$$

$$= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) . \quad (3.14)$$

Der Speichermodul $G'(\omega)$, den man für $\delta = 0$ (gleichphasig) erhält, gibt den elastischen Anteil wieder, während der Verlustmodul $G''(\omega)$, den man für $\delta = \pi/2$ (gegenphasig) erhält, den viskosen Anteil darstellt. Einige Beispiele für Rheometer sind das Couette-Rheometer, das Kegel-Platte-Rheometer, das Scheiben-Rheometer, das Kugel-Kugel-Rheometer oder das Rohr-Rheometer [74], von welchen die ersten drei schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt

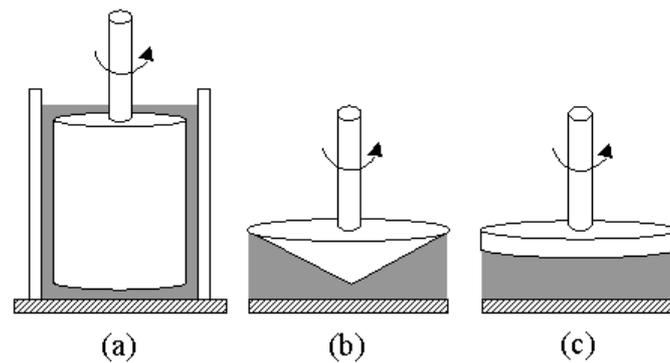


Abb. 3.3: Schematische Darstellung verschiedener Rheometer. a) Couette-Rheometer, b) Kegel-Platte-Rheometer, c) Scheiben-Rheometer. Aus [75].

sind.

3.3 Mikrorheologie

In der Mikrorheologie ist es das Ziel, die rheologischen Eigenschaften des zu untersuchenden Mediums von Bewegungsmustern mikro- oder nanoskopischer Teilchen, welche sich in dem Medium befinden, abzuleiten. Da dazu im Vergleich zur Makrorheologie nur kleine Probenvolumina nötig sind, gewinnt die Mikrorheologie vor allem bei der Untersuchung biologischer Materialien an Bedeutung. Aber auch schwer zu synthetisierende oder kostspielige Proben, die nur in kleinen Mengen verfügbar sind, können so untersucht werden. Außerdem ist es möglich lokale Heterogenitäten aufzuspüren, welche bei der makroskopischen Rheologie „weggemittelt“ werden. Mikrorheologie ist der Überbegriff für alle Methoden, die es erlauben, aus der Bewegung von suspendierten mikro- oder sogar nanoskopischen Probenpartikeln auf die rheologischen Eigenschaften des umgebenden Materials zu schließen. Dabei gibt es verschiedene Spezifizierungen und experimentelle Verfahren, von denen einige im Folgenden erläutert werden sollen.

3.3.1 Passive und aktive Mikrorheologie

Zuerst kann man passive und aktive Mikrorheologie unterscheiden. In der passiven Form wird nur die thermische Bewegung der Nanoteilchen betrachtet; es wirken keine zusätzlichen Kräfte¹. Interessante Größen sind dabei das mittlere Verschiebungsquadrat, der Diffusionskoeffizient oder die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion der suspendierten Teilchen. Diese Größen werden über eine generalisierte Stokes-Einstein-Beziehung mit dem Schermodul der Probe in Verbindung gesetzt. Diese wurde zuerst von Mason und Weitz im Jahr 1995 eingeführt und auf verschiedene Systeme angewandt [10]. Sie konnten zeigen, dass die mikrorheologischen Ergebnisse über einen großen Frequenzbereich mit denen aus makroskopischen Rheologieexperimenten übereinstimmen und läuteten somit eine neue Epoche der passiven Mikrorheologie ein. Die Passivität schränkt den messbaren Frequenz- und Modul-

¹Ausnahme: Die Partikel werden zur besseren Handhabung im Experiment in einer Falle gehalten. Diese übt jedoch nur eine sehr geringe Kraft aus.

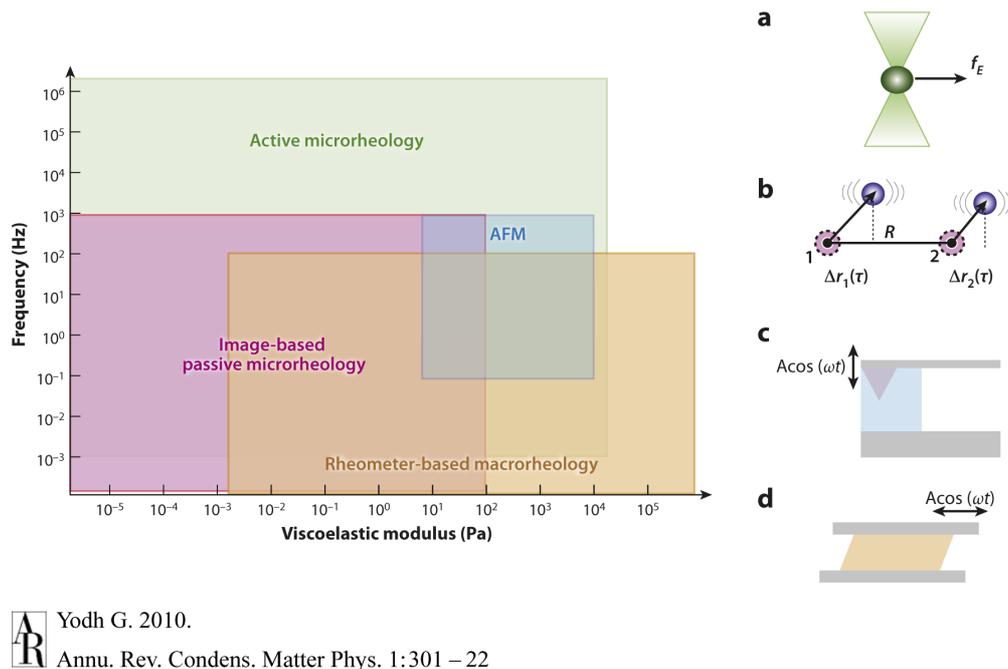


Abb. 3.4: Frequenz- und Modulbereiche verschiedener rheologischer Experimente. a) Aktive Einzel-Partikel-Mikrorheologie, b) passive 2-Partikel-Mikrorheologie, c) Rasterkraftmikroskopie, d) makroskopische Scherrheometrie. Die höchsten Module und damit die festesten Materialien kann man mit der makroskopischen Rheometrie messen. Diese kann auf der anderen Seite nicht bei sehr flüssigen Proben, also kleinen Modulen, verwendet werden, wo nur die Mikrorheologie Ergebnisse liefern kann. Die aktive Mikrorheologie hat den größten Frequenzbereich, da z.B. mit optischen Verfahren nur geringe Trägheitseffekte auftreten. Die Rasterkraftmikroskopie hat den geringsten Anwendungsbereich, ist aber besonders für Oberflächen und dünne Schichten von Bedeutung. Aus [81].

bereich ein, da die thermische Energie nur in flüssigkeitsähnlichen Medien ausreicht, um die Nanoteilchen diffundieren zu lassen und die maximale Frequenz durch die Anwendung einer Fourier-Transformation direkt mit der zeitlichen Auflösung der Messgeräte zusammenhängt. In der aktiven Mikrorheologie regt man die Partikel mit einer externen Kraft gezielt zu bestimmten Bewegungen an. Diese Kraft kann konstant oder oszillierend sein oder auch in Form eines Pulses wirken. Je nach der Stärke dieser Kraft kann man die linearen oder die nichtlinearen Eigenschaften der Probe untersuchen und man erreicht höhere Frequenzen als mit der passiven Mikrorheologie und kann auch höhere Module messen, da die ausgeübte Kraft deutlich höher sein kann als die thermische Kraft und somit Verformungen „festerer“ Materialien möglich sind (siehe Abbildung 3.4). Die Manipulation suspendierter Teilchen reicht weit zurück, wobei zuerst magnetische Teilchen, die leicht durch externe magnetische Felder beeinflusst werden können, herangezogen wurden [76–78]. Besonders im Bereich biologischer und aktiver Materialien findet die aktive Mikrorheologie Anwendung [79, 80].

3.3.2 Einzel- und Multipartikel-Mikrorheologie

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ist die Betrachtung einzelner oder das Zusammenspiel mehrerer Nanopartikel. Wenn man die Bewegungen einzelner Teilchen untersucht, hängt diese natürlich von der direkten Umgebung ab. D.h. man kann mit der Einzelpartikel-Mikrorheologie Heterogenitäten im Material sichtbar machen und untersuchen. Möchte man

die Eigenschaften des Materials als Gesamtes untersuchen, wie es bei der makroskopischen Rheologie der Fall ist, muss man in Betracht ziehen, dass die Anwesenheit der Nanopartikel in der Probe deren Eigenschaften verändern kann. Vor allem die nähere Umgebung, die ja mit der Einzelpartikel-Methode betrachtet wird, kann sich vom eigentlichen Material unterscheiden, was im Besonderen mit der Oberflächenchemie und der daraus resultierenden Wechselwirkung zusammenhängt. Diese Unsicherheit kann man reduzieren, indem man korrelierte Bewegungen mehrerer suspendierter Partikel als Ausgangspunkt für die Berechnungen der rheologischen Eigenschaften nimmt. Die Partikel sollten dazu einen gewissen Abstand zueinander haben, sodass nicht mehr hauptsächlich deren direkte Umgebung sondern das Material zwischen ihnen die untersuchten Bewegungen ausmacht. Die Unterschiede sieht man besonders bei inhomogenen Medien, wie z.B. einer Guar-Lösung [82].

3.3.3 Experimentelle Methoden der Mikrorheologie

Da bei der vorliegenden Arbeit nur Computer-Simulationen und keine realen Experimente durchgeführt werden, sollen an dieser Stelle nur einige experimentelle Methoden angeführt werden. Für detailliertere Beschreibungen sei der Leser auf die genannten Referenzen verwiesen.

Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird die Autokorrelation der zeitabhängigen Intensität des an den suspendierten Partikeln gestreuten Lichts untersucht:

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I(q, t_0 + t)I(q, t_0) \rangle}{\langle I(q, t_0) \rangle^2}, \quad (3.15)$$

wobei über Anfangszeiten t_0 gemittelt wird und q der Betrag des Streuvektors ist. Diese Autokorrelations-Funktion hängt mit der inkohärenten intermediären Streufunktion der Partikel $S(q, t)$ über die Siegert-Relation zusammen [83]:

$$g_2(q, t) = 1 + b \frac{S(q, t)^2}{S(q, 0)^2}. \quad (3.16)$$

Dabei ist b ein Faktor, der mit den Geräteeigenschaften und Geometrien zusammenhängt und nahe bei 1 liegt. Aus der inkohärenten Streufunktion kann man wiederum das mittlere Verschiebungsquadrat der Partikel berechnen (siehe Abschnitt 6.5), welches dann zur Ermittlung der linear-viskoelastischen Eigenschaften der Probe dient.

Eine Erweiterung der dynamischen Lichtstreuung, welche als Einzelstreuexperiment angesehen wird, ist die Diffusive-Wellen-Spektroskopie (DWS, *Diffusing Wave Spectroscopy*), bei der mehrfache Streuprozesse ausgewertet werden. Auch hier kann der Zusammenhang zum mittleren Verschiebungsquadrat hergestellt werden [84]. Der Vorteil der Mehrfachstreuung ist, dass auch sehr kleine Verschiebungen detektiert werden und somit auch sehr kurze Längenskalen untersucht werden können.

Video-Mikroskopie

Eine Möglichkeit, die Bewegung der suspendierten Partikel direkt zu beobachten, bietet die Video-Mikroskopie [85], bei der die Bewegungen unter dem Mikroskop gefilmt werden und mit speziellen Tracking-Programmen die Trajektorien ermittelt werden. Die Orts- und Zeitaufösung hängt dabei direkt von der Auflösung des Mikroskops und der Bildrate und Pixelgröße der Kamera ab. Damit ist auch die Mindestgröße der beobachtbaren Partikel beschränkt, die mehrere 100nm groß sein müssen. Durch die Anwendung holographischer Mikroskopie können sogar dreidimensionale Bewegungen analysiert werden [86].

Optische Tweezer

Die Methode der optischen Tweezer² beruht auf der Verwendung von mikroskopischen dielektrischen Partikeln, die mit Hilfe von Lasern in einer räumlichen Falle gehalten werden können. Diese Falle dient im Prinzip nur dazu, dass man das Teilchen nicht „verliert“. Die ausgeübte Kraft ist jedoch relativ klein, sodass die Bewegung des Partikels nur für lange Zeiten beeinflusst wird. Außerdem kann man die Kraft sehr gut als harmonisch beschreiben, was in der Auswertung zu einem einfachen zusätzlichen Term führt. Die Detektion der Bewegung erfolgt meist durch einen zweiten Laser, kann aber auch mit dem fallenerzeugenden Laser selbst erfolgen. Weiterhin lassen sich neben den passiven auch aktive Mikrorheologie-Experimente durchführen. Hierzu wird entweder der Fallen-Laser bewegt oder es gibt zwei nahegelegene Fallen-Laser, die abwechselnd an- und ausgeschaltet werden. Die Anwendung und Auswertung solcher optischer Experimente ist in [87] beschrieben und die Idealisierung als harmonisches Potential wird an zwei Stellen dieser Arbeit genutzt; bei der 2-Partikel-Mikrorheologie (Abschnitt 7) und bei der erzwungenen Schwingung eines Nanopartikels (Abschnitt 8.1).

Magnetische Tweezer

Das Prinzip der magnetischen Tweezer beruht auf den magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel und wurde in den 90'er Jahren stark vorangetrieben [88–90]. Hierbei reagieren die suspendierten Partikel auf ein externes Magnetfeld. Dieses wird entweder als Puls, oszillierend oder konstant angewandt, wodurch verschiedene Bereiche der rheologischen Untersuchung (Relaxationsverhalten, frequenzabhängiger Modul, Viskosität) angesprochen werden können. Die Detektion der Teilchen erfordert dabei zusätzliche Maßnahmen im Gegensatz zur Verwendung optischer Tweezer. Außerdem macht es damit nur Sinn, die aktive Mikrorheologie zu betrachten. Eine Zusammenfassung der Anwendung magnetischer Mikrorheologie ist in [91] zu finden.

Rasterkraftmikroskopie

Mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM, *Atomic Force Microscopy*) lassen sich die Eigenschaften von Oberflächen oder dünnen Schichten bestimmen. Dazu wird zum Beispiel die Eindringtiefe der Spitze des Cantilevers und die wirkende Kraft in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz gemessen, mit der der Cantilever oder die Probe oszilliert. Über analytische Zusammenhänge, wie das Hertz-Modell, werden daraus die elastischen und viskosen

²Tweezer: Pinzette

Eigenschaften berechnet (siehe z.B. [91, 92]). Die Eigenschaften können so lokal mit einer hohen räumlichen Auflösung gemessen werden, sodass Heterogenitäten deutlich sichtbar werden. Die Methode der Rasterkraftmikroskopie wird häufig zur Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von biologischen Materialien wie Blutplättchen [93], Fibroblasten [94], DNA [95], Lungenepithelzellen [96] und vielen anderen [97] eingesetzt. Auftretende Heterogenitäten können so mit verschiedenen Funktionsbereichen der Zellen in Zusammenhang gebracht werden.

4 Komplexer Modul aus der Drucktensor-Autokorrelationsfunktion

Zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften soll in dieser Arbeit primär der komplexe Modul $G^*(\omega)$ untersucht werden, dessen Realteil $G'(\omega)$ den elastischen Anteil repräsentiert und als Speichermodul bezeichnet wird, und dessen Imaginärteil $G''(\omega)$ den viskosen Anteil darstellt und als Verlustmodul bezeichnet wird. Um die Ergebnisse der Mikrorheologie bewerten zu können müssen diese mit Referenzen verglichen werden. Diese Referenzen sind i.A. Ergebnisse von makroskopischen Rheometrie-Experimenten. Da das untersuchte System ein einfaches Modell einer Polymerschmelze ist, gibt es dazu keine experimentellen Vergleichswerte und man wählt einen anderen Weg zur Bestimmung der Referenzmodule, der auf der Berechnung des Drucktensors basiert.

4.1 Herangehensweise

Die mikroskopische Definition des zeitabhängigen Relaxationsmodules beruht auf der Autokorrelation der nichtdiagonalen Elemente des Drucktensors:

$$G^{st}(t) = \frac{V}{k_B T} \langle \Sigma_{xy}(t) \Sigma_{xy}(0) \rangle . \quad (4.1)$$

Die spitzen Klammern bedeuten eine Mittelung über alle drei unabhängigen Elemente (xy , xz und yz) und die Ausführung eines Ensemblemittels. Die Kennzeichnung st steht dabei für *stress tensor* und dient zur Unterscheidung von einer zweiten Herangehensweise, die im Anschluss erklärt wird. Die Gleichung (4.1) ergibt sich aus dem Vergleich zweier Definitionen für die Nullviskosität eines Fluids. Einmal kann diese wie folgt definiert werden [98]:

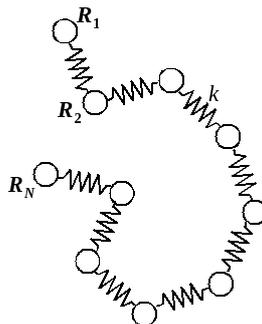
$$\eta = \int_0^\infty G(t) dt, \quad (4.2)$$

und zum anderen lässt sie sich durch die Autokorrelation der nichtdiagonalen Elemente des Drucktensors berechnen [99]:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \Sigma_{xy}(t) \Sigma_{xy}(0) \rangle dt, \quad (4.3)$$

was eine Green-Kubo-Beziehung darstellt, aus der sich direkt (4.1) ergibt. Im Allgemeinen geben Green-Kubo-Gleichungen die Beziehung zwischen einer makroskopischen Transportgröße (Viskosität, Diffusionskonstante, Leitfähigkeit) und der zeitlichen Autokorrelation einer mikroskopischen Größe an (Drucktensor, Geschwindigkeit, Stromstärke). Der Drucktensor besteht aus zwei Teilen: einem Virialterm, der Kräfte und Abstände enthält, und einem ki-

Abb. 4.1: Kugel-Feder-Modell der Rouse-Theorie. Die N Kugeln an den Positionen \mathbf{R}_n sind über Federn der Stärke k verbunden und bewegen sich wie Brownsche Teilchen ohne Masse.



netischen Term, der die Geschwindigkeiten der Teilchen enthält:

$$\Sigma_{\alpha\beta}(t) = -\frac{1}{V} \left(\sum_{i,j} r_{ij}^{\alpha}(t) F_{ij}^{\beta}(t) + \sum_i m_i v_i^{\alpha}(t) v_i^{\beta}(t) \right), \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (4.4)$$

Die Kraftkomponenten hängen über $F_{ij}^{\beta}(t) = -\frac{dU(r_{ij})}{dr} \frac{r_{ij}^{\beta}(t)}{r_{ij}(t)}$ mit den Wechselwirkungspotentialen $U(r_{ij})$ (siehe Abschnitt 2.1) zusammen. Da die Potentiale bei einem Cutoff-Radius abgeschnitten werden, gehen in der ersten Summe auch nur die Paare ein, bei denen der Abstand r_{ij} kleiner ist als der Cutoff-Radius. Bei den Nichtdiagonal-Elementen ($\alpha \neq \beta$), welche von Interesse für die Module sind, kann der kinetische Term vernachlässigt werden, da sich die Beiträge durch die Summe über alle Teilchen in der Box in Simulationen dichter Systeme nahezu wegheben. Der Relaxationsmodul kann somit direkt aus der Simulation berechnet werden, da die Positionen aller Teilchen zu jedem Zeitpunkt bekannt sind.

Für kurze Polymere, unterhalb der Verschlaufungslänge N_e , existiert die Rouse-Theorie, die die Dynamik von Polymeren mittels eines einfachen Kugel-Feder-Modells beschreibt [98, 100].

Rouse-Modell

Eine Polymerkette wird als Aneinanderreihung von N Kugeln mittels $N - 1$ Federn symbolisiert (siehe Abb. 4.1) und die Bewegung der Kugeln wird als Brownsche Bewegung angenommen. Für die inneren Kugeln, $n = 2, \dots, N - 1$, gilt:

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -k(2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + \mathbf{f}_n, \quad (4.5)$$

und für die Endkugeln gilt:

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} = -k(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \mathbf{f}_1 \quad (4.6)$$

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} = -k(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \mathbf{f}_N. \quad (4.7)$$

Dabei sind \mathbf{R}_i die Positionen der Kugeln, k die Federkonstante, die zwischen allen Kugeln gleich ist, ζ die Reibungskonstante und \mathbf{f}_i Zufallskräfte, die Gaußverteilt sind und mit der

Reibungskonstanten über ein Fluktuations-Dissipations-Theorem zusammenhängen:

$$\langle \mathbf{f}_i(t) \rangle = 0 \quad (4.8)$$

$$\langle f_{n,\alpha}(t) f_{m,\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (4.9)$$

In den Gleichungen gibt es keinen Trägheitsterm und die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und anderen Polymerketten gehen nur über den Reibungskoeffizienten bzw. die Zufallskraft ein.

Durch eine Kosinus-Transformation der Kugelpositionen erhält man die sogenannten Rouse-Moden \mathbf{X}_p :

$$\mathbf{X}_p(t) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathbf{R}_n(t) \cos\left(\frac{(n-1/2)p\pi}{N}\right), \quad p = 0, \dots, N-1. \quad (4.10)$$

Diese beschreiben die lokale Bewegung von Teilketten der Länge N/p für $p > 0$ und die Bewegung des Kettenschwerpunktes $\mathbf{R}_G = \mathbf{X}_0$.

Die Korrelationen der Rouse-Moden hängen wiederum mit dem Druckrelaxationsmodul zusammen[98, 101]:

$$G^R(t) = \frac{\rho k_B T}{N} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{\langle X_{px}(t) X_{py}(t) X_{px}(0) X_{py}(0) \rangle}{\langle X_{px}^2 \rangle^2}. \quad (4.11)$$

Die Rouse-Moden alleine können jedoch die Druckrelaxation nicht exakt beschreiben, da Trägheitseffekte und intermolekulare Wechselwirkungen nicht enthalten sind und hohe Frequenzen (Schwingungen der Bindungslängen) nicht richtig dargestellt werden. Andererseits erreicht man mit der direkten Berechnung des Drucktensors nur sehr kurze Zeiten, da das Rauschen schnell zu stark wird (siehe Abb. 4.2 (a)). Somit sind für eine gute Beschreibung des Relaxationsmoduls beide Anteile nötig. Zur Zusammenführung dieser Anteile müsste man ermitteln, zu welchem Zeitpunkt beide übereinstimmen, und bis zu diesem Punkt die direkt berechneten Werte verwenden und danach die aus den Rouse-Moden berechneten Werte. In der Praxis wird ein anderer Ansatz gewählt, bei dem im Kurzzeitbereich beide Anteile überlagert werden:

$$G(t) = G^R(t) + G^{st}(t) \Theta(\tau_{N-1} - t), \quad (4.12)$$

wobei τ_{N-1} die kürzeste Rouse-Relaxationszeit und $\Theta(x)$ die Heavyside-Stufenfunktion ist. Dieses Vorgehen ist offensichtlich analytisch nicht korrekt, aber es entspricht dem Vorschlag von Vladkov und Barrat [101], die ihre Ergebnisse mit Nichtgleichgewichtssimulationen verglichen haben, indem sie die Polymerschmelze einem ebenen Couette-Fluss ausgesetzt haben, wie man es auch in realen Experimenten macht. Die Ergebnisse der Nichtgleichgewichtssimulationen stimmen mit denen der Gleichgewichtssimulationen bei Anwendung des erläuterten Vorgehens überein, sodass dieses zur Berechnung der Referenz für die Mikrorheologie-Ergebnisse genutzt werden kann.

Die frequenzabhängigen Module $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ (mit dem Speicher-Modul $G'(\omega)$)

und dem Verlust-Modul $G''(\omega)$) bekommt man über die Fourier-Transformation des Relaxationsmodules:

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t)e^{-i\omega t} dt . \quad (4.13)$$

Die numerische Integration kann hier vermieden werden, indem man die zeitabhängigen Module mit analytischen Funktionen anpasst, deren Fourier-Transformierte bekannt sind (siehe Anhang B für Erläuterungen zur Handhabung von Fourier-Transformationen). Hierfür werden folgende Fitfunktionen verwendet [101]:

$$G^{st}(t) = Ae^{-t/\tau_A} \cos(\Omega t) + Be^{-t/\tau_B} \quad (4.14)$$

$$G^R(t) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i t} . \quad (4.15)$$

Bei der zweiten Funktion werden nur vier anstelle von $N - 1$ Moden berücksichtigt, um die Anzahl der Fitparameter zu beschränken. Es wurde getestet, dass diese ausreichend sind, um die Relaxationsfunktion über den interessierenden Bereich anzupassen. Die kürzeste Relaxationszeit der Rouse-Moden τ_{N-1} ist groß gegenüber den Relaxationszeiten τ_A und τ_B der Fitfunktion (4.14), sodass die Θ -Funktion in (4.12) ignoriert werden kann. Damit erhält man die Module:

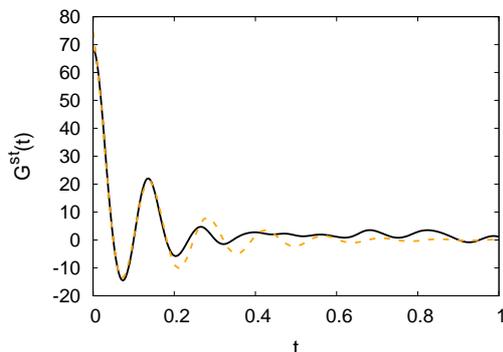
$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \sum_{i=1}^4 \frac{a_i \omega^2}{b_i^2 + \omega^2} \\ &+ \frac{A}{2} \left(\frac{\omega(\omega + \Omega)\tau_1^2}{1 + (\omega + \Omega)^2\tau_1^2} + \frac{\omega(\omega - \Omega)\tau_1^2}{1 + (\omega - \Omega)^2\tau_1^2} \right) + B \frac{\omega^2\tau_2^2}{1 + \omega^2\tau_2^2} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} G''(\omega) &= \sum_{i=1}^4 \frac{a_i b_i \omega}{b_i^2 + \omega^2} \\ &+ \frac{\omega\tau_1 A}{2} \left(\frac{1}{1 + (\omega + \Omega)^2\tau_1^2} + \frac{1}{1 + (\omega - \Omega)^2\tau_1^2} \right) + B \frac{\omega\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2} . \end{aligned} \quad (4.17)$$

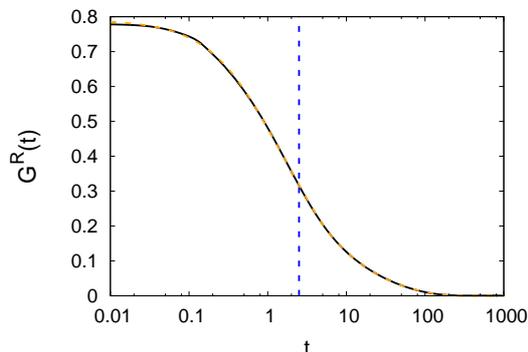
4.2 Verhalten der reinen Schmelze

Die folgenden Ergebnisse gehören zu Simulationen einer Polymerschmelze mit 1600 Ketten der Länge $N = 10$ und Monomerdichte $\rho = 0.89$ bei einer Temperatur von $k_B T = 1.06$. Abbildung 4.2 zeigt die Relaxationsmodule einer reinen Schmelze (ohne Nanopartikel) berechnet mittels direkter Auswertung der Drucktensor-Elemente (a) und mit Hilfe der Rouse-Moden (b). Die schwarzen Linien sind dabei die aus der Simulation gewonnenen Werte und die orangefarbenen die Ergebnisse der Anpassung mit den Funktionen (4.14) und (4.15). Bei dem Ergebnis aus den Rouse-Moden kann die Kurve nahezu perfekt durch die Fitfunktion wiedergegeben werden. Im Gegensatz dazu funktioniert der Fit bei $G^{st}(t)$ nur bis zum

Abb. 4.2: Zeitabhängige Relaxationsmodule.



(a) Relaxationsmodul basierend auf der Berechnung des Drucktensors (Gln. (4.4),(4.1)). Die orangefarbene Kurve ist der Fit zu Gl. (4.14)



(b) Relaxationsmodul basierend auf der Berechnung der Rouse-Moden ((4.10),(4.11)). Die orangefarbene Kurve ist der Fit zu Gl. (4.15). Die gestrichelte vertikale Linie entspricht der kürzesten Rouse-Relaxationszeit, die in diesem Fall $\tau_{N-1} = 2.5$ beträgt.

ersten Maximum perfekt. Eine Verbesserung der Autokorrelationsberechnung durch die Korrelatormethode von Likhtman et al. [102] führte zu einer Verminderung des Rauschens bei längeren Zeiten, aber nicht zu einer Verbesserung des Fits. Da die Funktion bei längeren Zeiten hier mit Hilfe des Rouse-Modells berechnet wird, wird die Likhtman-Methode nicht weiter eingesetzt. Die gestrichelte vertikale Linie in Abb. 4.2 (b) entspricht der kürzesten Rouse-Relaxationszeit, die in diesem Fall $\tau_{N-1} = 2.5$ beträgt. Man sieht, dass $G^{st}(t)$ schon bei $t = 1$ nahe an Null liegt und demnach bei τ_{N-1} vernachlässigt werden kann, sodass wie oben beschrieben die Θ -Funktion bei der Addition der beiden Relaxationsmodule ignoriert werden kann. Der komplexe Modul, berechnet mit den Gleichungen (4.16) und (4.17) aus den Parametern der Fitfunktionen, ist in Abb. 4.3 dargestellt. Dabei wurde für die roten Kurven nur der Rouse-Anteil verwendet (jeweils die erste Zeile in (4.16) und (4.17)) und für die schwarzen der komplette Modul. Der Rouse-Anteil ergibt die typische Form des komplexen Moduls mit den logarithmischen Anstiegen 2 für $G'(\omega)$ und 1 für $G''(\omega)$ bei niedrigen Frequenzen und einem Kreuzungspunkt bei mittleren Frequenzen. Der Speichermodul geht asymptotisch gegen $\rho k_B T$ und der Verlust-Modul nimmt bei hohen Frequenzen wieder ab. Die Auswertung des Rouse-Modells mit Hilfe der Autokorrelation der Rouse-Moden [98]:

$$\frac{\langle X_{p\alpha}(t)X_{p\alpha}(0) \rangle}{\langle X_{p\alpha}^2 \rangle} = e^{-t/\tau_p} \quad (4.18)$$

und Gleichung (4.11) liefert folgende Formeln für den komplexen Modul:

$$G'(\omega) = \frac{\rho k_B T}{N} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{(\omega\tau_p/2)^2}{1 + (\omega\tau_p/2)^2} \quad (4.19)$$

$$G''(\omega) = \frac{\rho k_B T}{N} \sum_{p=1}^{N-1} \frac{\omega\tau_p/2}{1 + (\omega\tau_p/2)^2}, \quad (4.20)$$

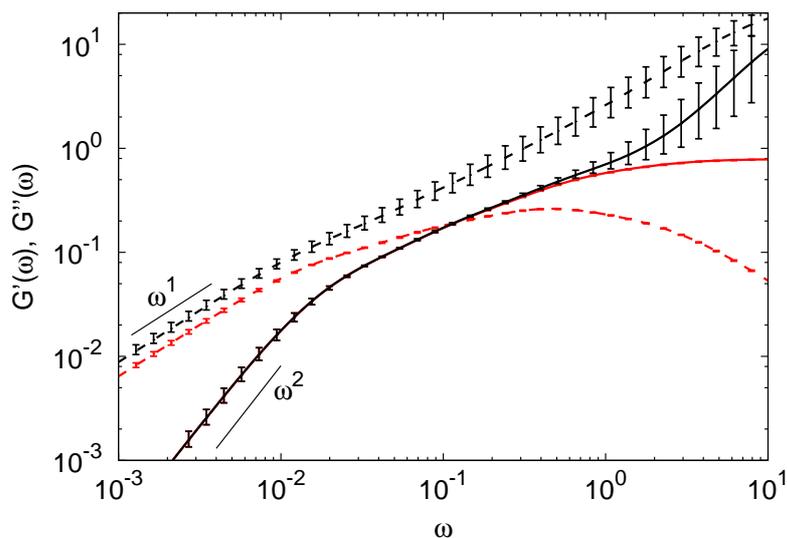


Abb. 4.3: Speicher- und Verlustmodul, $G'(\omega)$ (durchgezogene Linien) und $G''(\omega)$ (gestrichelte Linien), der reinen Schmelze. Den roten Kurven liegt nur der Rouse-Anteil $G^R(t)$ zugrunde und den schwarzen der komplette Modul $G(t)$ mit der Korrektur durch $G^{st}(t)$. Die Fehlerbalken ergeben sich aus zwölf verschiedenen Simulationen und geben die minimalen und maximalen erhaltenen Werte an.

mit der Modenrelaxationszeit $\tau_p = \tau_R/p^2$, wobei τ_R die längste Relaxationszeit der Polymerkette ist. Für das Beispiel in Abb. 4.3 ergibt sich $\tau_R = 106.4$ aus der Anpassung der Ergebnisse mit den obigen Gleichungen. Dabei kommt es jedoch zu einer Diskrepanz zwischen dem oben erwähnten Wert für τ_{N-1} von 2.5 und $\tau_R/(N-1)^2 = 1.3$, was mit der verminderten Zahl an Moden, die mit der Fitfunktion (4.15) erfasst werden, zusammenhängt. Die Korrektur für das Kurzzeitverhalten des Drucktensors (schwarze Linien) bewirkt einen Anstieg des Speichermoduls bei hohen Frequenzen. Der Verlustmodul ist im gesamten dargestellten Frequenzbereich erhöht, wobei der Unterschied mit steigender Frequenz zunimmt. Die angegebenen Fehlerbalken sind die minimalen und maximalen Werte der Module bei zwölf verschiedenen Simulationsdurchläufen, deren Mittelung¹ die Linien ergibt. Der Rouse-Anteil (rote Kurven und Niederfrequenzbereich der schwarzen Kurven) ist sehr stabil, im Gegensatz zur Hochfrequenzkorrektur, die stärker fluktuiert, was schon an dem schlechter passenden Fit (Abb. 4.2 (a)) zu erkennen und auf die geringere Statistik des Drucktensors zurückzuführen ist. Da im Rouse-Modell Trägheitseffekte und Wechselwirkungen zwischen den Ketten nicht eingeschlossen, aber natürlicherweise vorhanden sind, wird im folgenden nur der korrigierte Modul aus beiden Anteilen verwendet. Dieser soll als Referenz für die Ergebnisse, die mit der mikrorheologischen Herangehensweise erhalten werden, dienen. Außerdem wird auf die Angabe der Fehlerbalken verzichtet, da das gezeigte Beispiel exemplarisch für alle Module ist.

¹Die Mittelung wird für die zeitabhängigen Module $G^R(t)$ und $G^{st}(t)$ durchgeführt.

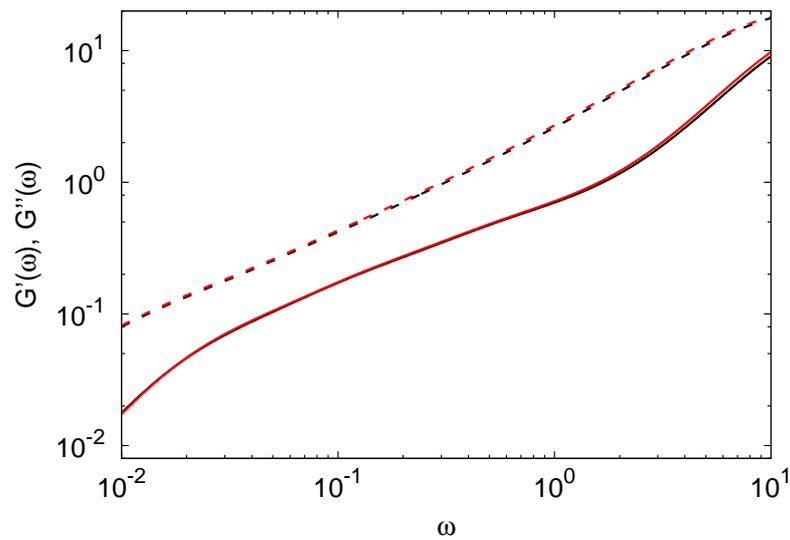


Abb. 4.4: Speicher- und Verlustmodul, $G'(\omega)$ (durchgezogene Linien) und $G''(\omega)$ (gestrichene Linien), der reinen Schmelze (schwarz) und der Schmelze mit Nanopartikel (rot).

4.3 Verhalten der Schmelze mit einem eingebetteten Nanopartikel

Es ist bekannt, dass Nanokomposite (Mischungen von zwei Komponenten, wobei eine der beiden nanoskopische Abmessungen hat; hier: Polymere und Nanopartikel) in Abhängigkeit der Volumenkonzentration der Partikel deutlich andere Eigenschaften haben können als das reine Polymer [103]. Daher muss auch hier untersucht werden, welchen Einfluss ein eingebetteter Nanopartikel auf die untersuchten Größen hat. Zum Vergleich der in Abschnitt 4.2 gezeigten Ergebnisse dienen die Ergebnisse von Simulationen einer Polymerschmelze mit 1550 Ketten der Länge $N = 10$ und Monomerdichte $\rho = 0.89$ bei einer Temperatur von $k_B T = 1.06$ mit einem zusätzlichen Partikel der Größe $R_0 = 3$ und einer Monomer-Partikel-Wechselwirkung von $\epsilon_{pm} = 1$. Erwähnt werden soll an dieser Stelle, dass bei der Simulation der reinen Schmelze das Volumen und damit der Druck so angepasst wurden, dass sich die genannte Monomer-Dichte ergibt, da sich bei einer Simulation mit $p = 1$ eine reduzierte Dichte von $\rho = 0.82$ eingestellt hat, welche dementsprechend stärker abweichende Ergebnisse zur Folge hatte. In Abbildung 4.4 ist der komplexe Modul ohne (schwarze Linien) und mit eingebettetem Nanopartikel (rote Linien) dargestellt. Die Ergebnisse stimmen sehr genau überein, sodass man bei Beachtung der Dichte durchaus die Ergebnisse der reinen Schmelze als Referenz nehmen kann. Trotzdem wird für den Vergleich zur Mikrorheologie der Schmelzmodul der Schmelze mit Nanopartikel verwendet, um auch kleine Veränderungen durch den Partikel zu berücksichtigen.

5 Untersuchung der passiven Einzelpartikel-Mikrorheologie

Zuerst werden Systeme untersucht, die nur einen Nanopartikel enthalten, sodass der Einfluss der Partikel untereinander entfällt. Im Experiment werden häufig viele Nanoteilchen suspendiert, um diese besser finden zu können. Dabei muss aber die Volumenkonzentration der Teilchen klein genug sein, um die Interpartikel-Wechselwirkungen vernachlässigen zu können. Für die Simulation bedeutet das, dass die Box so groß gewählt werden muss, dass das Nanoteilchen nicht mit seinen periodischen Bildern wechselwirkt. Dabei ist in beiden Fällen nicht die direkte Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln gemeint, sondern die durch das Medium übertragene, welche auf strukturellen Veränderungen (z.B. Layering) und der Ausbreitung von Scherwellen oder Wirbeln beruht.

5.1 Charakterisierung der Bewegung von Teilchen

Die Grundlage der passiven Mikrorheologie ist die Untersuchung der thermischen Bewegung von mikro- oder nanoskopischen Partikeln, die in dem zu untersuchenden Medium suspendiert sind. Die simulierten Bewegungen der Nanopartikel und aller anderen Teilchen in der Simulationsbox werden als Trajektorien gespeichert, die die Positionen und Geschwindigkeiten zu jedem Zeitpunkt beinhalten. Es werden drei Bewegungsgrößen eingeführt, die zwar nahezu den gleichen Informationsinhalt haben, aber deren Eigenschaften an unterschiedlichen Stellen zur Anwendung kommen. Eine erste interessante Größe ist das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD, *Mean Squared Displacement*):

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle. \quad (5.1)$$

Die spitzen Klammern stehen dabei in dieser Definition für das Ensemblemittel. Da nur ein einzelner Partikel untersucht wird, wären mit dieser Definition mehrere Tausend verschiedene Simulationen nötig, um eine gute Statistik zu erhalten. Da das System jedoch ergodisch ist, kann man das Ensemblemittel durch das Zeitmittel ersetzen¹, welches wiederum über mehrere (Größenordnung 10) Simulationsdurchläufe gemittelt wird. Falls es nicht anders angegeben wird, gilt im Folgenden bei der Auswertung von Mittelwerten:

$$\langle f(\tau, t = 0) \rangle = \left\langle \frac{1}{T - \tau} \int_0^{T-\tau} f(\tau + t, t) dt \right\rangle \quad (5.2)$$

mit der Simulationslänge T , welche für die Gültigkeit der Gleichheit sehr groß sein muss. Die eckigen Klammern auf der rechten Seite der Gleichung stehen dann für die Mittelung

¹Jeder Punkt der Trajektorie im Phasenraum kann auch als Ausgangspunkt einer Simulation angesehen werden, sodass im Grenzfall unendlich langer Zeiten beide Mittelungen übereinstimmen.

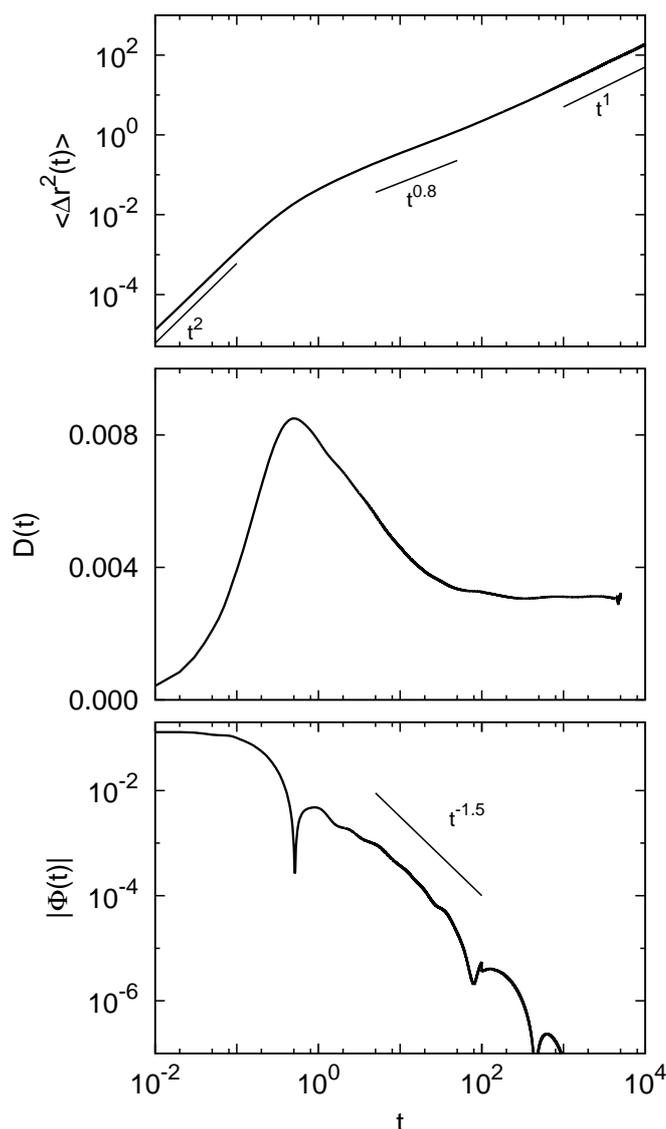


Abb. 5.1: Beispiel der Dynamik eines Nanopartikels. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Mitte: instantaner Diffusionskoeffizient $D(t)$. Unten: Betrag der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$. Es handelt sich um einen Nanopartikel der Größe $R_0 = 2$ mit einer Partikel-Monomer-Wechselwirkung von $\epsilon_{pm} = 1$ in einer Polymerschmelze mit Ketten der Länge $N = 10$.

über mehrere Simulationen durchläufe.

In einer doppelt-logarithmischen Darstellung des MSD erkennt man verschiedene Bereiche, die mit einem lokalen Potenzgesetz $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ gekennzeichnet werden können. Ein Beispiel ist in Abb. 5.1 gegeben. Zu sehr kurzen Zeiten muss das MSD ein ballistisches Regime mit einem Exponenten $\alpha = 2$ zeigen, da sich das Teilchen zwischen zwei Stößen mit der Umgebung, also den Monomeren oder einem vorhandenen Lösungsmittel, immer unbeschleunigt bewegt: $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \mathbf{v}(0)t \rightarrow \langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle t^2$. Im Mittel gilt für die Anfangsgeschwindigkeit nach dem Gleichverteilungssatz $\langle v(0)^2 \rangle = dk_B T / M$, mit der Raumdimension d , der reduzierten Temperatur $k_B T$ und der Masse des Partikels M . Für sehr lange Zeiten wird das MSD diffusiv und wächst mit einem Exponenten $\alpha = 1$. Der Proportionalitätsfaktor ist dabei

die Diffusionskonstante D multipliziert mit $2d$ [7]. Das intermediäre Regime kann komplizierter aussehen und zeigt zum Beispiel den Einfluss des Caging-Effektes beim Glasübergang als intermediäres Plateau. Der Exponent ist dabei stets kleiner als 1 und die Bewegung wird allgemein als anomale Diffusion bezeichnet. Im angegebenen Beispiel ist α etwa 0.8, was auch in anderen Simulationsstudien und Experimenten gefunden wurde [90, 104]. Nach der Skalentheorie in [105] sollte der Exponent 0.5 betragen. Das wird jedoch nicht gefunden, da wahrscheinlich das intermediäre subdiffusive Regime mit dem superdiffusiven Regime bei kleineren Zeiten und dem diffusiven Regime bei größeren Zeiten überlagert ist. Aus dem diffusiven Bereich des MSD erhält man die Diffusionskonstante des Nanoteilchens als Grenzwert:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{d\langle \Delta r^2(t) \rangle}{dt} \quad (5.3)$$

Es ist daher naheliegend einen instantanen, zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten einzuführen. Dieser wird als Zeitableitung des mittleren Verschiebungsquadrates definiert und geht daher bei langen Zeiten in die Diffusionskonstante über:

$$D(t) = \frac{1}{2d} \frac{d\langle \Delta r^2(t) \rangle}{dt} \quad (5.4)$$

In dieser Darstellung erkennt man superdiffusive Bereiche ($\alpha > 1$) an einem positiven Anstieg, subdiffusive ($\alpha < 1$) an einem negativen Anstieg und diffusive Bereiche ($\alpha = 1$) am Anstieg Null (Mitte von Abb. 5.1). Für den späteren Gebrauch im Zusammenhang mit einer Fourier-Transformation wird die Funktion $E(t) = D(t) - D$ eingeführt, die für große Zeiten verschwindet und die somit im Gegensatz zum i.A. unbeschränkten MSD eine definierte Fourier-Transformierte hat.

Eine dritte Größe der Teilchendynamik ist die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion (VACF, *Velocity AutoCorrelation Function*). Diese kann man entweder direkt aus den aufgezeichneten Geschwindigkeiten oder als zweite Ableitung des MSD berechnen:

$$\Phi(t) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{1}{2} \frac{d^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{dt^2} \quad (5.5)$$

Das entsprechende Beispiel ist im unteren Teil von Abbildung 5.1 zu sehen, wobei der Betrag der VACF dargestellt ist. Der Übergang vom ballistischen zum subdiffusiven Regime ist hier durch einen Vorzeichenwechsel, der sich als scharfe Zacke zeigt, zu erkennen. Im Anschluss daran erhält man einen logarithmischen Exponenten von -1.5, der auf viskoelastischen und hydrodynamischen Effekten beruht und der auch bei der Bewegung des Kettenschwerpunktes gefunden wird (siehe Abschnitt 5.5). Diese negative Relaxation sollte nicht mit den häufig gefundenen Langzeitausläufern bei dynamischen Größen verwechselt werden. Für die VACF ist dies eine positive Relaxation mit dem logarithmischen Exponenten -1.5. Solche Langzeitausläufer sind von großem Interesse für Theorie und Experiment, da sie grundlegende dynamische Effekte im Medium widerspiegeln [106–109]. Da die Absolutwerte der ermittelten VACF für lange Zeiten sehr klein sind, ist das Verhältnis vom Signal zum Rauschen nur für die kürzeren Zeiten gut genug, um quantitative Aussagen und Auswertungen machen zu können, weshalb der Fokus im Weiteren beim mittleren Verschiebungsquadrat und dem instantanen Diffusionskoeffizienten liegt.

5.2 Generalisierte Stokes-Einstein-Gleichung

Hat man die Bewegung eines suspendierten Nanopartikels in Form des mittleren Verschiebungsquadrates oder der Geschwindigkeits-Auokorrelationsfunktion gemessen bzw. aus der Simulation berechnet, bleibt noch die Aufgabe, diese mit den rheologischen Eigenschaften, hauptsächlich dem komplexen Modul, des untersuchten Mediums in Verbindung zu setzen. Die Pionierarbeiten dazu leisteten Mason und Weitz, die eine generalisierte Stokes-Einstein-Gleichung verwendeten, um aus dem mittels dynamischer Lichtstreuung gewonnenen MSD von mikroskopischen Partikeln in verschiedenen komplexen Fluiden den Speicher- und Verlustmodul dieser Fluide zu bestimmen [9]. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die mit der mikrorheologischen Herangehensweise erhaltenen Module sehr gut mit den Modulen von makroskopischen mechanischen Messungen übereinstimmen.

Ausgangspunkt zur Herleitung einer generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung ist die generalisierte Langevin-Gleichung eines Nanopartikels in einem viskosen Medium, die eine stochastische Differentialgleichung darstellt:

$$M\dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{F}_R(t) - \int_{-\infty}^t \zeta(t-t')\mathbf{v}(t')dt' - k \left(\int_{-\infty}^t \mathbf{v}(t')dt' - \mathbf{r}_0 \right). \quad (5.6)$$

Diese enthält den Inertialterm des Partikels der Masse M , einen Reibungsterm, der über eine Gedächtnis-Funktion $\zeta(t)$ beschrieben wird, und eine normalverteilte thermische Kraft $\mathbf{F}_R(t)$, welche den stochastischen Anteil wiedergibt und die dem Fluktuations-Dissipations-Theorem genügt (siehe Anhang C):

$$\langle \mathbf{F}_R(t)\mathbf{F}_R(t') \rangle = dk_B T \zeta(t-t'). \quad (5.7)$$

Die untere Integrationsgrenze wird oft auch Null gesetzt, wenn man annimmt, dass für $t < 0$ $\mathbf{v}(t) = 0$ ist. Dies ist hier nicht der Fall, da die Messungen von Positionen und Geschwindigkeiten immer im equilibrierten Zustand stattfinden und die mittlere Geschwindigkeit des Nanoteilchens nach dem Gleichverteilungssatz mit der Temperatur des Systems zusammenhängt und demnach verschieden von Null ist. Ist die Gedächtnisfunktion eine Konstante, erhält man die einfache Langevin-Gleichung mit dem Reibungsterm $\zeta\mathbf{v}(t)$. Der dritte Term in (5.6) ist nur im Falle einer harmonischen Positionseinschränkung (z.B. bei optischen Tweezern) nötig, wird aber der Vollständigkeit halber mitgenommen. Dabei ist k eine Kraftkonstante und \mathbf{r}_0 die Gleichgewichtsposition bezüglich dieser Kraft.

Zur Lösung dieser Gleichung geht man mittels der Definition

$$\tilde{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st}dt \quad (5.8)$$

in den Laplaceraum über und stellt nach der Geschwindigkeit um:

$$\tilde{\mathbf{v}}(s) = \frac{\tilde{\mathbf{F}}_R(s) + M\mathbf{v}(0) + \frac{k}{s}(\mathbf{r}_0 - \int_{-\infty}^0 \mathbf{v}(t')dt')}{Ms + \tilde{\zeta}(s) + \frac{k}{s}}, \quad (5.9)$$

dabei ist s die Laplace-Frequenz und die Tilde zeigt, dass es sich um eine Größe im Laplace-raum handelt. Das Ergebnis multipliziert man mit der Geschwindigkeit zum Zeitpunkt Null

und führt ein Ensemblemittel aus:

$$\langle \tilde{\mathbf{v}}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{\langle \tilde{\mathbf{F}}_R(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle + \langle M\mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle + \langle \frac{k}{s}(\mathbf{r}_0 - \int_{-\infty}^0 \mathbf{v}(t') dt') \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{Ms + \tilde{\zeta}(s) + \frac{k}{s}}. \quad (5.10)$$

Die thermische Kraft, die Gleichgewichtsposition und das Geschwindigkeitsintegral fallen nun weg, da sie nicht mit der Geschwindigkeit zum Zeitpunkt Null korreliert sind:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{F}}_R(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle &= 0, \\ \left\langle \frac{k}{s}(\mathbf{r}_0 - \int_{-\infty}^0 \mathbf{v}(t') dt') \cdot \mathbf{v}(0) \right\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Umstellen nach dem Reibungskoeffizienten und Ersetzen des Geschwindigkeitsquadrates mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes ergibt:

$$\begin{aligned} \tilde{\zeta}(s) &= \frac{M\langle v^2 \rangle}{\langle \tilde{\mathbf{v}}(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle} - Ms - \frac{k}{s} \\ &= \frac{dk_B T}{\tilde{\Phi}(s)} - Ms - \frac{k}{s} \\ &= \frac{2dk_B T}{s^2 \langle \Delta \tilde{r}(s)^2 \rangle} - Ms - \frac{k}{s}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die letzte Gleichheit ergibt sich daraus, dass die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion die zweite Zeitableitung des mittleren Verschiebungsquadrates ist, was im Frequenzraum zu einem Faktor s^2 führt. Der Reibungskoeffizient hängt im einfachsten Fall linear mit der Viskosität zusammen: $\zeta = \nu\pi R\eta$ (Gesetz von Stokes). Dabei ist ν ein Parameter, der die Randbedingungen an der Oberfläche der Kugel mit Radius R beschreibt. Ursprünglich wurde das Gesetz mit $\nu = 6$ hergeleitet, was für ein an der Oberfläche haftendes Fluid gilt. Gleitet das Fluid jedoch über die Kugel, ist die ausgeübte Reibung geringer und $\nu = 4$. Die Verallgemeinerung des Stokes-Gesetzes erfolgt dadurch, dass man eine frequenzabhängige Viskosität annimmt: $\tilde{\zeta}(s) = \nu\pi R\tilde{\eta}(s)$. Durch Multiplikation mit der Frequenz wird diese als frequenzabhängiger Modul ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(s) &= s\tilde{\eta}(s) \\ &= \frac{s}{\nu\pi R} \left(\frac{dk_B T}{\tilde{\Phi}(s)} - Ms \right) - \frac{k}{\nu\pi R} \\ &= \frac{s}{\nu\pi R} \left(\frac{2dk_B T}{s^2 \langle \Delta \tilde{r}(s)^2 \rangle} - Ms \right) - \frac{k}{\nu\pi R} \\ &= \frac{s}{\nu\pi R} \left(\frac{k_B T}{D + s\tilde{E}(s)} - Ms \right) - \frac{k}{\nu\pi R}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

In der letzten Zeile wurde die Funktion $E(t) = D(t) - D$ eingesetzt, da diese wie vorher schon erwähnt besser geeignet ist, um an ihr eine Fourier-Transformation durchzuführen.

Mit der Definition von $D(t)$ als Zeitableitung des MSD gilt:

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\Delta r^2(t)\rangle}{dt} &= 2dD(t) \\ s^2\langle\Delta\tilde{r}(s)^2\rangle &= s2d\tilde{D}(s) \\ &= 2d(s\tilde{E}(s) + D).\end{aligned}$$

An den Gleichungen (5.12) sieht man auch, woher der Name *generalisierte* Stokes-Einstein-Gleichung kommt. Die einfache Stokes-Einstein-Gleichung lautet nämlich:

$$\eta = \frac{k_B T}{\nu\pi R D}, \quad (5.13)$$

und wird verallgemeinert, indem die Viskosität und die Diffusionskonstante frequenzabhängig gemacht werden. In vielen Publikationen wird sogar der Inertialterm Ms weggelassen, wodurch die Übereinstimmung noch besser zu erkennen ist. Für die Vergleichbarkeit zu Experimenten und dem Modul in Abschnitt 4 geht man vom Laplace Raum in den Fourier-Frequenzraum über, indem s durch $i\omega$ ersetzt wird und aus der Laplace-Transformation die Fourier-Transformation wird. Man erhält also eine Gleichung, die den Speicher- und Verlustmodul (Real- und Imaginärteil des komplexen Moduls $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$) des untersuchten Mediums mit der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion, dem mittleren Verschiebungsquadrat oder dem instantanen Diffusionskoeffizienten des suspendierten Nanopartikels in Verbindung setzt. Für die Anwendung ist der instantane Diffusionskoeffizient zu bevorzugen, da eine Fourier-Transformation ausgeführt wird und diese bei einer ungebundenen Funktion, wie sie das MSD im Allgemeinen ist, keine sinnvolle Definition hat. Für die Berechnung der Module werden daher diese Gleichungen verwendet:

$$G'(\omega) = \frac{\omega^2}{\nu\pi R} \left(\frac{k_B T E'(\omega)}{(D - \omega E''(\omega))^2 + (\omega E'(\omega))^2} + M \right) - \frac{k}{\nu\pi R} \quad (5.14)$$

$$G''(\omega) = \frac{\omega}{\nu\pi R} \left(\frac{k_B T (D - \omega E''(\omega))}{(D - \omega E''(\omega))^2 + (\omega E'(\omega))^2} \right), \quad (5.15)$$

wobei $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ der Real- und Imaginärteil der Fourier-Transformierten von $E(t)$ sind (siehe Anhang B für Erläuterungen zur Handhabung von Fourier-Transformationen). Den komplexen Modul erhält man auch durch Fourier-Transformation des Relaxationsmoduls, welcher im Zeitbereich aus der Autokorrelation des Drucktensors bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 4). Da gezeigt wurde, dass der so gewonnene Modul mit dem makroskopischen Schermodul übereinstimmt [101], dient er als Referenz und die Ergebnisse der Mikrorheologie können direkt verglichen und der mikrorheologische Ansatz evaluiert werden.

5.3 Abhängigkeit von der Partikelgröße

Der Einfluss der Nanopartikelgröße auf die mikrorheologischen Resultate wird anhand der Ergebnisse für verschiedene Hartkugelnradien $R_0 = 1, 2, 3, 4^2$ dargestellt. Dabei ist die

²Nur Bewegungsgrößen.

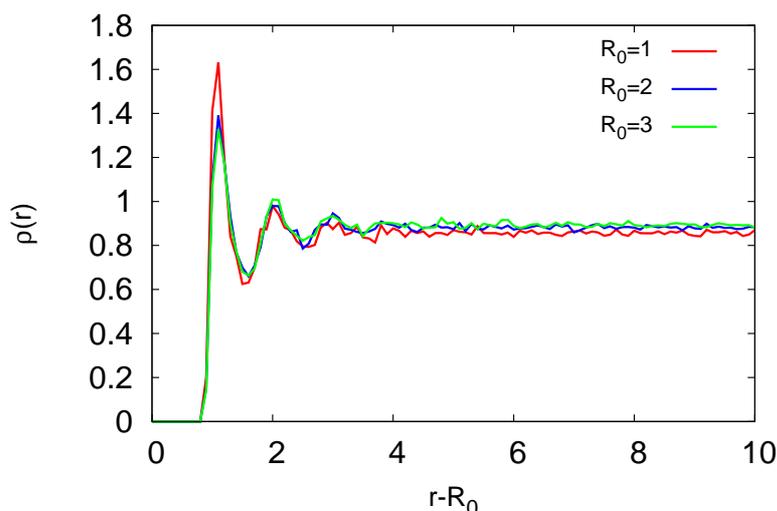


Abb. 5.2: Monomerdichte in Abhängigkeit vom Abstand zur Nanopartikel-Oberfläche bei verschiedenen Nanopartikelgrößen.

Partikel-Polymer-Wechselwirkung konstant und beträgt $\epsilon_{pm} = 1$ und die Schmelze besteht aus Polymeren der Länge $N = 10$, was einen Gyrationradius von $R_g = 1.5$ ergibt. Trotz der verschiedenen Größen wird die Masse der Nanopartikel bei $M = 25$ konstant gehalten, damit der ballistische Bereich der Partikelbewegung gleich ist. Man könnte auch die Dichte des Nanopartikels konstant halten, indem man die Masse entsprechend erhöht; damit hätte man jedoch neben dem unterschiedlichen ballistischen Bereich auch einen zusätzlichen Einfluss im subdiffusiven Bereich, was in Abschnitt 5.8 untersucht wird. Die Systeme werden jeweils bei konstantem Druck von $p = 1$ equilibriert. Dies hat eine leichte Erhöhung der mittleren sowie der Bulkdichte zur Folge, die mit zunehmender Größe höher ist. Dies ist in Abbildung 5.2 anhand der radialen Dichteverteilung zu sehen. Man erkennt außerdem, dass die Monomere sich in der Nähe des Nanoteilchens auf Schalen anordnen. Diese Schichtbildung hat jedoch nur eine geringe räumliche Ausdehnung, sodass die Polymere ab einem Abstand von 5, also nach vier Monomerschichten, die Anwesenheit des Partikels nicht mehr spüren. Die Parameter der Simulationen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

5.3.1 Bewegung des Nanopartikels

Abbildung 5.3 zeigt die drei Größen, mit denen die Bewegung des Nanopartikels beschrieben wird (siehe Abschnitt 5.1): mittleres Verschiebungsquadrat (oben), instantaner Diffusionskoeffizient (mitte), Betrag der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion (unten). Das mittlere Verschiebungsquadrat zeigt drei Bereiche: ballistisches Wachstum für kurze Zeiten ($\text{MSD} \propto t^2$), subdiffusives Verhalten im Übergangsbereich und Diffusion bei langen Zeiten ($\text{MSD} \propto t$). Das angegebene $t^{0.8}$ -Verhalten im subdiffusiven Bereich entspricht dem, was man auch für die Bewegung der Kettenschwerpunkte erhält (siehe Abschnitt 5.5), wodurch man schlussfolgern kann, dass der Nanopartikel teilweise sogar an die segmentelle Bewegung der Ketten ankoppelt. Im ballistischen Bereich sind alle Kurven gleich, da alle Partikel die gleiche Masse haben. In den anderen Bereichen ist das Verschiebungsquadrat

kleiner, je größer das Teilchen ist, was auf die höhere Anzahl an Wechselwirkungen mit Monomeren aufgrund der größeren Oberfläche zurückzuführen ist. Die drei Bereiche sind auch beim instantanen Diffusionskoeffizienten an dessen Anstieg zu sehen. An diesem wird die Diffusionskonstante D als Grenzwert für lange Zeiten abgelesen (Tabelle 5.1). Diese folgt aufgrund der Änderung der Dichte nicht dem erwarteten Stokes-Einstein-Gesetz, was ein $1/R$ -Verhalten vorhersagt, sondern der Funktion $D(R_0) = a(R_0 + 1)^b$, mit $a = 0.031$ und $b = -2.1$. Durch die Dichteänderung ist auch die Viskosität von der Größe des Nanopartikels abhängig, was somit zur Abweichung vom $1/R$ -Verhalten führt. Die Wahl von $R_0 + 1$ anstelle von $R_0 + 1/2$ als effektiven Radius beruht auf der Anwendung der hydrodynamischen Randbedingungen in dieser Entfernung [110, 111], welche auch in etwa dem ersten Maximum der Paarkorrelationsfunktion zwischen Nanopartikel und Monomeren bzw. der Monomerdichte (Abb. 5.2) entspricht. In [112] wird ein ähnliches System simuliert und auch die Abhängigkeit der Diffusionskonstante vom Nanopartikelradius untersucht. In dem dort untersuchten Simulationsvolumen befinden sich 100 Polymerketten der Länge $N = 60$ mit einem Gyrationradius von $R_g = 4$ und ein Nanopartikel mit Radius $R_0 + 1/2 = 0.5$ bis 4.5^3 . Das Verhältnis von Partikel- zu Polymergröße liegt also zwischen 0.125 und 1.125. Die Monomerdichte wurde konstant gehalten, indem das Volumen angepasst wurde und nicht bei konstantem Druck equilibriert wurde. Mit der bekannten Viskosität der simulierten Schmelze wurden die Diffusionskoeffizienten der Simulation mit den Vorhersagen der Stokes-Einstein-Gleichung verglichen. Das Ergebnis ist, dass bei einem Größenverhältnis größer als 0.8 die Vorhersagen genau rekonstruiert werden und die Stokes-Einstein-Gleichung gültig ist, aber je kleiner der Nanopartikel wird, desto größer werden die Unterschiede, da dieser nur noch die lokale Umgebung spürt, die eine abweichende Viskosität gegenüber der reinen Schmelze hat. In der vorliegenden Arbeit liegt das Größenverhältnis zwischen 1 und 3, sodass die Stokes-Einstein-Gleichung Anwendung finden sollte. In [105] wird eine Skalentheorie für den Diffusionskoeffizienten eines Nanopartikels in Abhängigkeit seiner relativen Größe zu den Längenskalen einer polymeren Flüssigkeit aufgestellt. Dabei wird zwischen kleinen Nanopartikeln, die kleiner als der mittlere nächste Abstand von Monomeren verschiedener Ketten sind, mittelgroßen Partikeln, die kleiner sind als der Röhrendurchmesser bei verschlauften Polymeren, und großen Partikeln, die größer als dieser Durchmesser sind unterschieden. In der vorliegenden Arbeit gibt es keine Verschlaufungen, sodass der Röhrendurchmesser keine Rolle spielt und die Partikel als groß angenommen werden können, noch dazu da ihr Durch-

³Dort wird ein Radius von $R_0 + 1/2$ anstelle von R_0 verwendet. Der effektive Radius ist aber auch $R_0 + 1$.

Tabelle 5.1: Simulationsparameter für Kettenlänge, N , Anzahl Polymerketten, K , Nanopartikelradius, R_0 , Breite der Simulationsbox, L , mittlere Anzahldichte der Monomere, ρ , Volumenanteil des Nanopartikels, Φ_p , und resultierende Werte für die Diffusionskonstante, D , die Nullviskosität nach mikrorheologischer Analyse, η_{MR} , und aus der Drucktensor-Autokorrelation, η_{ST} . Die angegebenen Unsicherheiten sind Abschätzungen aus Teilsimulationen (n Simulationen der Länge t_n ergeben eine Simulation der Länge nt_n).

N	K	R_0	L	ρ	Φ_p	D	η_{MR}	η_{ST}
10	1591	1	26.49	0.86	0.0018	0.00729 ± 0.00038	5.8 ± 0.3	6.9 ± 1.2
10	1572	2	26.17	0.88	0.0063	0.00312 ± 0.00010	9.0 ± 0.4	8.5 ± 1.4
10	1550	3	26.02	0.89	0.0152	0.00174 ± 0.00018	11.9 ± 1.3	8.9 ± 1.7
10	1550	4	26.08	0.89	0.0151	0.00117 ± 0.00010	-	-

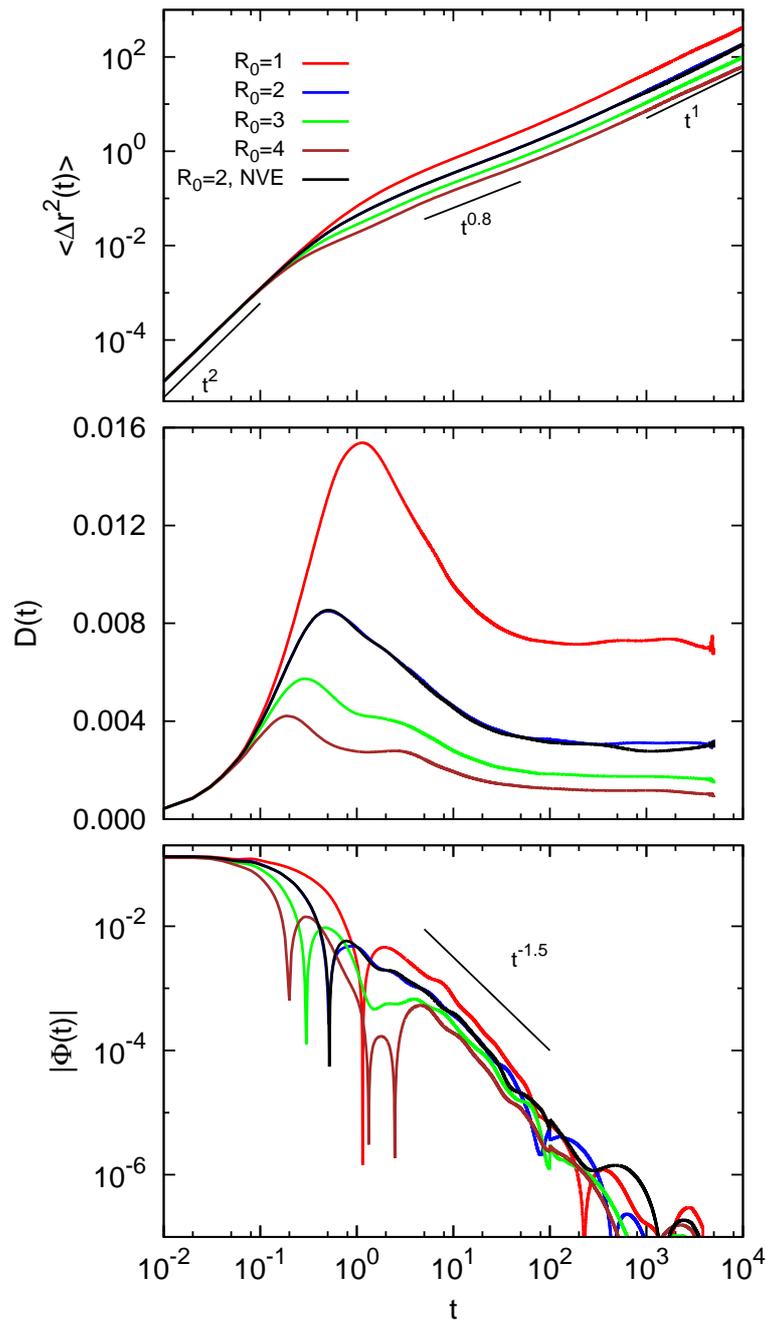


Abb. 5.3: Bewegungsgrößen der Nanopartikel verschiedener Radien. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; mitte: instantanter Diffusionskoeffizient; unten: Betrag der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion. Die schwarzen Kurven sind die Ergebnisse bei Simulation im *NVE*- statt *NVT*-Ensemble, um den Einfluss des Thermostates aufzuzeigen.

messer größer als der Gyrationradius ist. In diesem Bereich wird für die Größenabhängigkeit der Diffusionskonstante auch das Stokes-Einstein-Gesetz $D \propto 1/R$ vorhergesagt. Auch die theoretische Herleitung der Mindestgröße des Nanopartikels, ab welchem die Stokes-Einstein-Gleichung gilt, in [113] und [114] ergibt ein Größenverhältnis von etwa 1. In Experimenten

an unverschlaufenen Polymerschmelzen konnte dies zusätzlich bewiesen werden [115]. Dies bestätigt, dass die gefundene Abweichung der Größenabhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Stokes-Einstein-Gleichung in der vorliegenden Arbeit aus der nicht-konstanten Dichte folgt. Eine bessere Anpassung der R -Abhängigkeit der Diffusionskonstante erhält man, wenn man den Einfluss der Dichte hinzufügt, welcher nach [114] eine exponentielle Form hat: $D(R_0, \rho) = a(R_0 + 1)^b \exp(-c\rho^d)$. Zum Ausführen eines verlässlichen Fits mit dieser Funktion sind jedoch Simulationen mit weiteren Partikelgrößen nötig. Auch in [105] wird die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten hergeleitet; dort ergibt sich aber ein Potenzgesetz, sodass $D(R_0, \rho) = a(R_0 + 1)^b \rho^d$ gelten müsste. Vorhergesagt wird ein Exponent von $d = -4.67$; bei einem Fit mit festgehaltenem $b = -1$ ergibt sich jedoch $d = -20.3$, also ein viermal höherer Wert. Tatsächlich erscheint der ermittelte Dichteinfluss entgegen der Intuition sehr stark zu sein, jedoch ist es schwierig an dieser Stelle weitere Schlussfolgerungen zu ziehen, da nur ein sehr schmaler Dichtebereich untersucht wird. Ein Vergleich mit Rechnungen verschiedener Dichte aber konstanter Nanopartikelgröße sollte weitere Einsichten bringen, muss aber in die Zukunft verschoben werden; genau so wie die Untersuchung des Einflusses der Volumenkonzentration des Nanoteilchens, welcher einen weiteren Parameter darstellt, der die Diffusion beeinflusst [112]⁴.

An dem Diffusionskoeffizienten sieht man außerdem, dass der Übergang vom ballistischen zum subdiffusiven Regime (Maximum in $D(t)$) mit steigendem Radius früher auftritt. Diese Zeit ist antiproportional zur Oberfläche des Partikels: $t_{max}(R_0) = a(R_0 + 1)^b$, mit $a = 4.4$ und $b = -2.0$, was man sich leicht überlegen kann, da mit steigender Oberfläche die Zeit zwischen Stößen mit Monomeren, die zum Abbremsen der Nanopartikelbewegung führen, abnimmt. In der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion zeigt sich dieser Übergang als Vorzeichenwechsel. Daran anschließend erhält man ein $t^{-1.5}$ -Verhalten, das sich durch hydrodynamische Wechselwirkungen, die von der Bewegung des Nanopartikels selbst induziert werden, und viskoelastische Effekte ergibt⁵. Für längere Zeiten ist $\Phi(t)$ aber starken Fluktuationen unterworfen und wird daher nicht zu weiteren Auswertungen herangezogen. Bei den Partikeln mit $R_0 = 3$ und 4 ist im subdiffusiven Bereich der Einfluss der konstanten Masse zu sehen. Wenn die Oberfläche zunimmt, gibt es mehr Wechselwirkungen mit den benachbarten Monomeren und es wirkt demnach, zumindest kurzfristig, eine höhere Kraft auf das Nanoteilchen. Da die Masse aber gleich bleibt, muss sich dadurch die Beschleunigung erhöhen. Dies äußert sich durch eine kurzzeitig nahezu diffusive Bewegung im intermediären Regime. Das Abbremsen dieser Bewegung resultiert dann aus der Wechselwirkung mit den gesamten Ketten in der Umgebung des Partikels. Die schwarzen Linien zeigen die Ergebnisse einer Simulation im NVE -Ensemble, bei dem die Temperatur nicht kontrolliert wird und somit kein zusätzlicher Einfluss eines Thermostates vorhanden ist. Die Ergebnisse mit und ohne Thermostat stimmen exakt überein; erst bei sehr langen Zeiten, bei denen die Statistik allgemein schlechter wird, gibt es kleine Abweichungen. Somit kann man ausschließen, dass das Thermostat einen Einfluss hat, der explizit einkalkuliert werden müsste.

⁴Für die Mikrorheologie ist es kein Nachteil, dass der genaue Zusammenhang zwischen den genannten Einflussparametern und der Diffusionskonstanten nicht bekannt ist, da die Referenzmodule spezifisch für jeden Parametersatz berechnet werden können.

⁵Wie in den Abschnitten 5.1 und 5.5 erläutert wird, handelt es sich dabei nicht um die hydrodynamischen Langzeitausläufer, bei denen die VACF positiv ist und auch mit dem Exponenten -1.5 abnimmt.

5.3.2 Komplexe Module

Aus dem zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(t)$ werden mittels der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung die Speicher- und Verlustmodule für die Systeme mit verschiedenen großen Nanopartikeln berechnet (Gleichungen (5.14) und (5.15)). Dabei ist $k = 0$ und $R = R_0 + 1$ wie im vorigen Abschnitt erläutert. Der Parameter für die Randbedingungen ν ist 4 (Gleitfall), da die Monomere nicht an dem Partikel haften und es an dem untersuchten Modell des Nanopartikels keine tangential wirkenden Kräfte gibt⁶. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.4 dargestellt. Auch hier sieht man (im Realteil deutlicher als im Imaginärteil) die drei Regime: der hochfrequente ballistische Bereich, der intermediäre subdiffusive Bereich und der niederfrequente diffusive Bereich, bei dem die logarithmischen Anstiege 2 und 1 für den Speicher- und Verlustmodul betragen. Für $\omega < 10$ steigen die Module systematisch mit steigendem Radius. Bei höheren Frequenzen kehrt sich die Systematik beim Speichermodul $G'(\omega)$ um. Beim Verlustmodul $G''(\omega)$ treten hier ein paar Minima auf, deren Ursache bei der numerischen Behandlung der Daten liegt und die nicht auf physikalische Phänomene zurückzuführen sind. Bei Simulationen mit konstanter Dichte, aber unterschiedlichem Druck, würde man eine bessere Übereinstimmung aller Module erwarten, da das Ziel der Mikrorheologie ist, die Module unabhängig von dem verwendeten Nanopartikel bestimmen zu können. Durch die nicht-konstante Dichte bei den vorliegenden Simulationen, muss jedes Ergebnis mit seiner entsprechenden Referenz bei der gleichen Dichte verglichen werden. Aus dem Verlustmodul erhält man die Nullviskosität der Polymerschmelze:

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}.$$

Die Werte sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Partikel-Radius: $\eta(R_0) = a(R_0 + 1) + b$, mit $a = 3.05$ und $b = -0.25$. Zusammen mit dem $1/R^2$ -Verhalten der Diffusionskonstanten ergibt sich das richtige Stokes-Einstein-Verhalten $D \propto (\eta R)^{-1}$, was aber in der Herleitung der Stokes-Einstein-Gleichung inhärent ist und direkt an Gleichung (5.15) abgelesen werden kann, solange $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ bei kleinen Frequenzen endlich bleiben.

Die schwarzen Kurven sind die Module, die mit Hilfe des Drucktensors gewonnen wurden (Abschnitt 4) und als Referenz zu den mikrorheologischen Modulen dienen. Es ist nur das Beispiel für $R_0 = 2$ gezeigt. Für $\omega < 10$ geben die beiden Herangehensweisen das gleiche Ergebnis und bestätigen somit die Anwendbarkeit der Mikrorheologie. Bei höheren Frequenzen treten Unterschiede auf: Der Schmelzenmodul zeigt ein Resonanzverhalten, welches die Bindungslängenschwingungen der Polymerketten, die schon bei $G^{st}(t)$ in Abschnitt 4 zu sehen sind, wiedergibt. Danach bleibt der Speichermodul konstant und der Verlustmodul nimmt wieder ab. Dass die Mikrorheologie diese Bindungslängenschwingungen nicht wiedergibt, liegt zum einen an der fehlenden Kopplung des im Vergleich zu den Monomeren größeren und schwereren Nanopartikels an diese Schwingungen und zum anderen an der Verwendung des mittleren Verschiebungsquadrates, an dem eventuell vorhandene Schwingungen durch die Überlagerung der thermischen Bewegung nicht zu sehen sind. Da die Bindungslängenschwingungen vom konkret gewählten Modell abhängen und nicht von Interesse für die Rheologie der Schmelze sind, wird im Folgenden nur der Bereich bis $\omega = 10$ gezeigt.

⁶Wählt man ein Modell, bei dem der Nanopartikel aus kleineren Teilchen zusammengesetzt ist, kann man den Einfluss tangentialer Kräfte untersuchen, die eine Rotation des Partikels hervorrufen.

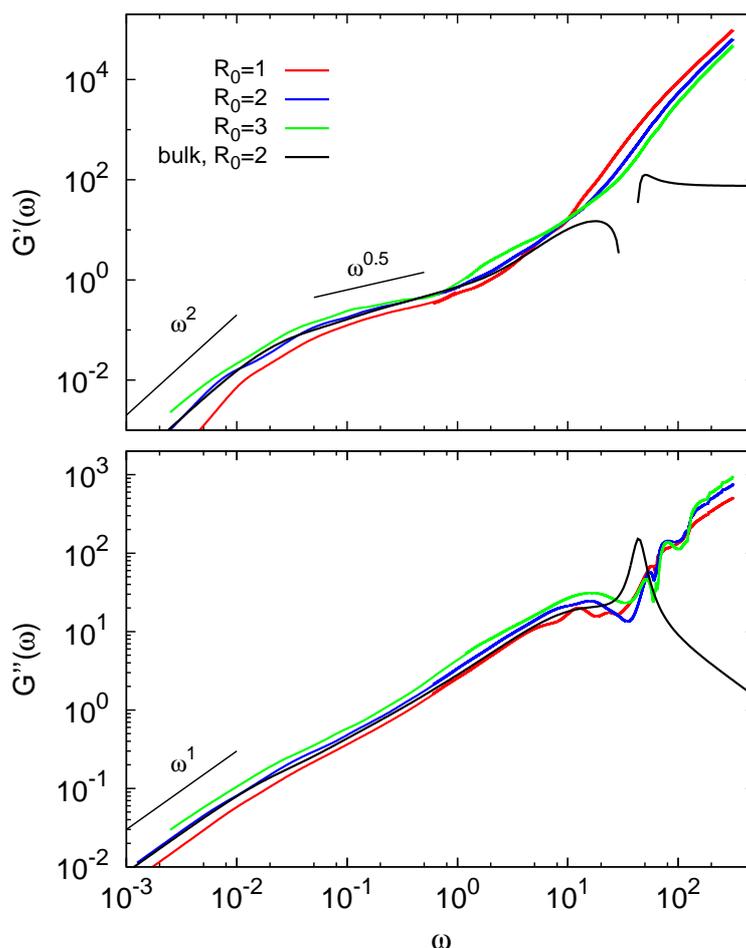


Abb. 5.4: Komplexe Module aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel verschiedener Radien. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul. Die schwarzen Kurven sind die mit Hilfe des Drucktensors gewonnenen Schmelzenmodule aus Abschnitt 4.

In Abbildung 5.5 sind die Vergleiche zwischen Mikrorheologie- und Schmelzenmodulen für die Größen $R_0 = 1$ (a) und 3 (b) zu sehen. Die quantitative Übereinstimmung ist hier nicht genau so gut wie bei $R_0 = 2$ (Abb. 5.4), aber das qualitative Verhalten kann auch bei diesen Größen gut wiedergegeben werden. Man sieht auch an der Nullviskosität (Tabelle 5.1), dass diese zwar im Rahmen der Unsicherheiten übereinstimmen, aber dass der Anstieg bei den mikrorheologischen Ergebnissen stärker ist als bei den Drucktensorresultaten. Die Drucktensorviskositäten steigen etwa linear mit der Monomerdichte an und die Mikrorheologieviskositäten exponentiell. Dies stimmt mit den Erkenntnissen aus [114] überein, wenn man die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Gleichung annimmt ($\eta = k_B T / (\nu \pi R D)$) und den exponentiellen Einfluss der Dichte auf den Diffusionskoeffizient hinzuzieht: $\eta = k_B T / (a \nu \pi R) \exp(c \rho^d)$. Der einzige Parameter, der die Übereinstimmung der Viskositäten verbessern kann, ist das ν , welches aufgrund der fehlenden Haftung der Monomere an der Nanopartikeloberfläche als 4 angenommen wurde. Wählt man für $R_0 = 1$ $\nu = 3.5$ und für $R_0 = 3$ $\nu = 5.5$ erhält man eine bessere Übereinstimmung der Viskositäten: $R_0 = 1$: $\eta_{MR} = 6.6$ und $R_0 = 3$: $\eta_{MR} = 8.7$. Für eine solche Wahl gibt es jedoch keine physikalische Grundlage.

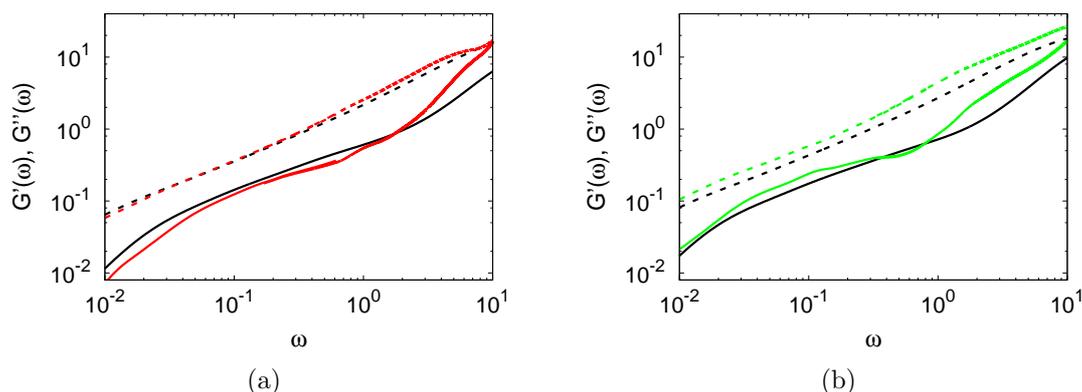


Abb. 5.5: Speicher- (durchgezogene Linien) und Verlustmodul (gestrichelte Linien) aus der mikrorheologischen Berechnung (farbig) und der Drucktensorberechnung (schwarz) für die Nanopartikelradien $R_0 = 1$ (a) und $R_0 = 3$ (b).

5.4 Einfluss der Größe der Simulationsbox

Die Anzahl der Teilchen in einer Simulation ist begrenzt durch die Dauer der Simulation und den Aufwand, der damit verbunden ist. Je mehr Teilchen simuliert werden sollen, desto länger dauert eine Simulation für die gleiche Zeitspanne, da bei jedem Zeitschritt alle Kräfte neu berechnet werden müssen, an denen mindestens zwei Teilchen, in manchen Fällen auch mehr, beteiligt sind. Die Simulationszeit steigt stärker als linear und wird damit schnell sehr groß. Um trotzdem Aussagen über ein großes System machen zu können, verwendet man periodische Randbedingungen, d.h. um die eigentliche Simulationsbox existieren Kopien derselben, sodass kein simuliertes Teilchen je einen Rand spürt. Dies ist nur sinnvoll, wenn die Box so groß ist, dass kein Teilchen mit sich selbst (also seiner Kopie) wechselwirken kann. Auch wenn man damit ein scheinbar unendlich großes System simuliert, können Effekte der endlichen Größe der eigentlichen Box auftreten. Diese sind im Allgemeinen schwierig quantitativ zu erfassen, und sollten daher explizit überprüft werden. Im Vergleich zu anderen Simulationen mit dem gleichen Polymermodell, das in dieser Arbeit untersucht wird, sind die gewählten Systemgrößen von mindestens 15500 Monomeren groß. Z.B. wird in [58] ein System aus maximal 1200 Monomeren untersucht, in [116] ein System aus maximal 9600 Monomeren, in [117] ein System aus 8000 Monomeren mit einem Nanopartikel mit $R = 2.5$ und in [112] ein System aus 6000 Monomeren mit einem Nanopartikel von bis zu $R_0 + 1/2 = 4.5$. Es gibt aber auch Arbeiten an deutlich größeren Systemen wie z.B. in [118], wo etwa 800000 Monomere simuliert werden, oder in [119], wo sogar etwa 3 Mio. Monomere simuliert werden. Um zu sehen, ob die Simulationsbox groß genug ist, um Effekte der endlichen Größe gering zu halten, werden für den Partikel der Größe $R_0 = 2$ mit Wechselwirkung $\epsilon_{pm} = 1$ Simulationen mit der halben, der 1.5-fachen, der doppelten und der vierfachen Anzahl der Monomere durchgeführt. Die Ausdehnung der Simulationsbox ist entsprechend $L = 20.78, 29.91, 32.89$ und 41.40 .

5.4.1 Bewegung des Nanopartikels

Das mittlere Verschiebungsquadrat (Abb. 5.6 oben) ist für alle Systemgrößen identisch. Kleine Unterschiede werden erst im Diffusionskoeffizienten sichtbar (Abb. 5.6 unten). Dabei zeigt

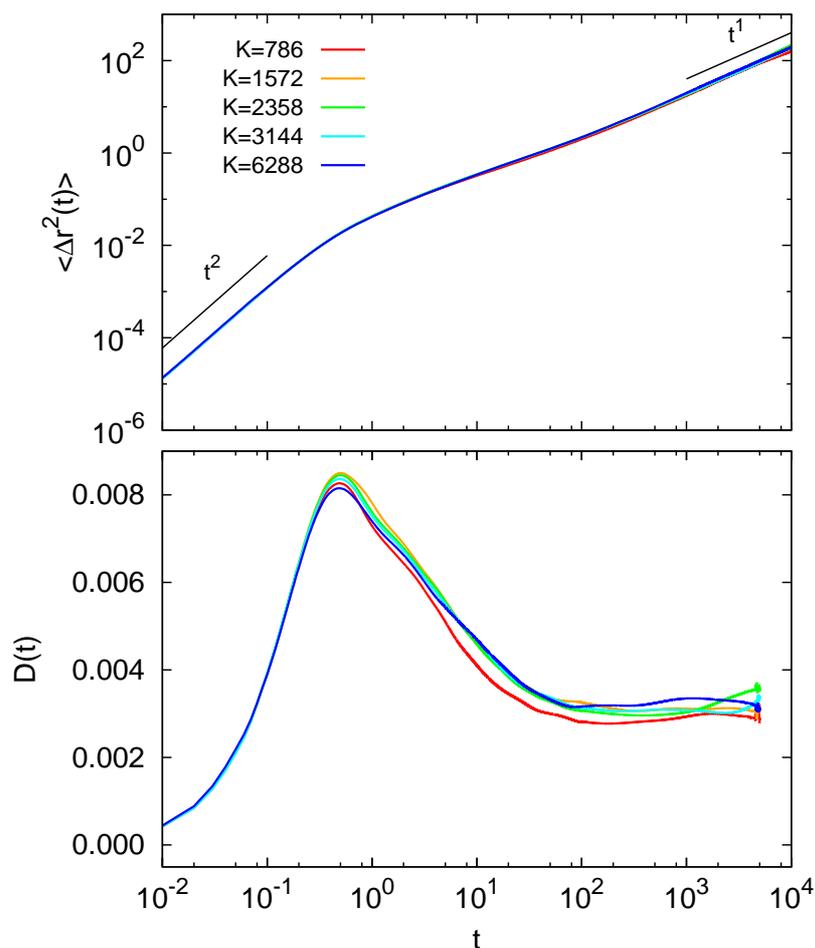


Abb. 5.6: Bewegungsgrößen der Nanopartikel bei verschiedenen Systemgrößen. K ist die Anzahl der Polymerketten gleicher Länge $N = 10$. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; unten: instantaner Diffusionskoeffizient.

die kleinste Systemgröße die stärksten Abweichungen im Übergangsbereich vom subdiffusiven zum diffusiven Regime. Die Abweichungen im Langzeitbereich, der die Diffusionskonstante widerspiegelt, sind auf statistische Schwankungen begrenzt. Die einzige systematische Abhängigkeit von der Systemgröße findet man beim Maximum des Diffusionskoeffizienten, welches bis auf die kleinste Kettenanzahl mit der Kettenanzahl K abnimmt. Eigentlich würde man Effekte der endlichen Größe eher bei langen Zeiten erwarten, bei denen das Nanoteilchen eine weitere Strecke diffundiert ist und nicht im subdiffusiven Bereich, wo es sich im Mittel weniger als einen halben Monomerdurchmesser bewegt hat. Der Grund der Abweichungen im Maximum des Diffusionskoeffizienten ist, dass, wie auch bei Simulationen mit unterschiedlich großen Nanopartikeln, die Monomerdichte bei Simulationen verschiedener Systemgrößen unter konstantem Druck nicht gleich ist, sondern leicht mit der Größe ansteigt. Für das kleinste System ist diese $\rho = 0.879$ und für das größte $\rho = 0.887$. Da die Unterschiede sehr gering sind, kann man trotzdem festhalten, dass das System mit $K = 1572$ für den Zweck dieser Arbeit groß genug ist.

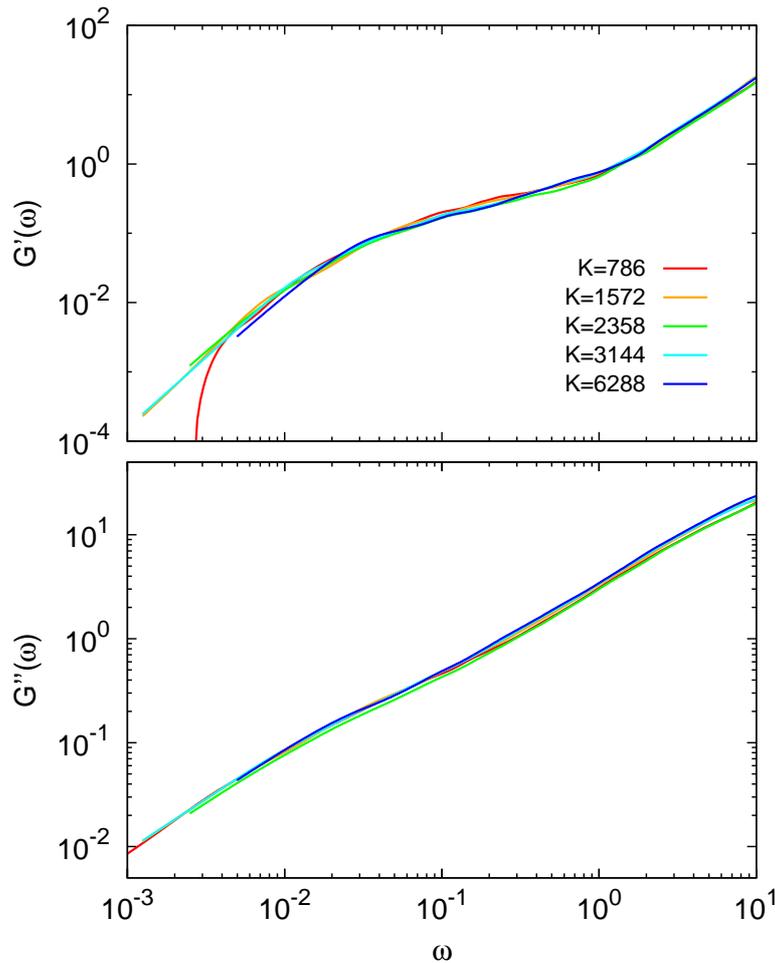


Abb. 5.7: Komplexe Module aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel bei verschiedenen Systemgrößen. K ist die Anzahl der Polymerketten gleicher Länge $N = 10$. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul.

5.4.2 Komplexe Module

Außer bei der kleinsten Systemgröße sieht man auch bei den Modulen (Abb. 5.7) nur geringe Unterschiede. Die Abweichungen bei kleinen Frequenzen und die verschiedenen minimalen Frequenzen sind durch die Schwankungen bei der Diffusionskonstante (Wert und Zeitpunkt der einsetzenden Diffusion) bestimmt. Den Einfluss der leicht unterschiedlichen Monomerdichte sieht man an den Modulen kaum noch, da numerische Unsicherheiten einen relativ größeren Effekt auf die Ergebnisse haben. Somit ist gezeigt, dass die gewählte Systemgröße von $NK \approx 16000$ Monomeren ausreichend ist, um Effekte der endlichen Größe vernachlässigen zu können.

5.5 Vergleich mit der Kettenschwerpunktsbewegung

5.5.1 Bewegung des Kettenschwerpunktes

Die Polymerketten selbst können auch als suspendierte Nanoteilchen angesehen werden. Dabei ist jedoch die Form des Teilchens keine perfekte Kugel und unterliegt ständigen Schwankungen. Außerdem können sich die Ketten gegenseitig durchdringen und so die Beweglichkeit einschränken. Dieser Effekt ist bei langen Ketten ausgeprägter als bei den hier untersuchten kurzen Ketten mit $N = 10$.

Die Bewegung der Kettenschwerpunkte (COM, *Center Of Mass*) im Vergleich zu der eines Nanopartikels der Größe $R_0 = 2$ ist in Abbildung 5.8 zu sehen. Der ballistische Bereich unterscheidet sich aufgrund der geringeren Masse der Ketten ($M_{COM} = 10$ zu $M = 25$ des Nanoteilchens), da der Anstieg hier bei gleicher Temperatur antiproportional zur Masse ist. Die Zeitskala, auf der der subdiffusive und diffusive Bereiche erreicht wird, ist jedoch gleich, was besonders gut am instantanen Diffusionskoeffizienten $D(t)$ und der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$ zu sehen ist, bei der die Vorzeichenumkehr zur gleichen Zeit stattfindet. Dass es überhaupt einen subdiffusiven Bereich in der Kettenschwerpunktsbewegung gibt, war eine zeitlang eher überraschend, da das Rouse-Modell, das bei kurzen Ketten und auch in einem gewissen Zeitbereich bei langen Ketten Anwendung finden sollte, nur ein einfaches diffusives Verhalten vorhersagt [120]. Doch sowohl Simulationen als auch Experimente an verschiedenen Polymerschmelzen zeigen einen subdiffusiven Bereich mit einem ähnlichen Exponenten, wie er auch in dieser Arbeit gefunden wurde [121–125]. Die theoretische Beschreibung dieses Bereiches beruht auf der Hinzunahme der Interketten-Wechselwirkung [126, 127] und/oder der hydrodynamischen und viskoelastischen Effekte in der Schmelze [118, 128, 129]. Der Exponent 0.8 beim mittleren Verschiebungsquadrat ergibt sich dabei aus der Überlagerung einer superdiffusiven Bewegung bei kleineren Zeiten und der diffusiven Bewegung bei größeren Zeiten mit einem subdiffusiven Bereich mit Exponent 0.5 [118]. Bei der Geschwindigkeits-Autokorrelation sieht man die viskoelastische Rückverformung der Schmelze an dem Exponenten -1.5 der negativen Relaxation, welche nicht mit den hydrodynamischen Langzeitausläufern zu verwechseln sind, die zwar auch den Exponenten -1.5 haben, aber positiv sind [118]. Der Diffusionskoeffizient ist bei der Kettenbewegung etwa doppelt so groß wie bei der Partikelbewegung, was genau dem Verhältnis der Radien entspricht, wenn man für die Kette den Gyrationradius $R_g = 1.5$ und für den Nanopartikel wie gehabt $R = R_0 + 1 = 3$ annimmt. An den Bewegungsgrößen kann man daher nicht unterscheiden, ob es sich um die Bewegung des Kettenschwerpunktes handelt oder um die eines Nanoteilchens der Masse $M = 10$ mit Radius $R = 1.5$ bzw. $R_0 = 0.5$.

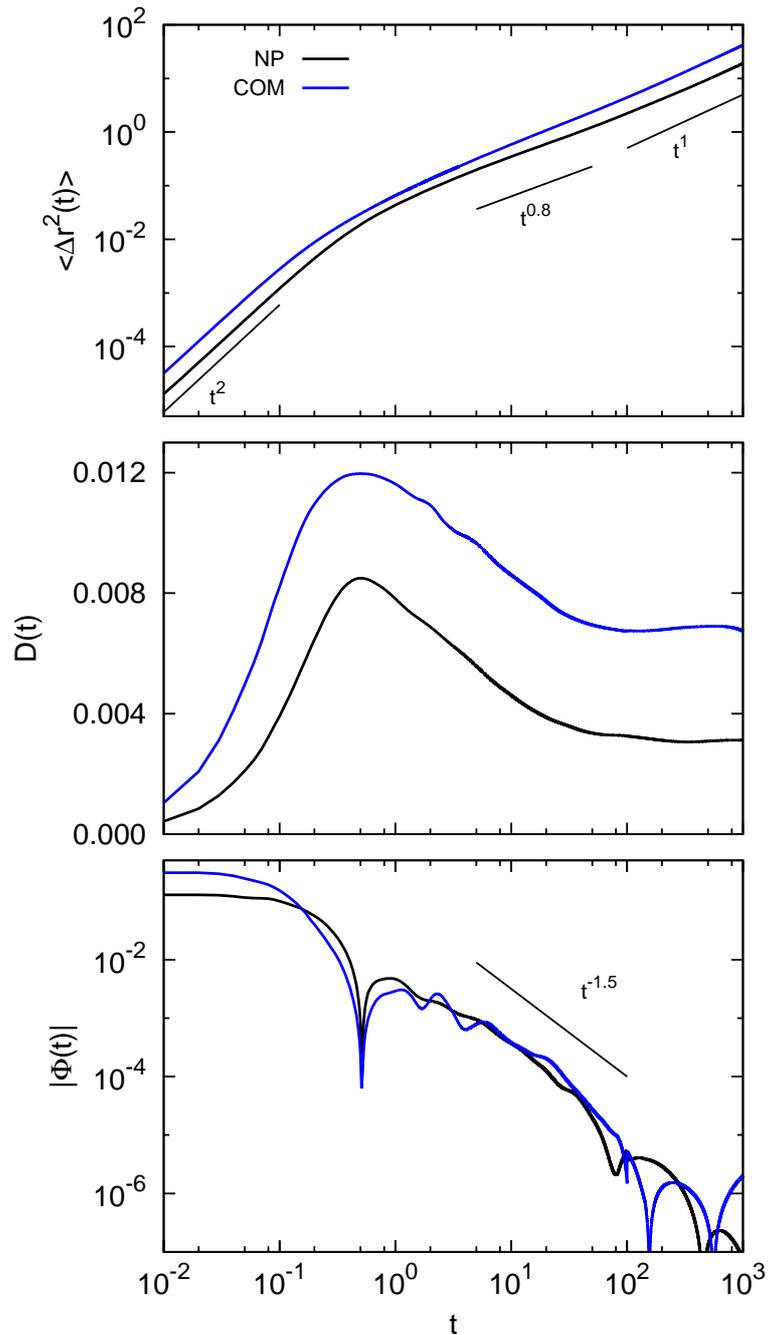


Abb. 5.8: Bewegung des Kettenschwerpunktes (COM) im Vergleich zur Bewegung eines Nanopartikels (NP) mit Radius $R_0 = 2$. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; mitte: instantaner Diffusionskoeffizient; unten: Betrag der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion.

5.5.2 Komplexe Module

Wendet man das mikrorheologische Vorgehen auf den Kettenschwerpunkt als Nanoteilchen an, erhält man die in Abb. 5.9 gezeigten komplexen Module (blau). Es gibt leichte Abweichungen zu den Nanopartikel-Ergebnissen (schwarz); der Speichermodul ist etwas niedriger und der Verlustmodul steigt mit steigender Frequenz etwas stärker. Diese Form der Abwei-

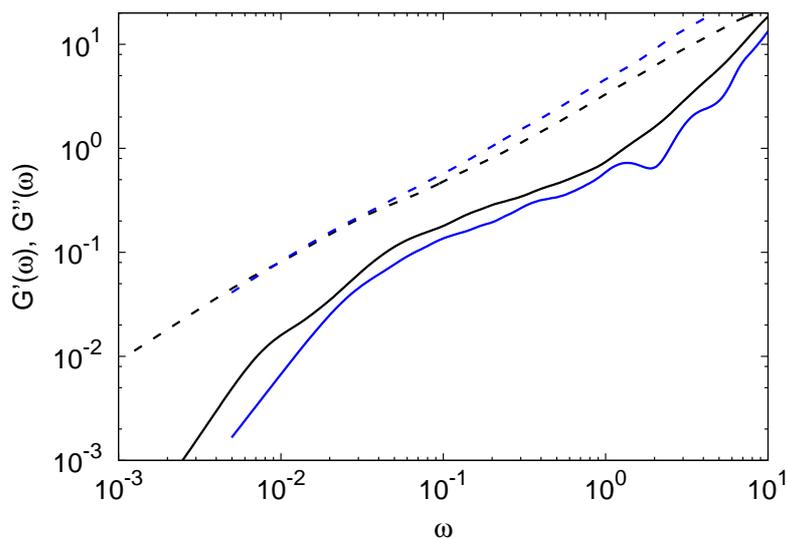


Abb. 5.9: Speicher- (durchgezogen) und Verlustmodul (gestrichelt) bei Verwendung des Kettenschwerpunktes (blau) oder eines Nanopartikels mit Radius $R_0 = 2$ (schwarz) als Tracer.

chungen kann aufgrund der gegensätzlichen Richtungen nicht mit einem Faktor kompensiert werden, den man für eine veränderte Randbedingung ($\nu > 4$) oder einen verschiedenen effektiven Radius ($R \neq 1.5$) annehmen könnte. Das qualitative Verhalten der Module wird jedoch auch mit der Kettenschwerpunktsbewegung gut wiedergegeben.

5.5.3 Korrelierte intermolekulare Dynamik

In diesem Abschnitt soll die Frage geklärt werden, welche Prozesse zur Relaxation in einer Polymerschmelze führen und ob ein eingebetteter Nanopartikel an diese koppelt. Morhenn et al. zeigen in [130] anhand von Neutronenstreuexperimenten und Molekulardynamik-Simulationen, dass die Relaxation in einer Polymerschmelze aus $C_{100}H_{202}$ -Ketten aus drei Bereichen besteht. Bei kurzen Zeiten führen schnelle Rotationen der Bindungswinkel zu einer Kurzzeitrelaxation und die Langzeitrelaxation beruht auf den Bewegungen der kompletten Kette. Das letztere ist übertragbar auf das Modell, welches in der vorliegenden Arbeit untersucht wird. Da jedoch kein Bindungswinkel-Potential vorhanden ist, ist der Grund für die Kurzzeitrelaxation die allgemeine lokale segmentelle Bewegung innerhalb der Ketten. Die dritte, mittlere Relaxationsphase entspricht der subdiffusiven Bewegung der Monomere und Ketten. Um diese Phase besser verstehen zu können, wird die korrelierte intermolekulare Dynamik anhand der folgenden Definition untersucht [130]:

$$s(t) = \left\langle \frac{\Delta \mathbf{r}_j(t) \cdot \Delta \mathbf{r}_{j'}(t)}{|\Delta \mathbf{r}_j(t)| |\Delta \mathbf{r}_{j'}(t)|} \right\rangle. \quad (5.16)$$

Dabei wird über die Zeit gemittelt und über alle Monomere j , wobei j' jeweils der nächste Nachbar von j in einer anderen Kette ist. $\Delta \mathbf{r}_j(t)$ ist die Verschiebung des Monomers j während der Zeit t . Falls keine korrelierte Bewegung vorhanden ist, wird diese Größe Null, ansonsten ist sie positiv (Korrelation) oder negativ (Antikorrelation). Entsprechend dieser Vorgehensweise wird außerdem die Korrelation zwischen der Nanopartikel-Bewegung und den

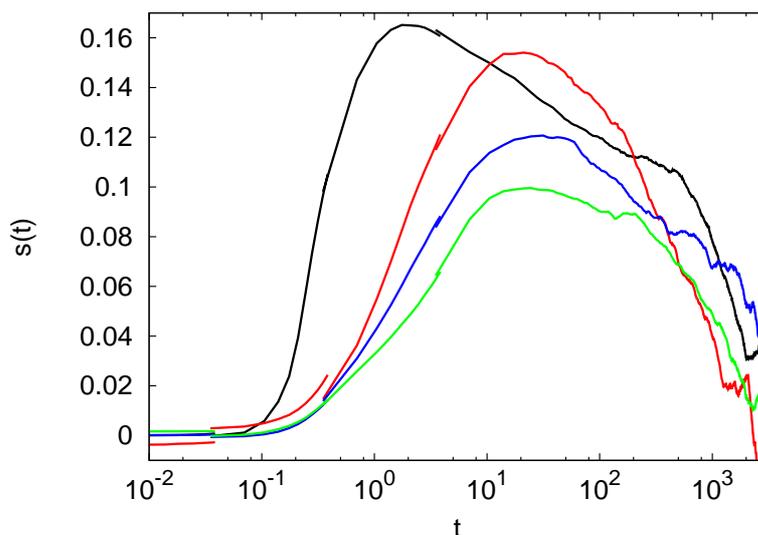


Abb. 5.10: Korrelierte intermolekulare Dynamik $s(t)$ zwischen Monomeren (schwarz) und Nanopartikel und Monomeren bei verschiedenem Nanopartikelradius R_0 von 1 (rot), 2 (blau) und 3 (grün).⁷

benachbarten Monomeren berechnet. Dabei ist $\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_{NP}(t)$ die Position des Nanopartikels und die Monomere j' , über welche gemittelt wird, befinden sich im maximalen Abstand von $R_0 + 2$ zum Partikel-Zentrum. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.10 zu sehen. Sowohl die Monomer-Monomer- als auch die Partikel-Monomer-Korrelation zeigen ein Maximum, da Wechselwirkungen im ballistischen Regime kaum vorhanden sind und sich jede einzelne Kette und das Nanoteilchen auf lange Sicht diffusiv und somit wiederum unabhängig bewegen. Im Vergleich zu [130] fällt $s(t)$ der Monomere langsamer ab und hat einen geringeren Maximalwert, was mit dem unterschiedlichen Modell und der Art der Simulation zusammenhängt. Die Zeitskala des Maximums entspricht jedoch wie dort dem subdiffusiven Regime der Kettenschwerpunktsbewegung. Die Partikel-Monomer-Korrelation erreicht ihr Maximum zu einem späteren Zeitpunkt, was in der geringeren mittleren Verschiebung des Nanoteilchens begründet ist, der zu dieser Zeit gerade eine Strecke von etwa einem Monomerdurchmesser zurückgelegt hat. Außerdem ist das Maximum niedriger, also die Korrelation zwischen Partikel- und Monomerbewegung geringer als die zwischen den Monomeren. Dieser Unterschied kann jedoch nur qualitativ betrachtet werden, da bei der Korrelation der Monomere nur jeweils die Bewegung zweier Monomere betrachtet wird und bei der Nanopartikel-Monomer-Korrelation etwa 160 Monomere (bei $R_0 = 2$) zum Ergebnis beitragen. Mit steigendem Partikelradius nimmt die Korrelation ab; das Maximum bleibt jedoch ungefähr an derselben Position. Im Falle $R_0 = 0$, bei dem der Nanopartikel mit den Monomeren der Ketten identisch ist, würde man erwarten, dass das Maximum mit dem der Monomer-Monomer-Korrelation zusammenfällt und aufgrund der höheren Anzahl an Monomeren, über die gemittelt wird, eine geringere Amplitude hat. Dieser Fall wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, könnte aber Aufschlüsse darüber geben, welchen Einfluss die Kettenbindung auf die kollektive Bewegung hat, falls die genannten Erwartungen nicht eintreffen.

⁷Die Sprünge, die vor allem bei der roten Kurve zu sehen sind, stammen von einer leicht verschiedenen Statistik in Bereichen mit unterschiedlicher zeitlicher Auflösung. Es ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, die Statistik ausreichend zu erhöhen.

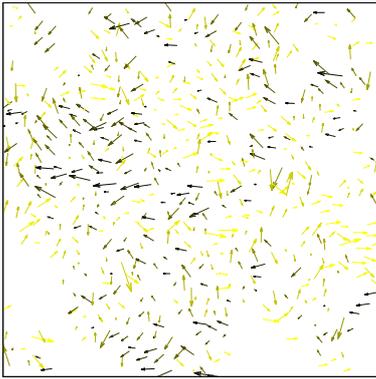


Abb. 5.11: Zweidimensionale Verschiebungen der Monomere in einer Schicht der Dicke 1.4 über eine Zeitspanne von $t = 3.5$. Gleiche Farben zeigen gleiche Richtungen.

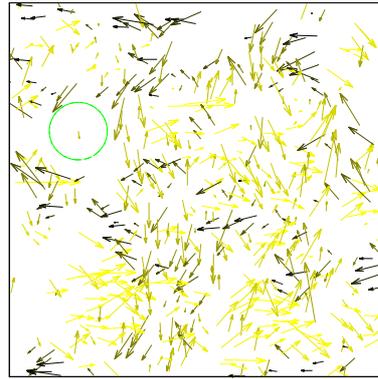


Abb. 5.12: Zweidimensionale Verschiebungen der Monomere und des Nanopartikels (grüner Kreis) in einer Schicht der Dicke 1.4 über eine Zeitspanne von $t = 35$. Gleiche Farben zeigen gleiche Richtungen.

Die intermediäre Relaxation findet direkt nach dem Maximum in der intermolekularen Korrelation statt und lässt sich daher als Relaxation der lokalen Bindungsvektoren erklären [130]. Wie in [130] sieht man die Korrelationen auch direkt an den zweidimensionalen Verschiebungen der Monomere bzw. des Partikels (Abbildungen 5.11 und 5.12). Dabei sind die Verschiebungen der Monomere einer Schicht der Dicke 1.4 während den Zeiten 3.5, welche etwa dem Maximum in der Monomer-Monomer-Korrelation entspricht, und 35, welche etwa dem Maximum in der Partikel-Monomer-Korrelation entspricht, dargestellt. Die Richtung der Verschiebungen ist durch unterschiedlich helle bzw. verschiedenfarbige Vektoren angezeigt und es sind deutlich Bereiche hoher Korrelation zu erkennen.

5.6 Abhängigkeit von der Kettenlänge

Das Größenverhältnis zwischen Polymeren und Nanopartikeln kann auch durch Verändern der Kettenlänge eingestellt werden. Um im nichtverschlaufenen Bereich der Schmelze zu bleiben (Verschlaufungslänge $N_e = 35$ [57]), wird neben $N = 10$ nur eine weitere Kettenlänge, $N = 20$, untersucht. Natürlich könnte man auch Simulationen mit längeren und verschlaufenen Ketten durchführen, aber dann muss man noch mehr darauf achten, dass die Simulationsbox groß genug ist, damit die Ketten durch die periodischen Randbedingungen nicht mit sich selbst wechselwirken, und man muss die theoretische Behandlung, die bei kurz-kettigen Schmelzen zu einem großen Anteil mit dem Rouse-Modell möglich ist, um die Reptationstheorie erweitern. Bei dieser Theorie wird die Dynamik einer Kette innerhalb einer Röhre, die die anderen Ketten bilden, beschrieben, was dazu führt, dass einige Potenzgesetze einen anderen Exponenten erhalten. So sinkt z.B. der Exponent im mittleren Verschiebungsquadrat der Monomere auf $1/4$, da die Beweglichkeit auf einer bestimmten Zeitskala eingeschränkt ist (siehe z.B. [131]). Möchte man lange Ketten ohne den Einfluss der Verschlaufungen studieren, muss man das Modell so anpassen, dass sich die Ketten gegenseitig durchkreuzen können. Dies schafft man zum Beispiel, indem man die Federkonstante des FENE-Potentials (Gleichung (2.2)) verringert.

Auf eine Variation des Nanopartikelradius wird verzichtet und nur der Fall $R_0 = 2$ behandelt. Die Partikel-Monomer-Wechselwirkung beträgt $\epsilon_{pm} = 1$ und das Nanoteilchen hat die Masse $M = 25$. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.6.1 Bewegung des Nanopartikels

In Abbildung 5.13 ist die Bewegung des Nanopartikels in den zwei verschiedenen Polymer-schmelzen zu sehen. Der ballistische Bereich ist unabhängig von der Kettenlänge, da der Partikel die Monomere noch nicht bzw. nur vereinzelt spürt. Ab dem subdiffusiven Bereich treten Unterschiede auf, da die längeren Ketten die Bewegung des Nanoteilchens stärker einschränken. Man kann sich vorstellen, dass das Nanoteilchen länger braucht, um sich seinen Weg zwischen den Ketten hindurch zu bahnen, was dazu führt, dass die Diffusion erst später einsetzt. Außerdem ist die Diffusionskonstante des Partikels in der Schmelze der längeren Ketten um fast die Hälfte kleiner ($0.0017/0.0031 \approx 0.55$). Dieses antiproportionale Verhalten wird auch in [105, 112, 114] gefunden und entsteht durch die direkte Proportionalität der Viskosität zur Kettenlänge bei unverschlaufenen Ketten [132, 133] und der Gültigkeit des Stokes-Einstein-Gesetzes $D \propto 1/\eta \propto 1/N$. Die mittels des Drucktensors berechneten Viskositäten η_{ST} zeigen die zu erwartende Proportionalität: $17.8/8.5 \approx 2.1 \approx 2 = 20/10$.

Tabelle 5.2: Simulationsparameter für Kettenlänge, N , Anzahl Polymerketten, K , Nanopartikelradius, R_0 , Breite der Simulationsbox, L , Anzahldichte der Monomere, ρ , Volumenanteil des Nanopartikels, Φ_p , und resultierende Werte für die Diffusionskonstante, D , die zero-shear Viskosität nach mikrorheologischer Analyse, η_{MR} , und aus der Drucktensor-Autokorrelation, η_{ST} . Die angegebenen Unsicherheiten sind Abschätzungen aus Teilsimulationen (n Simulationen der Länge t_n ergeben eine Simulation der Länge nt_n).

N	K	R_0	L	ρ	Φ_p	D	η_{MR}	η_{ST}
10	1572	2	26.17	0.88	0.0063	0.0031 ± 0.0012	9.0 ± 2.8	8.5 ± 1.4
20	786	2	26.03	0.89	0.0064	0.0017 ± 0.0007	15.9 ± 2.8	17.8 ± 5.4

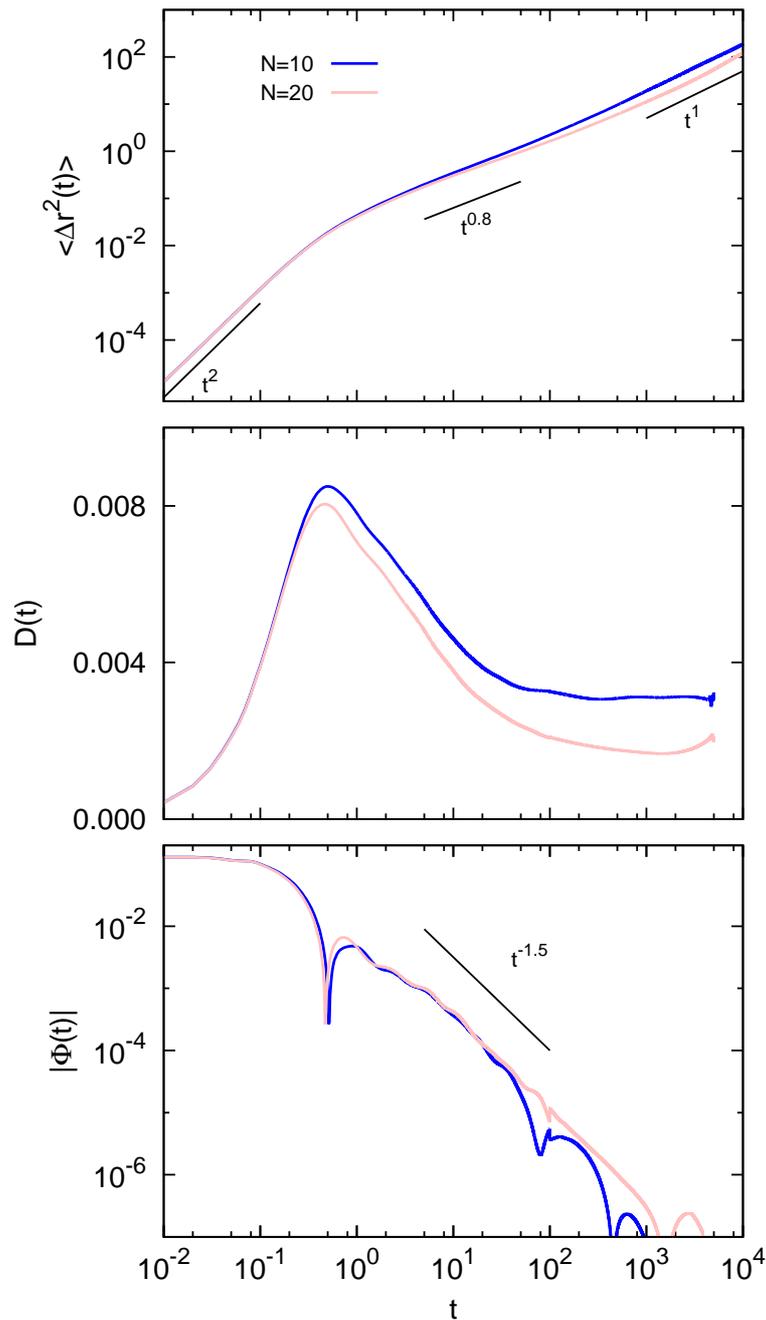


Abb. 5.13: Bewegungsgrößen der Nanopartikel in Polymerschmelzen mit verschiedenen Kettenlängen. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; mitte: instantaner Diffusionskoeffizient; unten: Betrag der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion.

Für deutlich längere Ketten, bei denen der Nanopartikel im Vergleich zum Gyrationradius kleiner ist, ändert sich das Verhalten dahingehend, dass die Diffusionskonstante unabhängig von der Kettenlänge wird, weil der Partikel nur noch die lokale Mikroviskosität der Schmelze spürt [105, 112, 114].

Auch an der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion sieht man, dass der subdiffusive

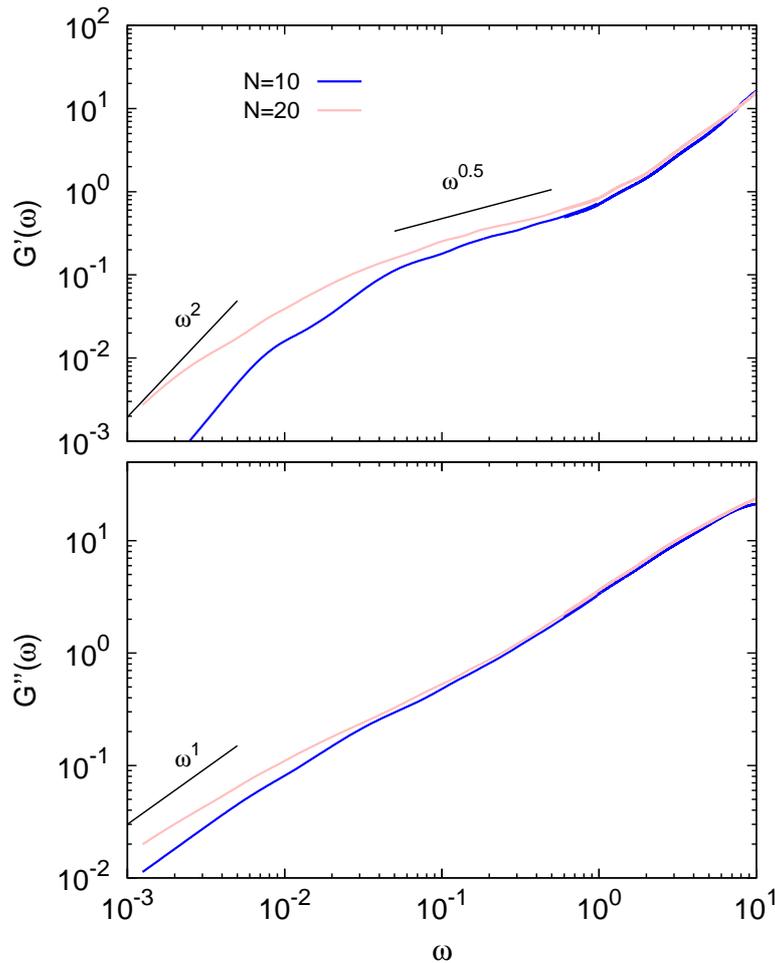


Abb. 5.14: Komplexe Module aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel in Polymerschmelzen mit verschiedenen Kettenlängen. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul.

Bereich bei den längeren Ketten ausgedehnter ist, da der Exponent von -1.5 über einen größeren Zeitraum stabil ist.

5.6.2 Komplexe Module

Im Frequenzbereich ergeben sich die in Abbildung 5.14 gezeigten Module. Der ballistische Hochfrequenzbereich stimmt bei beiden Kettenlängen überein. Das daran anschließende sub-lineare Regime ist bei den längeren Ketten ausgedehnter. Für kleine Frequenzen ergeben sich die erwarteten ω^1 - und ω^2 -Verhalten bei den längeren Ketten erst bei kleineren Frequenzen.

5.7 Abhängigkeit von der Partikel-Polymer-Wechselwirkung

Als nächstes soll untersucht werden, wie sich die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Nanopartikel und den Monomeren, welche durch den Parameter ϵ_{pm} bestimmt wird (siehe Gl. (2.3)), auf die Ergebnisse der passiven Mikrorheologie auswirkt. In der theoretischen Beschreibung der Bewegung des Nanopartikels und damit auch in den Gleichungen für die Mikrorheologie tritt dieser Parameter nicht explizit auf. Intuitiv geht man jedoch davon aus, dass eine unterschiedlich starke Anziehung zwischen Partikel und Polymeren auch zu einer zumindest geringen Veränderung der Dynamik führt. Für ein System mit Nanopartikel der Größe $R_0 = 2$ wird daher die Partikel-Polymer-Wechselwirkung variiert. Der Parameter ϵ_{pm} nimmt die Werte 0.5, 1, 2 und 3 an. In den Abbildungen dieses Abschnitts wird auf den Index pm wegen der Eindeutigkeit verzichtet. Die Parameter der Simulationen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

5.7.1 Bewegung des Nanopartikels

Abbildung 5.15 zeigt die Bewegung des Nanopartikels bei den verschiedenen Wechselwirkungsstärken. Im mittleren Verschiebungsquadrat ist der Einfluss nicht sehr deutlich zu erkennen. Bei allen Simulationen sind die drei Bewegungsregime (ballistisch, subdiffusiv, diffusiv) zu sehen. Stärkere Unterschiede zeigt der instantane Diffusionskoeffizient. Die Diffusionskonstante ist für die beiden schwächsten Wechselwirkungen gleich, jedoch bei stärkerer Wechselwirkung etwas reduziert, was man sich dadurch vorstellen kann, dass die Monomere an der Oberfläche des Nanoteilchens eine Art Kruste bilden und mit diesem mit diffundieren, was die Diffusion ein wenig behindert. Die Reduktion der Diffusionskonstanten wurde auch in den Simulationen von Liu et al. [112] gefunden und von Egorov mit einer Modenkopplungstheorie bestätigt [114]. Den stärksten Einfluss der Wechselwirkung sieht man bei dem Maximum des Diffusionskoeffizienten, das den Übergang vom ballistischen zum subdiffusiven Regime anzeigt. Dieses nimmt deutlich mit zunehmender Wechselwirkung ab und verändert seine Form, sodass der maximale Wert erst bei einer späteren Zeit erreicht wird. In der Geschwindigkeits-Autokorrelation zeigt sich dies durch die Verzögerung des Vorzeichenwechsels. Der physikalische Hintergrund für das unterschiedliche Verhalten in diesem Bereich ist die Veränderung der Struktur der Polymerschmelze in der direkten Umgebung

Tabelle 5.3: Simulationsparameter für Kettenlänge, N , Anzahl Polymerketten, K , Partikel-Monomer-Wechselwirkung, ϵ_{pm} , Breite der Simulationsbox, L , Anzahldichte der Monomere, ρ , Volumenanteil des Nanopartikels, Φ_p , und resultierende Werte für die Diffusionskonstante, D , die zero-shear Viskosität nach mikrorheologischer Analyse, η_{MR} , und aus der Drucktensor-Autokorrelation, η_{ST} . Die angegebenen Unsicherheiten sind Abschätzungen aus Teilsimulationen (n Simulationen der Länge t_n ergeben eine Simulation der Länge nt_n).

N	K	ϵ_{pm}	L	ρ	Φ_p	D	η_{MR}	η_{ST}
10	1572	0.5	26.16	0.88	0.0063	0.00312 ± 0.00028	9.0 ± 0.9	8.5 ± 1.2
10	1572	1	26.17	0.88	0.0063	0.00312 ± 0.00010	9.0 ± 0.3	8.5 ± 1.4
10	1572	2	26.16	0.88	0.0063	0.00263 ± 0.00016	10.6 ± 0.7	8.4 ± 1.7
10	1572	3	26.16	0.88	0.0063	0.00243 ± 0.00029	11.4 ± 1.4	8.2 ± 1.7

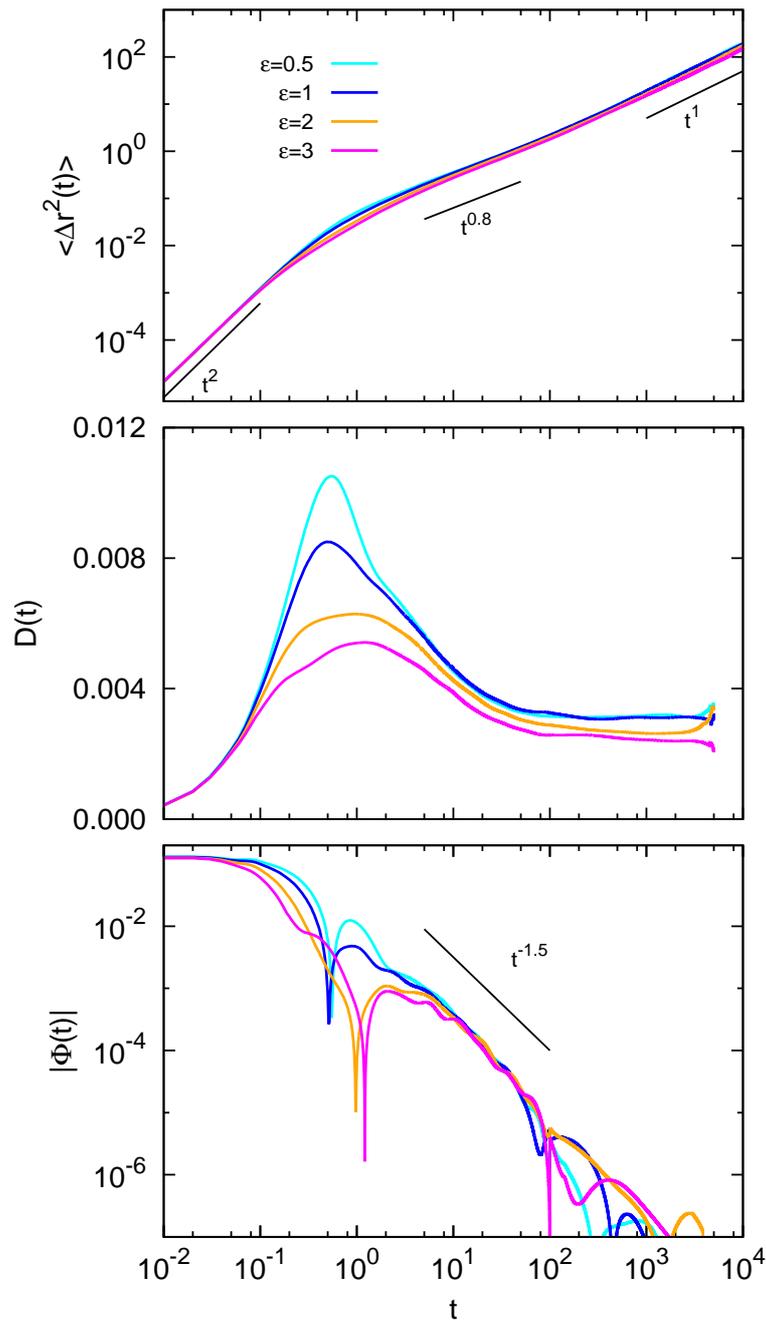


Abb. 5.15: Bewegungsgrößen der Nanopartikel bei verschieden starker Partikel-Monomer-Wechselwirkung. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; mitte: instantaner Diffusionskoeffizient; unten: Betrag der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion.

des Nanopartikels. Z.B. sieht man an dem Profil der Monomeranzahldichte in Abbildung 5.16, dass die Schalenbildung mit zunehmender Wechselwirkung deutlicher ausgeprägt ist, sich also mehr Monomere an der Oberfläche des Partikels befinden. Durch diese Anhäufung an Monomeren dauert es länger bis der Partikel „merkt“, dass er sich zwischen Polymerketten bewegt, was zu dem subdiffusiven Bereich führt. An der Dynamik der Polymere in

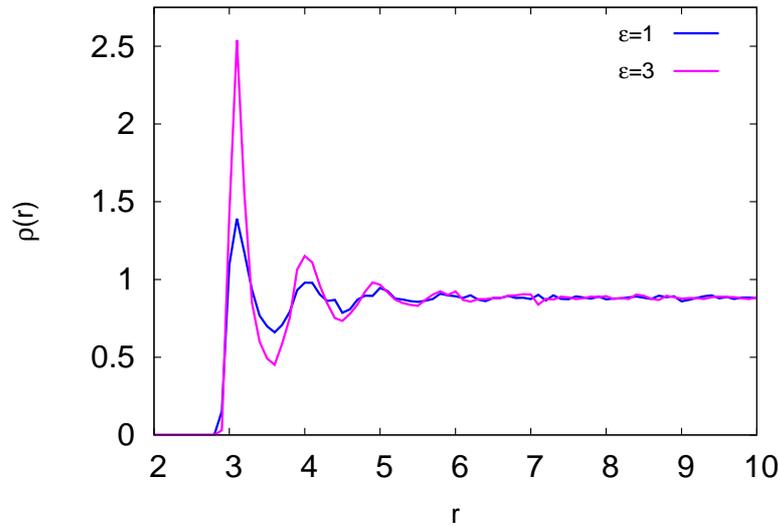


Abb. 5.16: Monomerdichte in Abhängigkeit vom Abstand zum Nanopartikelmittelpunkt bei verschiedenen starker Partikel-Polymer-Wechselwirkung $\epsilon = \epsilon_{pm}$.

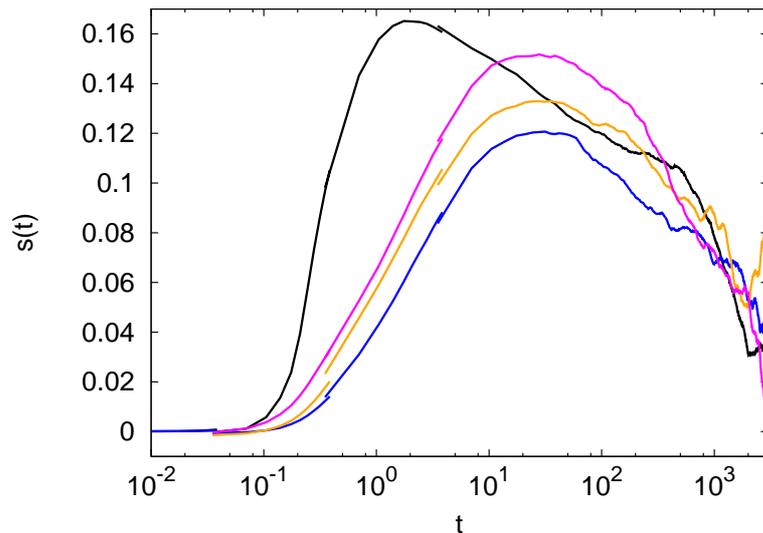


Abb. 5.17: Korrelierte intermolekulare Dynamik $s(t)$ zwischen Monomeren (schwarz) und Nanopartikel und Monomeren bei verschiedener Partikel-Polymer-Wechselwirkung ϵ_{pm} von 1 (blau), 2 (orange) und 3 (magenta).

der Umgebung des Nanoteilchens konnte keine Veränderung festgestellt werden, was anhand der mittleren Verschiebungsquadrate der Monomere in verschiedenem Abstand zum Nanoteilchen untersucht wurde. Was jedoch gefunden wird ist eine erhöhte korrelierte Dynamik zwischen Nanopartikel und Monomeren. Dies ist anhand der Funktion $s(t)$, welche in Abschnitt 5.5 nach dem Vorbild in [130] eingeführt wurde, in Abbildung 5.17 zu sehen. Die Höhe des Maximums hängt von der Partikel-Polymer-Wechselwirkung ϵ_{pm} ab. Je stärker die Wechselwirkung, desto stärker korrelieren die Verschiebungen. Die Position des Maximums ist dabei unabhängig von der Wechselwirkungsstärke und entspricht dem Bereich des

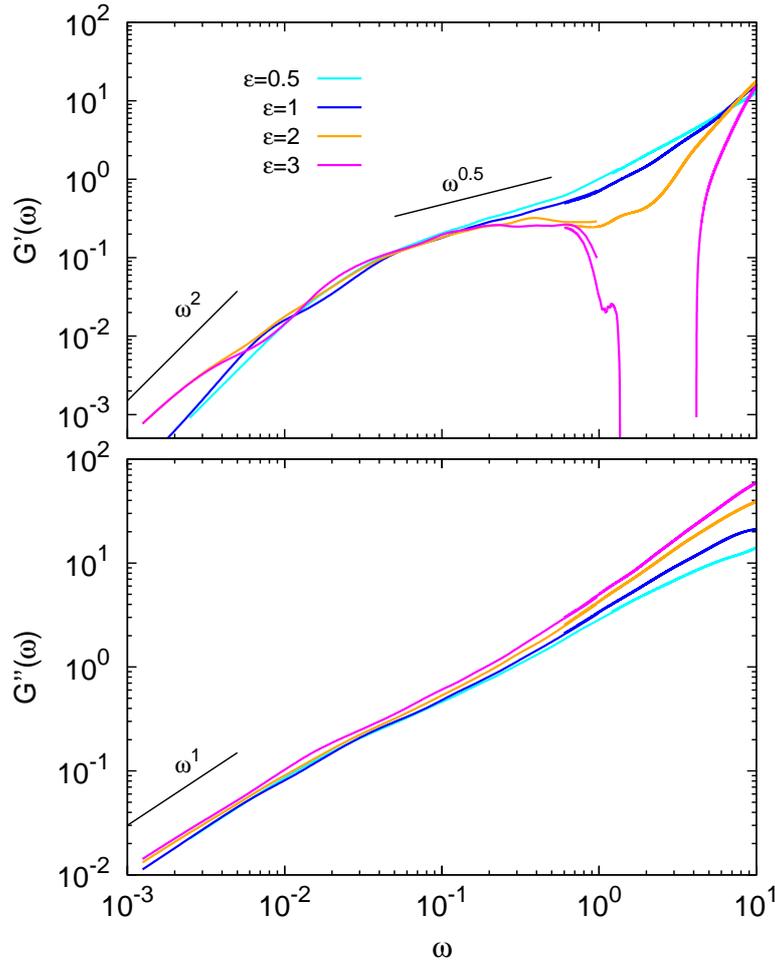


Abb. 5.18: Komplexe Module aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel bei verschiedener Partikel-Monomer-Wechselwirkung $\epsilon = \epsilon_{pm}$. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul.

Übergangs vom subdiffusiven zum diffusiven Regime.

5.7.2 Komplexe Module

Wendet man die Gleichungen (5.14) und (5.15) zur Berechnung der komplexen Module auf die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Wechselwirkungen an, erhält man die in Abbildung 5.18 gezeigten Module. Der Verlustmodul ändert sich im Wesentlichen nur bei hohen Frequenzen, wo er mit steigender Wechselwirkung zunimmt. Dies folgt aus der erhöhten Monomerdichte in der Nähe des Nanopartikels, wodurch dieser durch mehr Wechselwirkungspartner mehr Energie an seine Umgebung abgibt. Die leichte Abweichung der Diffusionskonstanten äußert sich in einer leichten Verschiebung des Verlustmoduls bei kleinen Frequenzen. Beim Speichermodul sieht man auch eine Erhöhung bei kleinen Frequenzen und ein Absinken im Bereich $0.5 < \omega < 10$, was sogar zu negativen Werten führt. Dies ist jedoch aus physikalischer Sicht nicht sinnvoll und deutet darauf hin, dass die Annahmen zur Herleitung der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung für diese Stärke der attraktiven Wechselwirkung nicht mehr zutreffend bzw. nicht ausreichend sind.

5.7.3 Monomerhülle

Das Problem eines negativ werdenden Moduls tritt nur beim Speichermodul auf, der mit Gleichung (5.14) berechnet wird:

$$G'(\omega) = \frac{\omega^2}{\nu\pi R} \left(\frac{k_B T E'(\omega)}{(D - \omega E''(\omega))^2 + (\omega E'(\omega))^2} + M \right). \quad (5.17)$$

Diese wird negativ, wenn $E'(\omega)$ negativ ist und die Masse M des Nanopartikels nicht ausreicht, den negativen Term auszugleichen. Davon ausgehend lässt sich eine einfache Überlegung anknüpfen: Der Diffusionskoeffizient ist leicht reduziert bei einer starken Wechselwirkung. Dies kann man anhand des Stokes-Einstein-Gesetzes auch damit deuten, dass sich der Radius des Teilchens etwas erhöht. Ein erhöhter Radius lässt sich darauf zurückführen, dass sich eine Hülle aus Monomeren um den Partikel bildet, die mit dem Partikel zusammen diffundiert. Diese zusätzliche Hülle bringt eine entsprechende zusätzliche Masse mit sich. Es liegt also nahe, einen von ϵ_{pm} abhängigen Radius R_ϵ und eine von ϵ_{pm} abhängige Masse M_ϵ einzuführen:

$$R_\epsilon(\epsilon_{pm}) = R_\epsilon(\epsilon_{pm} = 1) \frac{D(\epsilon_{pm} = 1)}{D(\epsilon_{pm})} \quad (5.18)$$

$$M_\epsilon(\epsilon_{pm}) = M_\epsilon(\epsilon_{pm} = 1) + \int_{R_\epsilon(\epsilon_{pm}=1)}^{R_\epsilon(\epsilon_{pm})} \rho(r) A(r) dr, \quad (5.19)$$

wobei $A(r)$ die Oberfläche einer Kugel mit Radius r ist. Nimmt man an, dass $R_\epsilon(\epsilon_{pm} = 1)$ wie bisher $R_0 + 1$ ist und $M_\epsilon(\epsilon_{pm} = 1) = 25$, ergeben sich folgende Werte für die zwei stärkeren Wechselwirkungen:

$$\begin{aligned} R_\epsilon(\epsilon_{pm} = 2) &= 3.6 \\ R_\epsilon(\epsilon_{pm} = 3) &= 3.9 \\ M_\epsilon(\epsilon_{pm} = 2) &= 34.1 \\ M_\epsilon(\epsilon_{pm} = 3) &= 38.0. \end{aligned}$$

Die Idee, einen effektiven hydrodynamischen Radius, der abhängig von der Wechselwirkungsstärke ist, einzuführen, findet man auch in [112], wo ein größerer Bereich an Wechselwirkungsstärken untersucht wurde. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit werden in [114] mit einer Modenkopplungstheorie verglichen, welche eine sehr gute Übereinstimmung liefert. Setzt man die angegebenen Werte in Gleichung (5.14) anstelle von R und M ein, erhält man den in Abb. 5.19 gezeigten Speichermodul. Mit dieser einfachen Idee erhält man physikalisch sinnvolle Module, die nicht negativ werden. Jedoch steigt der Speichermodul bei hohen Frequenzen mit dieser Methode zu stark an, da die vergrößerte Masse schneller zum Dominieren des Inertialterms $M\omega^2$ führt. Dieses einfache Bild ist daher nicht ausreichend, um die exakten Module zu rekonstruieren, und die Wahl der wechselwirkungsabhängigen Masse kann auch auf anderem Wege geschehen und nicht theoretisch begründet werden. Die Bestätigung der wechselwirkungsabhängigen Diffusionskonstante durch eine Modenkopplungstheorie und der damit verbundene effektive hydrodynamische Radius [112, 114] helfen nicht dabei, die veränderte Dynamik des Nanopartikels im prä-diffusiven Bereich in die richtigen komplexen

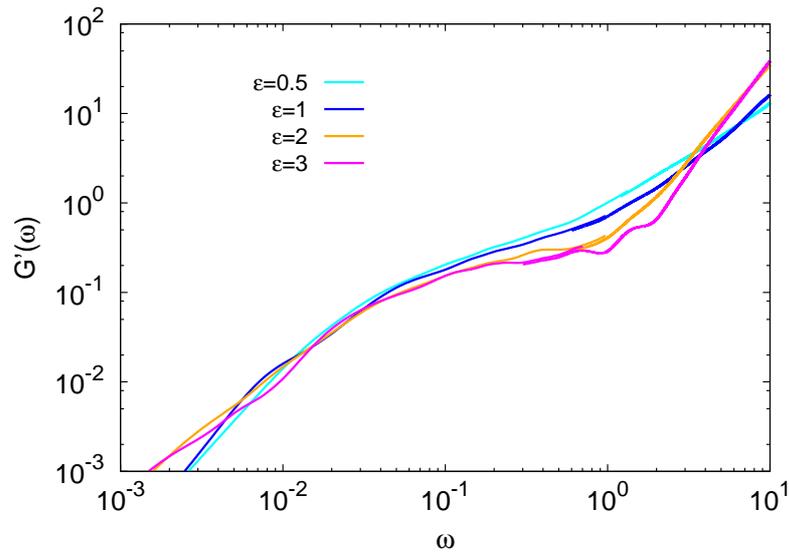


Abb. 5.19: Speichermodule aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel bei verschiedener Partikel-Monomer-Wechselwirkung $\epsilon = \epsilon_{pm}$ und Verwendung effektiver Massen und Radien.

Module der Polymerschmelze umzurechnen. Betrachtet man nur den ballistischen Bereich der Nanopartikelbewegung, ist kein Anzeichen einer veränderten Masse zu sehen, welche sich in einer Verschiebung des mittleren Verschiebungsquadrates äußern würde. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass das einfache Bild einer Monomerhülle ungenügend ist. Festhalten kann man jedoch, dass die Masse einen hohen Einfluss hat, weshalb im nächsten Abschnitt der Einfluss der reinen Nanopartikelmasse auf die Bewegung des Partikels in der Polymerschmelze untersucht werden soll.

5.8 Abhängigkeit von der Partikelmasse

Da im letzten Abschnitt festgestellt wurde, dass die Wahl der Masse des Nanopartikels bei der Auswertung der Mikrorheologie eine wichtige Rolle spielt, soll hier der Einfluss der reinen Nanopartikelmasse auf dessen Bewegung in der Polymerschmelze untersucht werden. Für die Partikel-Polymer-Wechselwirkung $\epsilon_{pm} = 3$ wird die Masse des Nanoteilchens mit $R_0 = 2$ zwischen $M = 10$ und 400 variiert.

5.8.1 Bewegung des Nanopartikels

Abbildung 5.20 zeigt das mittlere Verschiebungsquadrat (oben) und den instantanen Diffusionskoeffizient (unten). Die unterschiedliche Masse zeigt sich nur im ballistischen Bereich, da dort $\langle \Delta r^2(t) \rangle \approx \frac{3k_B T}{M} t^2$ gilt, und im Übergangsbereich zur Subdiffusion. Nach dem Maximum in $D(t)$ stimmen die Kurven überein. Bei längeren Zeiten führt die schlechtere Statistik zu Abweichungen, aber man erkennt, dass die Diffusionskonstante von der Masse unabhängig ist, wie es das Stokes-Einstein-Gesetz vorhersagt. Bei kleinen Massen bilden sich im subdiffusiven Bereich zwei Maxima in $D(t)$ aus. Dieses Phänomen trat auch bei Vergößerung des Radius bei konstanter Masse auf (Abschnitt 5.3). Die Nanoteilchen haben

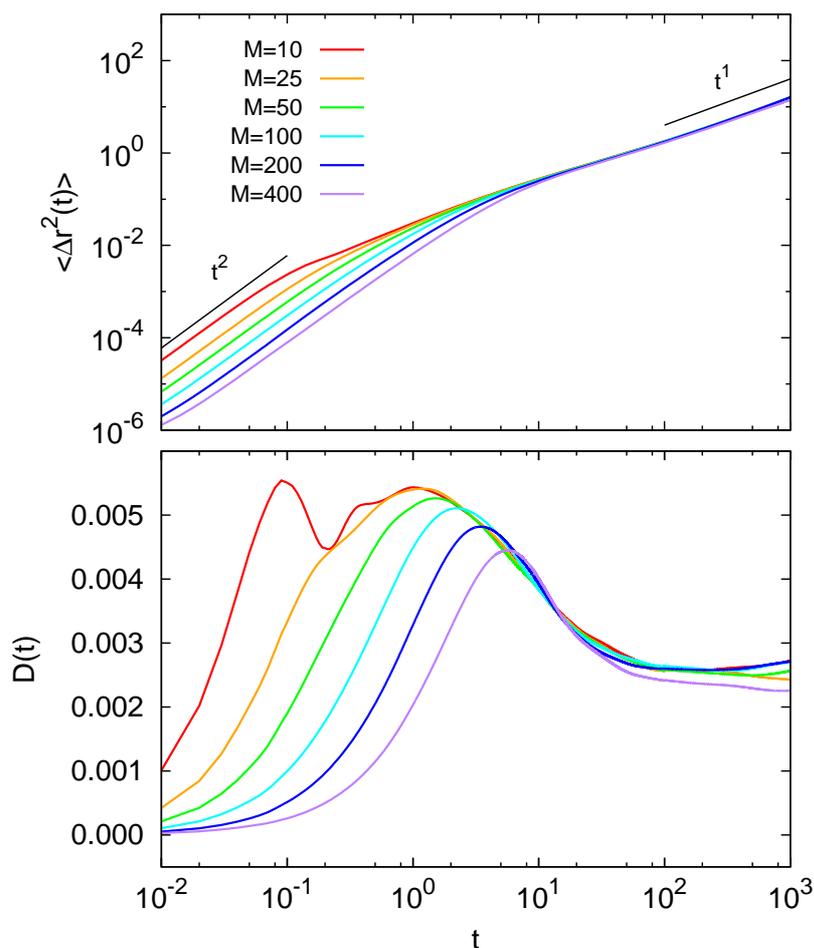


Abb. 5.20: Bewegungsgrößen der Nanopartikel mit verschiedenen Massen. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; unten: instantanter Diffusionskoeffizient.

den gleichen Durchmesser und damit die gleiche Oberfläche, sodass gleich viele Monomeren mit ihnen wechselwirken. Es wirkt also im Mittel die gleiche Kraft auf unterschiedlich hohe Massen, die somit bei hohen Massen weniger Einfluss auf die Bewegung des Partikels ausübt als bei kleinen Massen. Die niedrige Masse wird daher früher in ihrer Bewegung aufgehalten. Die zwei Peaks entstehen, weil der Partikel erst mit einzelnen Monomeren wechselwirkt und später den Einfluss der Kettenbindung spürt. Bei schweren Nanoteilchen haben einzelne Monomere keine Wirkung und es gibt nur den zweiten Peak. Bei der geringsten Masse von $M = 10$, welche damit genau der Masse einer Polymerkette entspricht, ist der zweite Peak anders geformt als bei den höheren Massen und die Position des Maximums hat sich nicht gegen die der Masse $M = 25$ verschoben. Die genaue Ursache dafür konnte in dieser Arbeit noch nicht ermittelt werden.

5.8.2 Komplexe Module

Die komplexen Module aus den Simulationen mit verschiedenen schweren Nanopartikeln mit gleichem Radius sind in Abbildung 5.21 zu sehen. Bei kleinen Frequenzen treten leichte Unterschiede aufgrund der geringer werdenden Statistik der Simulationen bei langen Zeiten auf.

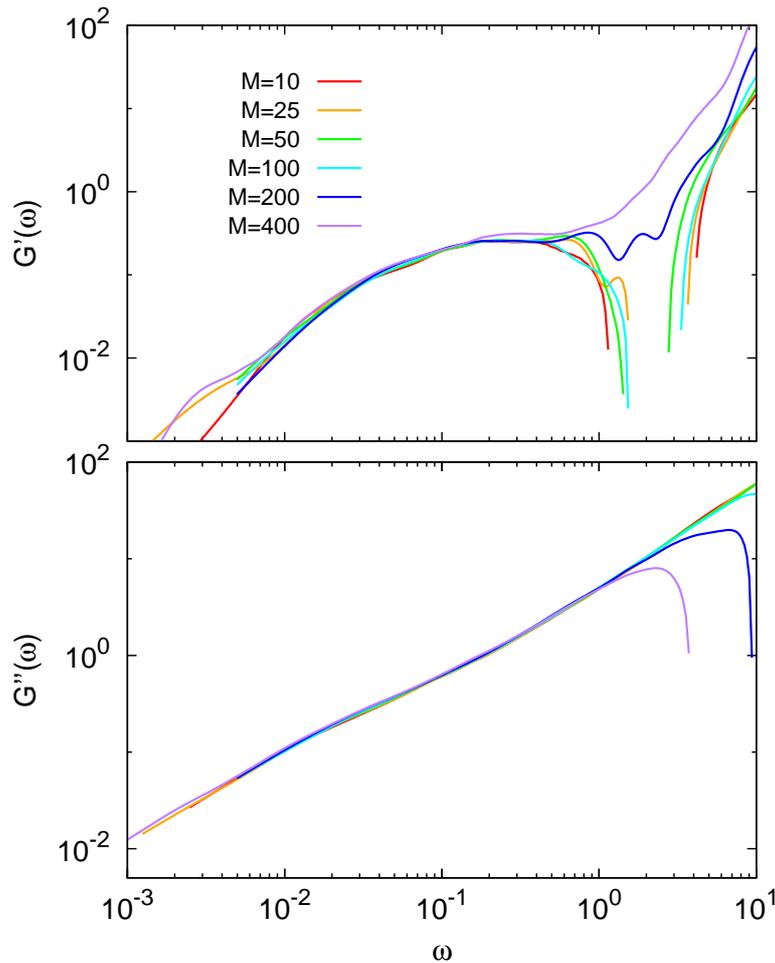


Abb. 5.21: Komplexe Module aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel mit verschiedener Masse M bei einer Partikel-Monomer-Wechselwirkung $\epsilon_{pm} = 3$. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul.

Bei mittleren Frequenzen sind alle Module identisch, da die Bewegung auf mittleren Zeitskalen nicht von der Masse abhängt. Die unterschiedliche Bewegung im subdiffusiven Bereich äußert sich ab etwa $\omega = 1$. Für die Masse $M = 25$ wurde im vorigen Abschnitt diskutiert, dass der gefundene negative Speichermodul unphysikalisch ist und somit ein Defizit in der einfachen generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung vorliegt. Bei Erhöhung der Masse stellt man fest, dass die Ausdehnung des negativen Bereiches abnimmt und bei einer Masse von $M = 200$ gar nicht auftritt. Dagegen treten ab dieser Masse Effekte beim Verlustmodul auf die wiederum nicht gedeutet werden können, aber vermutlich mit der Ausdehnung des ballistischen Bereiches zusammenhängen. Man kann also tatsächlich durch Veränderung der Masse eine Veränderung der Module hervorrufen, obwohl die Masse explizit in der Stokes-Einstein-Gleichung enthalten ist, was wiederum die Wichtigkeit des subdiffusiven Bereiches unterstreicht.

5.9 Hydrodynamische Effekte neben der stationären Näherung

Auch wenn in den letzten beiden Abschnitten gezeigt wurde, dass durch eine einfache Anpassung der Masse, das Auftreten eines unphysikalischen negativen Speichermoduls behoben werden kann, soll überprüft werden, ob eine verbesserte theoretische Beschreibung der Grundlagen der Mikrorheologie dazu führt, dass der komplexe Modul über den gesamten zugänglichen Frequenzbereich exakt bestimmt werden kann.

5.9.1 Reibung bei nichtstationärer Bewegung

Bei der Herleitung der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung aus Abschnitt 5.2 wurde die einfache Stokessche Reibung an einer Kugel angenommen: $\zeta = \nu\pi\eta R$. Diese ist aber nur bei einer stationären Bewegung, also bei konstanter Geschwindigkeit, exakt gültig. Im Allgemeinen ist die Bewegung des Nanopartikels in der passiven Mikrorheologie jedoch nicht stationär, sondern entspricht einer Brownschen Bewegung mit vielen Richtungsänderungen. Die Stokesche Näherung gilt demnach nur im Falle sehr kleiner Frequenzen bzw. bei Betrachtung der mittleren Bewegung über einen langen Zeitraum. Löst man die Navier-Stokes-Gleichungen für eine allgemeine Bewegung einer Kugel in einem viskosen Medium erhält man noch zusätzliche Terme, die zum einen die Trägheit des Mediums und zum anderen die Ausbreitung von von der Kugel ausgehenden Wirbeln berücksichtigen (Basset- oder Boussinesque-Term). Diese zusätzlichen Terme fanden besonders in den letzten Jahren verstärkte Beachtung, z.B. bei der Untersuchung der Brownschen Bewegung in einem Maxwell-Fluid [134], der Beschreibung von Resonanzen in der spektralen Leistungsdichte der Positionsfluktuationen [135], der Kalibrierung optischer Tweezer [136] oder der Folgen für die passive Mikrorheologie [137, 138].

Eine Ausführliche Herleitung der Reibung bei nichtstationärer Bewegung ist z.B. in [139] zu finden. Die wichtigsten Schritte sollen hier skizziert und erläutert werden. Ausgangspunkt ist die transiente Stokes-Gleichung, die aus der Navier-Stokes-Gleichung bei Vernachlässigen des nichtlinearen Terms $\rho v_i \nabla_i v_i$ entsteht:

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = F_i - \nabla_i p + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_v \right) \nabla_i \nabla_k v_k + \eta \nabla_k \nabla_k v_i. \quad (5.20)$$

Dabei ist v_i die i -te Komponente der Geschwindigkeit des Fluides, ρ dessen Dichte, η die Scherviskosität, η_v die Volumenviskosität, p der Druck, F_i die i -te Komponente einer Volumenkraft und ∇_i die i -te Komponente des Nabla-Operators. Über mehrfach vorkommende gleiche Indizes wird entsprechend der Einsteinschen Summenkonvention summiert. In [139] wird diese Gleichung mittels Greenscher Funktionen gelöst. Dazu wird die Divergenz von (5.20) berechnet und nur lineare Term in v_i , $\rho - \rho_0$, $p - p_0$ und F_i beibehalten:

$$\nabla_i \nabla_i p - \frac{\partial^2 p}{c^2 \partial t^2} = \nabla_i F_i + \left(\frac{4}{3} \eta + \eta_v \right) \nabla_i \nabla_i \nabla_k v_k, \quad (5.21)$$

mit der Schallgeschwindigkeit im Fluid c , definiert über $d\rho/dp|_{p_0} = 1/c^2$. Um die Ableitungen loszuwerden, wendet man Fourier-Transformationen in der Zeit und im Raum an,

sodass man im ω -Frequenzraum und im \mathbf{k} -Raum arbeitet, was im Folgenden durch eine Tilde gekennzeichnet wird. Die beiden Gleichungen werden damit zu:

$$-i\omega\rho_0\tilde{v}_i = \tilde{F}_i - ik_i\tilde{p} - \left(\frac{1}{3}\eta + \eta_v\right) k_i k_j \tilde{v}_j - \eta k_j k_j \tilde{v}_i \quad (5.22)$$

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} - k_i k_i\right) \tilde{p} = ik_i \tilde{F}_i - i\left(\frac{4}{3}\eta + \eta_v\right) k_i k_i k_j \tilde{v}_j. \quad (5.23)$$

Die Greensche Funktion G_{ij} wird definiert über

$$\tilde{v}_i = \tilde{G}_{ij} \tilde{F}_j. \quad (5.24)$$

Sie lässt sich in einen transversalen (T) und einen longitudinalen (L) Anteil unterteilen, die entsprechend (5.24) mit einer transversalen und einer longitudinalen Geschwindigkeit definiert sind:

$$\begin{aligned} \tilde{v}_i &= \tilde{v}_i^T + \tilde{v}_i^L \\ \tilde{G}_{ij} &= \tilde{G}_{ij}^T + \tilde{G}_{ij}^L. \end{aligned}$$

Die beiden Anteile erhält man durch Einsetzen in die Gleichungen (5.22) und (5.23) unter Berücksichtigung der Definition $k_i \tilde{v}_i^T = 0$. Sie ergeben sich zu [139]:

$$\tilde{G}_{ij}^T = \frac{(\delta_{ij} - k_i k_j / k^2) / \eta}{k^2 + \alpha^2} \quad (5.25)$$

mit

$$\alpha^2 = -i\omega\rho_0/\eta, \quad (5.26)$$

und

$$\tilde{G}_{ij}^L = \frac{k_i k_j \lambda^2}{\eta \alpha^2 k^2 (k^2 + \lambda^2)} \quad (5.27)$$

mit

$$\lambda^2 = \frac{-i\omega\rho_0}{4\eta/3 + \eta_v + i\rho_0 c^2 / \omega}. \quad (5.28)$$

In der transversalen Greenschen Funktion sind sowohl die Volumenviskosität als auch die Schallgeschwindigkeit nicht enthalten und sie beschreibt somit den inkompressiblen Anteil, wohingegen beides in der longitudinalen Greenschen Funktion enthalten ist, die demnach Kompressionseffekte beschreibt.

Die Ergebnisse sind bis hierher allgemein gehalten und lassen sich auf Objekte verschiedener Geometrien anwenden (ebene Fläche, Zylinder, Kugel). Für die Mikrorheologie mit einem einfachen Nanopartikel ist der Fall der Kugel, die sich in dem Fluid bewegt, zu betrachten. Dazu muss die erhaltene Greensche Funktion in den Zeit- und Ortsraum zurück transformiert

und ein Ansatz für den Einfluss der Geometrie gewählt werden (*sp-sphere*):

$$G_{ij}^{sp} = (C_0 + C_2 R^2 \nabla_k \nabla_k) G_{ij}. \quad (5.29)$$

Dabei ist G_{ij} die rücktransformierte Greensche Funktion aus (5.25) und (5.27), R der Nanopartikelradius und C_0 und C_2 zu bestimmende Funktionen der Frequenz. Zur vollständigen Lösung der Gleichungen gehört die richtige Wahl der Randbedingungen an der Oberfläche der Kugel. Für die generalisierte Stokes-Einstein-Gleichung aus Abschnitt 5.2 ergibt dies einfach einen Faktor ν , der für ein perfekt „klebendes“ Fluid 6 und für ein perfekt „gleitendes“ Fluid 4 ist. Für eine allgemeine Betrachtung wird eine Gleitlänge ξ eingeführt, die diese beiden Grenzfälle wiedergibt und auch Zwischenstufen zulässt. Die kinematische Randbedingung lautet:

$$6\pi\eta R \hat{r}_i G_{ij}^{sp} = \hat{r}_j, \quad \text{für } |\mathbf{r}| = R \quad (5.30)$$

und besagt, dass die Flüssigkeit nicht durch die Oberfläche der Kugel in diese eindringen kann. Die Navier-Randbedingung lautet:

$$\xi (\nabla_k G_{ij}^{sp} + \nabla_i G_{kj}^{sp}) \hat{r}_k (\delta_{li} - \hat{r}_l \hat{r}_i) = (G_{ij}^{sp} - \delta_{ij}/6\pi\eta R) (\delta_{li} - \hat{r}_l \hat{r}_i), \quad \text{für } |\mathbf{r}| = R \quad (5.31)$$

und gibt das Verhalten des tangentialen Druckes an der Kugeloberfläche an. Ist die Gleitlänge ξ Null, stimmen alle Geschwindigkeitskomponenten an der Kugeloberfläche überein und das Fluid ist klebend. Im Grenzfall einer unendlichen Gleitlänge wirkt keine tangentielle Kraft vom Fluid auf die Kugel und das Fluid ist gleitend.

Um den Reibungskoeffizienten endgültig zu bestimmen, muss die auf den Nanopartikel⁸ wirkende frequenzabhängige hydrodynamische Kraft berechnet werden. Dies geschieht durch Integration des Drucktensors über die Oberfläche des Partikels:

$$F_i^{sp}(\omega) = -6\pi\eta R V_j^{sp} \int \hat{r}_k \Pi_{kij} \delta(|\mathbf{r}| - R) d^3r. \quad (5.32)$$

Dabei ist V_j^{sp} die j -te Komponente der Partikelgeschwindigkeit und Π_{kij} die Greensche Funktion des Drucktensors Π_{ki} , die über

$$\Pi_{ki} = \Pi_{kij} F_j \quad (5.33)$$

definiert ist und mit der Greenschen Funktion des Geschwindigkeitsfeldes über

$$\Pi_{kij}/\eta = \nabla_k G_{ij} + \nabla_i G_{kj} + (\alpha^2/\lambda^2 - 2)\nabla_l G_{lj} \delta_{ki} \quad (5.34)$$

zusammenhängt. Aus der Definition $\tilde{\zeta}(\omega) = F_i^{sp}/V_i^{sp}$ bekommt man somit einen frequenzabhängigen Reibungskoeffizienten für die Bewegung eines kugelförmigen Nanoteilchens in einem viskosen Medium mit beliebiger Kompressibilität und beliebiger Gleitlänge:

$$\tilde{\zeta}(\omega) = \frac{4\pi\eta R (1 + \tilde{\lambda})(9 + 9\tilde{\alpha} + \tilde{\alpha}^2)(1 + 2b) + (1 + \tilde{\alpha})(2\tilde{\lambda}^2(1 + 2b) + b\tilde{\alpha}^2(1 + \tilde{\lambda}))}{3 (2 + 2\tilde{\lambda} + \tilde{\lambda}^2)(1 + b(3 + \tilde{\alpha})) + (1 + \tilde{\alpha})(1 + 2b)\tilde{\lambda}^2/\tilde{\alpha}^2}, \quad (5.35)$$

⁸Die Stelle der Kugel nimmt jetzt der Nanopartikel ein, der als Kugel modelliert wird.

mit $\tilde{\alpha} = R\alpha$, $b = \xi/R$ und $\tilde{\lambda} = R\lambda$.

Im Allgemeinen nimmt man an, dass eine Polymerschmelze inkompressibel ist, d.h. dass ihre Dichte nicht vom Druck abhängt, was zu einer infiniten Schallgeschwindigkeit führt. In Computersimulationen ist dies nicht der Fall, aber die Kompressibilität ist sehr klein, sodass die quadratischen Terme von $\tilde{\lambda}$, welches die Kompressibilität parametrisiert, vernachlässigt werden können. Durch diese Annahme kürzen sich die übrigen Terme, die $\tilde{\lambda}$ enthalten, weg, sodass man bei der inkompressiblen Näherung landet:

$$\tilde{\zeta}(\omega) = \frac{4\pi\eta R}{3} \frac{(9 + 9\tilde{\alpha} + \tilde{\alpha}^2)(1 + 2b) + (1 + \tilde{\alpha})b\tilde{\alpha}^2}{2(1 + b(3 + \tilde{\alpha}))}. \quad (5.36)$$

Die Grenzwerte der dimensionslosen Gleitlänge sind dabei $b = 0$ für den Klebefall und $b = \infty$ für den Gleitfall. Da es sich bei dem Partikel um eine Kugel handelt, ist die Annahme $b = 1$, also $\xi = R$ für den Gleitfall intuitiv sinnvoller.

Die Herleitung des Reibungskoeffizienten galt für ein rein viskoses Fluid. Die Verallgemeinerung auf viskoelastische Fluide geschieht durch Ersetzen von η mit $\tilde{\eta}(\omega)$, wie auch bei der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung. Um wie dort einen komplexen Modul zu erhalten ($G^*(\omega) = i\omega\tilde{\eta}(\omega)$), muss die Gleichung (5.36) nach der Viskosität aufgelöst werden. Dazu multipliziert man mit dem Nenner und mit $\sqrt{\tilde{\eta}}$ und erhält ein Polynom dritten Grades in $\sqrt{\tilde{\eta}}$:

$$0 = \sqrt{\tilde{\eta}}^3 (6\pi R(1 + 2b)) + \sqrt{\tilde{\eta}}^2 (6\pi R\tilde{x}(1 + 2b)) \\ + \sqrt{\tilde{\eta}} \left(2/3\pi R\tilde{x}^2(1 + 3b) - \tilde{\zeta}(1 + 3b) \right) + \left(2/3\pi Rb\tilde{x}^3 - \tilde{\zeta}b\tilde{x} \right), \quad (5.37)$$

wobei $\tilde{\alpha}$ als $\tilde{x}/\sqrt{\tilde{\eta}}$ geschrieben wurde. Den Reibungskoeffizienten berechnet man nach Gl. (5.11) aus den Bewegungsgrößen des Nanoteilchens.

Für den Klebefall ergibt sich ein anschaulicheres Ergebnis für den Reibungskoeffizienten:

$$\tilde{\zeta}(\omega) = 6\pi\tilde{\eta}R(1 + \tilde{\alpha} + \tilde{\alpha}^2/9), \quad (5.38)$$

was auch schon 1851 von Stokes gefunden wurde [140]. Dabei ist der erste Term die einfache Form der Stokesschen Reibung, die zur Herleitung der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung verwendet wurde. Der dritte Term ist ein zusätzlicher Inertialterm, der von der halben Masse $\frac{2}{3}\pi R^3\rho_0$ des verschobenen Fluides stammt. Der zweite Term ist der schon erwähnte Basset- oder Boussinesque-Term, welcher die Ausbreitung von Scherwellen beschreibt.

5.9.2 Korrigierte komplexe Module

Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse der Mikrorheologie bei $\epsilon_{pm} = 3$ mit hydrodynamischer Herleitung für $b = \infty$ (blau), $b = 1$ (rot) und $b = 0$ (grün) im Vergleich zum Schmelzenmodul (schwarz). Unter Beachtung der Hydrodynamik tritt kein unphysikalischer Bereich mit negativem Modul auf, aber die hydrodynamischen Module überschätzen den wirklichen Modul unabhängig von den Randbedingungen. Besonders im Hochfrequenzbereich steigt der mikrorheologische Speichermodul viel stärker als der Schmelzenmodul. Die Wahl des Parameters b hat in diesem Bereich nur einen geringen Einfluss. Bei kleinen Frequenzen steigen

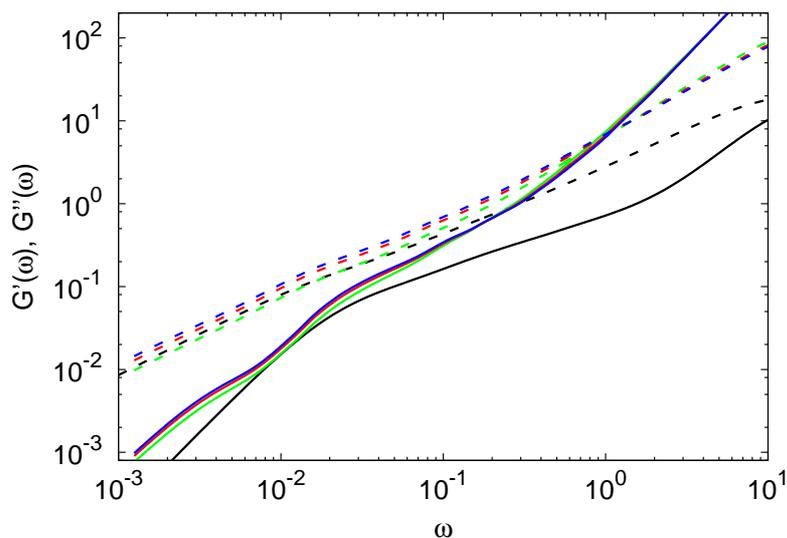


Abb. 5.22: Speicher- (durchgezogen) und Verlustmodule (gestrichelt) aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel unter Beachtung vollständiger hydrodynamischer Wechselwirkungen. Gezeigt sind die Ergebnisse für $b = \infty$ (blau), $b = 1$ (rot) und $b = 0$ (grün). Die schwarzen Kurven sind die mit Hilfe des Drucktensors gewonnenen Schmelzenmodule aus Abschnitt 4.

die Module mit steigendem b leicht an und es scheint als würde der Modul mit $b = 0$, also der Klebefall, am besten passen. Aber wie in Abschnitt 5.7 gezeigt wurde, hängt dieser Bereich von der Wahl des hydrodynamischen Radius ab, sodass eine Erhöhung des Radius den gleichen Effekt wie eine Erniedrigung von b hat.

Die einfache Stokes-Form der Reibung erhält man aus (5.36) im Grenzfall $\alpha \rightarrow 0$, was wiederum eine verschwindende Frequenz oder eine verschwindende Dichte bedeutet. Eine Veränderung der Ergebnisse der Anwendung der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung tritt demnach erst bei mittleren und hohen Frequenzen auf; der diffusive Bereich ist unverändert. Bei sehr hohen Frequenzen, im ballistischen Bereich, spürt das Nanoteilchen die Monomere noch nicht, sodass die Annahme einer konstanten Dichte für die Auswertung der hydrodynamischen Effekte dort nicht vernünftig ist; der Nanopartikel erfährt eine Monomerdichte von nahezu Null. Diese Überlegung führt zur Einführung einer frequenzabhängigen Monomerdichte $\rho(\omega)$, welche sich aus dem Mittel der Dichten zwischen der Oberfläche des Partikels und der der mittleren Verschiebung entsprechenden Entfernung bei $2\pi/\omega$ ergibt:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\langle \Delta r(t = 2\pi/\omega)^2 \rangle}} \int_{R_0}^{R_0 + \sqrt{\langle \Delta r(t = 2\pi/\omega)^2 \rangle}} \rho(r) dr . \quad (5.39)$$

Ein anderer Weg ist, die Dichte zu bestimmen, ab welcher der problematische intermediäre Bereich dem richtigen Schmelzenmodul entspricht. Das Ergebnis ist, dass schon eine Monomerdichte von 0.02 ausreicht, um den Speichermodul in diesem Bereich anzugleichen, wie in Abbildung 5.23 als grüne Kurve zu sehen ist. Dieser Wert ist sehr viel kleiner als die mittlere Dichte von 0.88, welche man eigentlich zur Berechnung der hydrodynamischen Korrektur verwendet. Die frequenzabhängige Dichte (5.39) müsste also zügig von 0.88 auf 0.02 fallen und weiter sinken. Dies ist mit (5.39) nicht der Fall und auch wenn man eine bessere Form

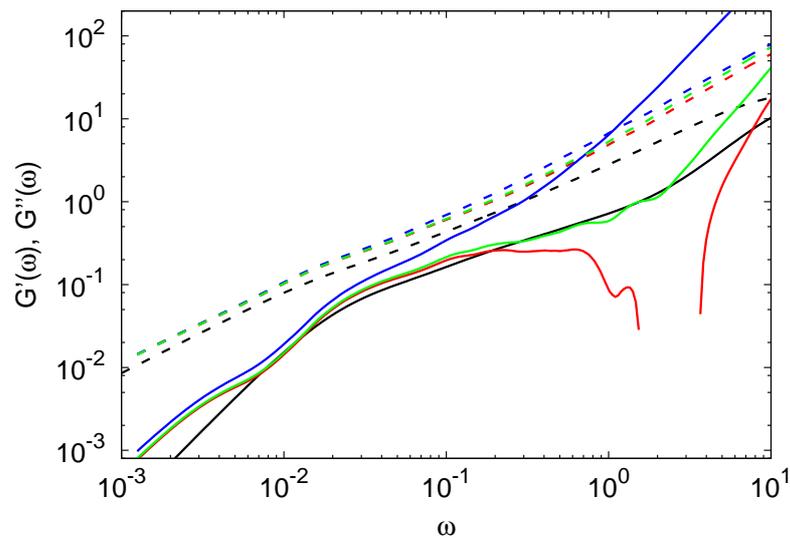


Abb. 5.23: Speicher- (durchgezogen) und Verlustmodule (gestrichelt) aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel ohne (rot) und mit Beachtung vollständiger hydrodynamischer Wechselwirkungen für $b = \infty$ (blau, grün). Zur Auswertung wurde die mittlere Dichte $\rho = 0.88$ (blau) und eine geringere Dichte von $\rho = 0.02$ (grün) verwendet. Die schwarzen Kurven sind die mit Hilfe des Drucktensors gewonnenen Schmelzenmodule aus Abschnitt 4.

für die Dichte findet, können die Module nicht weiter verbessert werden. Leider konnte bis zu diesem Zeitpunkt nicht ergründet werden, warum die Ergebnisse mit einer sehr geringen Korrektur besser sind als die mit der „richtigen“ Korrektur.

5.10 Zusammenfassung

Die Übereinstimmung der aus der passiven Einzelpartikel-Mikrorheologie mit Hilfe einer einfachen generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung gewonnenen komplexen Module mit den aus Drucktensorberechnungen gewonnenen Referenzmodulen konnte für hohe Temperaturen und nicht zu starke Partikel-Monomer-Wechselwirkungen für die untersuchten Partikelgrößen, die in jedem Fall größer als der Gyrationradius der Polymerketten waren, bestätigt werden. Bei stärkerer Wechselwirkung ist es nötig, die Gleichungen anzupassen, indem entweder effektive Radien und Massen durch eine angeheftete Monomershülle angenommen werden oder der Reibungskoeffizient, welcher die Viskosität der Schmelze mit der Bewegung des Nanoteilchens verbindet, im Rahmen hydrodynamischer Effekte verallgemeinert ausgedrückt wird. Das subdiffusive Regime wurde dabei eindeutig als kritischer Bereich identifiziert, welcher besonders sensibel auf die Werte von Masse bzw. Dichte reagiert. Die Dichte ist allgemein ein wichtiger Aspekt, da sie bei der Equilibrierung im NpT -Ensemble nicht konstant bleibt und nur Ergebnisse bei gleicher Dichte direkt verglichen werden können.

6 Mikrorheologie des Glasübergangs

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welchen Einfluss die Temperatur auf die Anwendbarkeit der Mikrorheologie hat. Der Glasübergang von Polymerschmelzen ist ein häufig studiertes und für die Anwendung sehr wichtiges Phänomen. Dabei friert die Dynamik der Polymerketten ein, ihre amorphe Struktur bleibt jedoch erhalten, außer im Falle von semikristallinen Polymeren, bei denen sich Bereiche geordneter Strukturen ausbilden, die durch amorphe Bereiche getrennt sind. Einfrieren bedeutet in dem Zusammenhang, dass typische Relaxationszeiten und die Viskosität der Schmelze drastisch ansteigen und man auf experimentellen Zeitskalen (etwa 100s) keine Dynamik feststellen kann. Auch der Glasübergang des hier untersuchten Polymermodells wurde intensiv studiert [58, 141, 142]. Die theoretische Beschreibung des Phänomens und charakteristischer Größen, wie der kritischen Temperatur, erfolgt mit Modenkopplungstheorien [143–147]. Bei niedrigen Temperaturen sieht man die Auswirkungen des sogenannten Caging-Effektes, bei dem man sich vorstellt, dass die Teilchen in einem Käfig ihrer unbeweglichen Nachbarn gefangen sind, deren Dynamik auf mittleren Zeitskalen bestimmt. Inwieweit dieser Effekt auch das suspendierte Nanoteilchen beeinflusst und was das für Folgen für die Mikrorheologie hat wird im Folgenden erläutert. Für das Nanoteilchen mit Radius $R_0 = 2$ und der Partikel-Monomer-Wechselwirkung $\epsilon_{pm} = 1$ werden Simulationen bei verschiedenen Temperaturen von $T = 0.45$ bis 1.06 durchgeführt. Die kritische Temperatur der Modenkopplungstheorie liegt für das untersuchte Modell bei $T_c = 0.45$ [141], sodass alle Simulationen oberhalb des Glasübergangs ausgeführt werden, der bei $T_g < T_c$ auftritt.

6.1 Beschreibung des Glasübergangs

Modenkopplungstheorie

Die Grundlage der Modenkopplungstheorie (MCT, *Mode Coupling Theory*) ist die Beschreibung des Systems mittels seiner Dichtefluktuationen und deren Korrelationen:

$$\rho_{\mathbf{q}}(t) = \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \quad (6.1)$$

$$\Phi(q, t) = \frac{\langle \rho_{\mathbf{q}}(t)^* \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle}{S(q)} \quad (6.2)$$

mit dem statischen Strukturfaktor

$$S(q) = \langle \rho_{\mathbf{q}}(0)^* \rho_{\mathbf{q}}(0) \rangle . \quad (6.3)$$

Die zeitliche Entwicklung der Korrelationen wird durch deren Bewegungsgleichung bestimmt [145]:

$$\ddot{\Phi}(q, t) + \Omega(q)^2 \Phi(q, t) + \int_0^t [M^0(q, t - t') + \Omega(q)^2 m(q, t - t')] \dot{\Phi}(q, t') dt' = 0, \quad (6.4)$$

wobei $m(q, t)$ eine Gedächtnisfunktion ist und Retardierungseffekte beschreibt. Die mikroskopische Frequenz $\Omega(q)$ ergibt sich aus dem Strukturfaktor über $\Omega(q)^2 = q^2 k_B T / (mS(q))$, mit der Masse der Partikel m . Die Funktion $M^0(q, t)$ beschreibt das Kurzzeitverhalten und kann durch eine Delta-Funktion angenähert werden, $M^0(q, t) = \nu(q)\delta(t)$, sodass die Gleichung 6.4 der Bewegungsgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators mit retardierter Reibung entspricht [145].

Zu den Vorhersagen der MCT bei unterkühlten Flüssigkeiten zählt das Vorhandensein einer kritischen Temperatur T_c , bei der die Diffusion und die inverse Relaxationszeit des α -Relaxationsprozesses verschwinden, und welche oberhalb der Glassübergangstemperatur T_g liegt:

$$D \propto \tau^{-1} \propto (T - T_c)^\gamma. \quad (6.5)$$

Des Weiteren erhält man mit sinkender Temperatur eine Verlangsamung der Relaxation der Korrelationsfunktion $\Phi(q, t)$ im intermediären Bereich, welche als β -Relaxation bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu beschreibt die α -Relaxation die finale Abnahme der Korrelationen. Die Veranschaulichung der β -Relaxation, die sich bei niedrigen Temperaturen sogar durch ein Plateau zeigt, erfolgt mit dem Caging-Effekt (siehe Abb. 6.1 und 6.2): Nach dem ballistischen Bereich der Bewegung eines Teilchens beginnt dieses, seine Nachbarn zu spüren. Ist die Temperatur niedrig, so bewegen sich die Nachbarn kaum und das Teilchen ist in einem Käfig gefangen. Erst nach einer längeren Verweildauer kann es sich daraus befreien und in den α -Relaxationsbereich übergehen.

Weitere Theorien

Neben der Modenkopplungstheorie gibt es noch eine Reihe weiterer Ansätze zur Beschreibung des Glasübergangs. Da in dieser Arbeit nicht untersucht wird, welche Theorien neben der MCT Vorhersagen treffen, die mit den Simulationsergebnissen übereinstimmen, sollen an dieser Stelle nur einige der Ansätze genannt werden.

Eine anschauliche Theorie über das Verhalten einer dichten Flüssigkeit beim Annähern an den Glasübergang bildet die Freie-Volumen-Theorie [149]. Diese basiert auf der Annahme, dass ein Partikel sich nur in seinem Käfig bewegen kann, wenn genügend Platz, freies Volumen, vorhanden ist. Je geringer das freie Volumen v_f ist, desto höher ist die Viskosität:

$$\eta(T) \propto \exp \frac{K}{v_f(t)} \propto \exp \frac{DT_0}{T - T_0}. \quad (6.6)$$

Die letzte Darstellung ist als Vogel-Fulcher-Tammann-Ausdruck bekannt und sagt eine divergierende Viskosität bei $T_0 < T_g$ vorher, da dort kein freies Volumen mehr vorhanden ist. In der Theorie der zufälligen Übergänge erster Ordnung [150] geht es um die Betrachtung tropfenförmiger Bereiche innerhalb einer unbeweglichen Matrix, die in Abhängigkeit

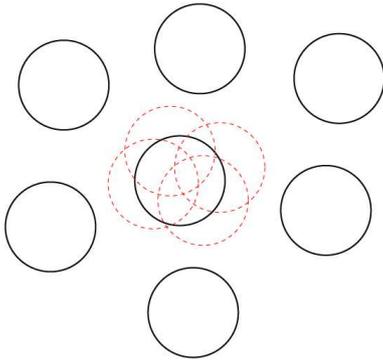


Abb. 6.1: Sketch des Caging-Effekts. Ein Teilchen befindet sich im Käfig seiner Nachbarn, die sich wiederum im Käfig ihrer Nachbarn (nicht gezeigt) befinden. Bei niedrigen Temperaturen oder hohen Dichten sind die Nachbarn unbeweglich und das innere Teilchen ist gefangen, bis sich bei langen Zeiten der Käfig lockert und das Teilchen entkommen kann. Aus [148].

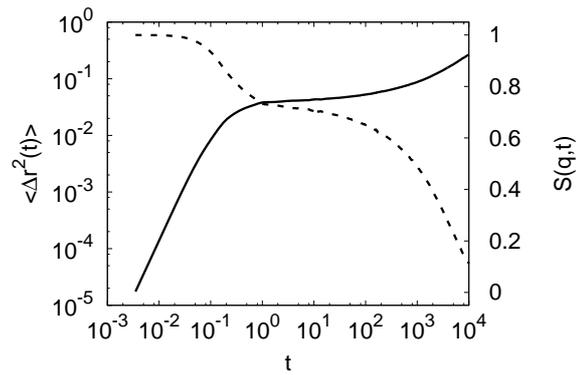


Abb. 6.2: Das Caging der Monomere im intermediären Zeitbereich zeigt sich durch Ausbilden von Plateaus im mittleren Verschiebungsquadrat (durchgezogen) und der inkohärenten Streufunktion (gestrichelt). Das Beispiel zeigt die Ergebnisse bei der niedrigsten Temperatur von $T = 0.45$.

ihrer Größe nur bestimmte Zustände annehmen können und deren Phasenübergänge als Übergänge erster Ordnung angesehen werden.

Bei der Frustrationstheorie [151] ist die strukturelle Frustration von supermolekularen Domänen die Ursache für die Bildung eines glasartigen Zustandes.

6.2 Bewegung des Nanopartikels

Die Bewegungsgrößen des Nanopartikels sind in Abbildung 6.3 zu sehen. Bei Verringerung der Temperatur verlangsamt sich die Bewegung der Schmelze und des Nanopartikels. Das mittlere Verschiebungsquadrat bildet bei kleinen Temperaturen ein Plateau aus, dem der sogenannte Caging-Effekt zugrunde liegt. Das Nanoteilchen wird dabei von den erstarrten Monomeren in seiner Umgebung eingesperrt und kann diesen Käfig erst nach einer längeren Verweildauer verlassen. Nach Verlassen des Käfigs erreicht der Nanopartikel das subdiffu-

Tabelle 6.1: Temperatur, T , Anzahlichte der Monomere, ρ , Diffusionskonstante, D , Nullviskosität nach mikrorheologischer Analyse, η_{MR} , und aus der Drucktensor-Autokorrelation, η_{ST} , und kürzeste Rouse-Relaxationszeit, τ_{N-1} . Die angegebenen Unsicherheiten für D , η_{MR} und η_{ST} sind Abschätzungen für Ergebnisse aus Teilrechnungen und die für τ_{N-1} sind die Fehler aus der Anpassung einer Exponentialfunktion an die Rouse-Moden-Korrelation.

T	ρ	D	η_{MR}	η_{ST}	τ_{N-1}
0.45	1.05	$9.2 \cdot 10^{-7} \pm 1.6 \cdot 10^{-7}$	11700 ± 2100	3400 ± 1200	5010 ± 20
0.50	1.03	$1.94 \cdot 10^{-5} \pm 0.42 \cdot 10^{-5}$	670 ± 150	390 ± 110	262.2 ± 0.5
0.60	1.00	$1.95 \cdot 10^{-4} \pm 0.11 \cdot 10^{-4}$	77.8 ± 4.4	78 ± 18	32.5 ± 0.1
0.80	0.95	$1.01 \cdot 10^{-3} \pm 0.01 \cdot 10^{-3}$	20.6 ± 0.3	18.2 ± 3.4	7.3 ± 0.1
1.06	0.88	$3.12 \cdot 10^{-3} \pm 0.10 \cdot 10^{-3}$	9.0 ± 0.4	8.5 ± 1.4	2.8 ± 0.1

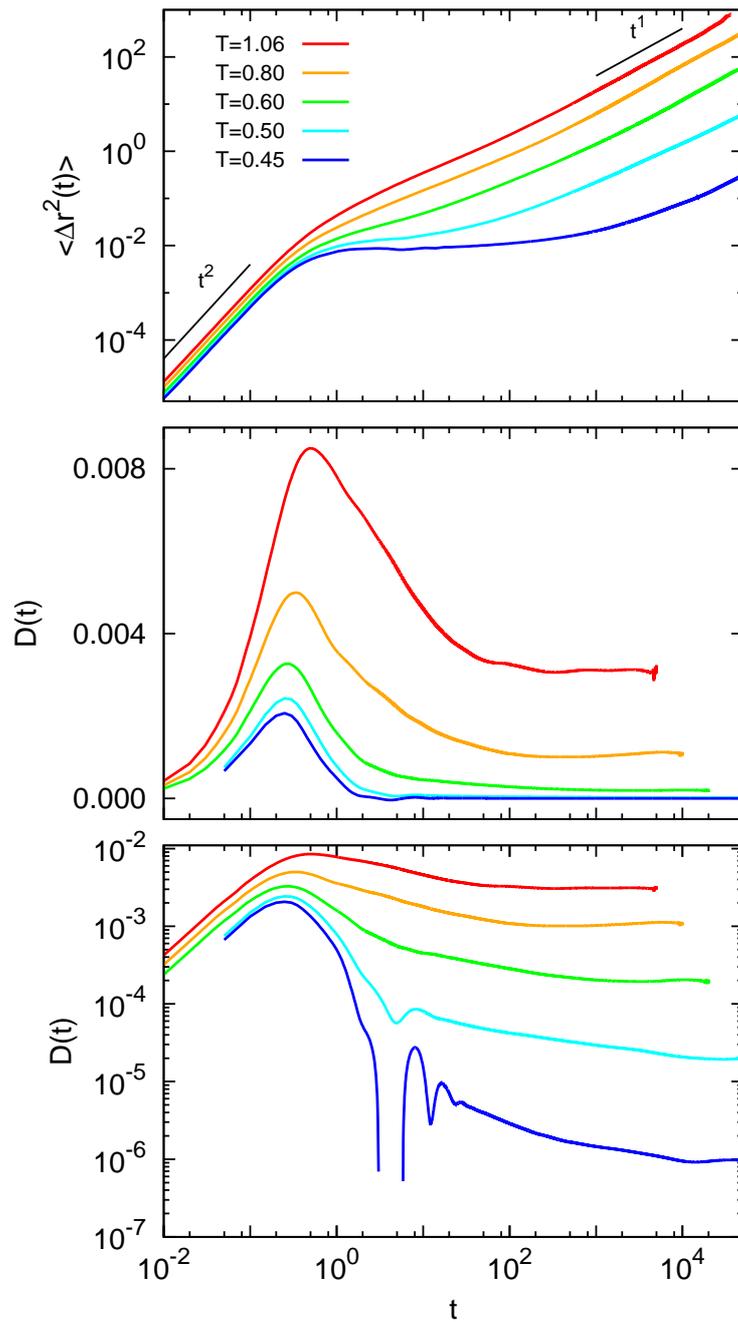


Abb. 6.3: Bewegungsgrößen der Nanopartikel bei verschiedenen Temperaturen. Oben: mittleres Verschiebungsquadrat; mitte: instantaner Diffusionskoeffizient; unten: instantaner Diffusionskoeffizient (logarithmisch).

sive und schließlich das diffusive Regime. Die Diffusionskonstante sinkt dabei mit fallender Temperatur um mehrere Größenordnungen (siehe Tabelle 6.1). Um bei niedrigen Temperaturen in den diffusiven Bereich zu gelangen, braucht man sehr lange Simulationen, sodass die Grenze des zur Zeit Machbaren hier erreicht ist. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten folgt nach der Modenkopplungstheorie der Funktion $D(T) = a(T - T^*)^\gamma$.

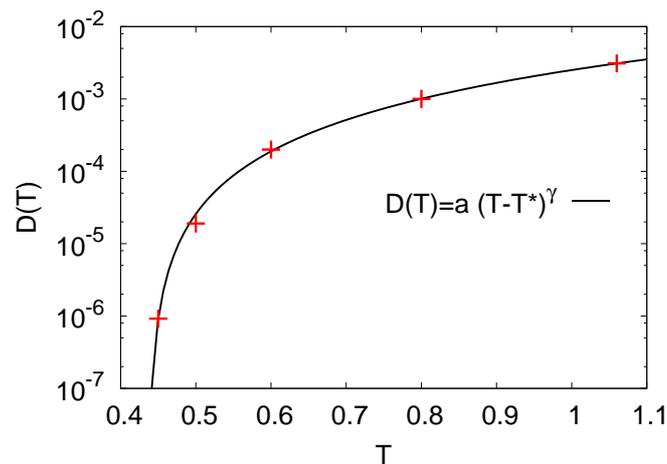


Abb. 6.4: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante.

Es ergibt sich: $a = 0.0083 \pm 0.0001$, $\gamma = 2.09 \pm 0.02$ und $T^* = 0.44 \pm 0.01$ (siehe Abbildung 6.4). Man erhält damit aus der Diffusionskonstante des Nanoteilchens annähernd die richtige kritische Temperatur der Polymerschmelze. Dies wurde auch für andere Probeteilchen gefunden, wie z.B. bei Verwendung einer Monomer-Hantel [152], die dort genutzt wurde, um Einzelmolekülspektroskopie-Experimente zu simulieren.

6.3 Komplexe Module

In den Modulen (Abb. 6.5) zeigt sich der Caging-Effekt durch Ausbilden eines Plateaus im Speichermodul und eines Minimums im Verlustmodul. Beide erstrecken sich über einen weiten Frequenzbereich. In Abschnitt 5.3 wurde gezeigt, dass die Module aus der Mikrorheologie bei hohen Temperaturen sehr gut mit den Schmelzen-Modulen, welche mit Hilfe des Drucktensors berechnet werden, übereinstimmen. Trifft das auch bei tieferen Temperaturen zu? Die mit Hilfe des Drucktensors gewonnenen Module sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Auch hier gibt es Plateaus und Minima, jedoch treten diese bei anderen Frequenzen auf und es gibt jeweils zwei bei den tiefsten Temperaturen, im Gegensatz zu den mikrorheologischen Ergebnissen. Mit Hilfe des Drucktensors sieht man nämlich sowohl die strukturelle (α -)Relaxation bei kleinen Frequenzen als auch die lokale β -Relaxation bei hohen Frequenzen, wohingegen das Nanoteilchen kaum an lokale Relaxationen koppelt bzw. nur ein vermischtes Ergebnis liefert. Die Nullviskositäten steigen bei beiden Methoden der Berechnung stark an, wenn man in die Nähe des Glasübergangs kommt, was eine charakteristische Eigenschaft dieses Übergangs ist. Bis zu $T = 0.6$ sind diese auch identisch; für kleinere Temperaturen steigt jedoch die Mikroviskosität, die mit der Mikrorheologie gemessen wird viel stärker an als die Schmelzenviskosität. Das heißt, der Nanopartikel misst eine Schale aus Monomeren in seiner Umgebung, die deutlich zäher ist als die eigentliche Schmelze.

Die Auswertung der komplexen Module basiert darauf, dass die generalisierte Stokes-Einstein-Gleichung (Abschnitt 5.2) auch bei niedrigen Temperaturen angewendet werden kann. Man kann sich jedoch vorstellen, dass der Caging-Effekt bei der Beschreibung der Bewegung des Nanopartikels durch die generalisierte Langevin-Gleichung auch explizit als zusätzlicher Term auftauchen kann, was auch eine Änderung der generalisierten Stokes-Einstein-Glei-

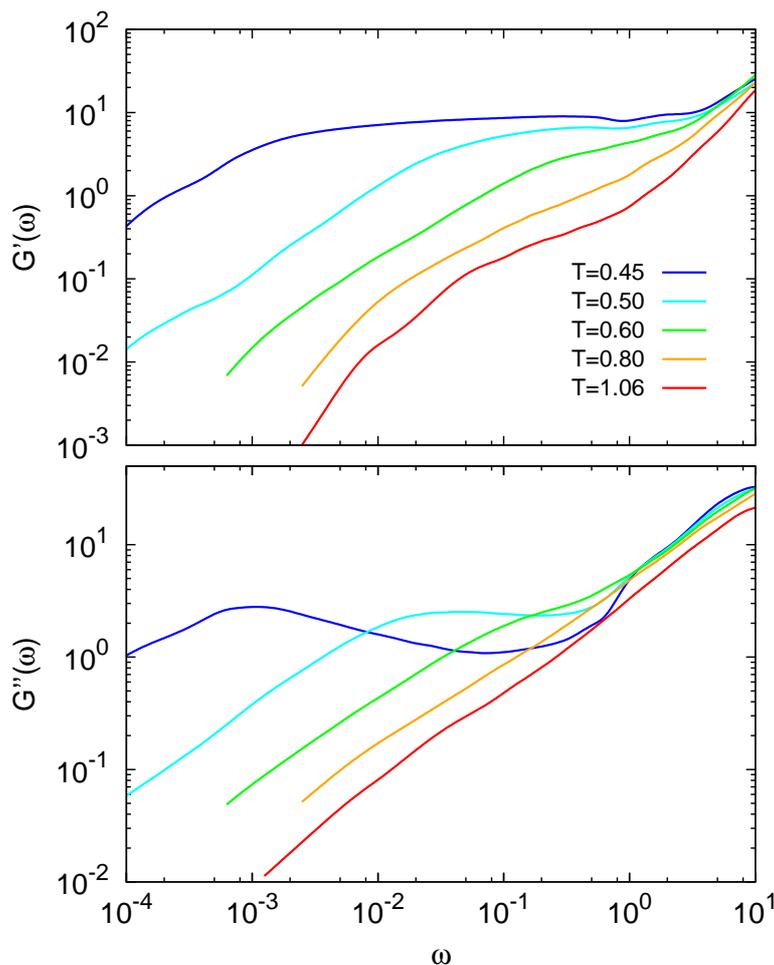


Abb. 6.5: Komplexe Module aus der mikrorheologischen Analyse der Bewegung der Nanopartikel in Polymerschmelzen bei verschiedenen Temperaturen. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul.

chung zur Folge hätte. Naheliegender wäre, den Käfig als harmonisches Potential anzusehen, welches jedoch nur auf mittleren Zeitskalen wirkt, sodass die Langzeitdiffusion nicht beeinflusst wird. Im Rahmen dieser Arbeit war es leider nicht möglich, diesen Ansatz weiterzuentwickeln, um eine verbesserte theoretische Beschreibung der komplexen Module zu erzielen. Da der intermediäre Bereich besonders interessant ist, wird im nächsten Abschnitt die korrelierte intermolekulare Dynamik betrachtet, an der man die Eigenschaften der intermediären Relaxation studieren kann.

6.4 Korrelierte intermolekulare Dynamik

Die intermediäre Relaxation einer Polymerschmelze lässt sich auf die Reduktion kollektiver Bewegungen der Monomere zurückführen [130]. Dazu wurde in Abschnitt 5.5.3 die Größe

$$s(t) = \left\langle \frac{\Delta \mathbf{r}_j(t) \cdot \Delta \mathbf{r}_{j'}(t)}{|\Delta \mathbf{r}_j(t)| |\Delta \mathbf{r}_{j'}(t)|} \right\rangle$$

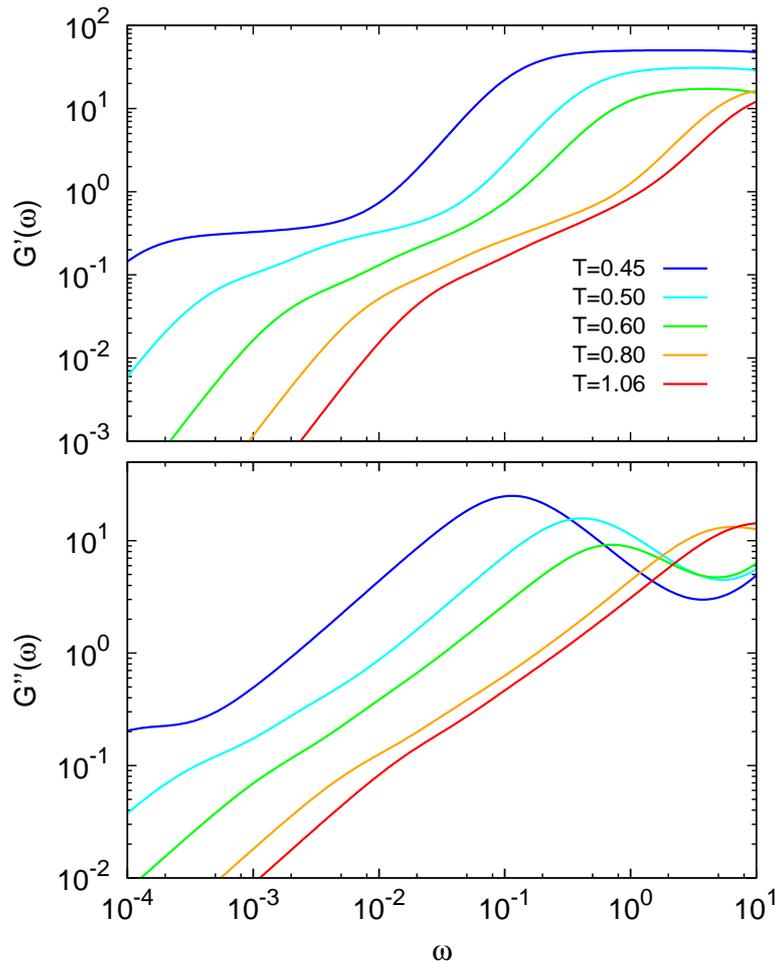


Abb. 6.6: Komplexe Module aus der Drucktensor-Berechnung bei verschiedenen Temperaturen. Oben: Speichermodul; unten: Verlustmodul.

eingeführt, bei der die Korrelation der Bewegung zweier benachbarter Monomere in verschiedenen Ketten oder die der Bewegung des Nanopartikels und der Monomere in seiner Umgebung berechnet wird. Die Temperaturabhängigkeit dieser Größe ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Die Monomer-Monomer-Korrelation (gestrichelt) nimmt mit abnehmender Temperatur zu und dehnt sich über einen längeren Zeitraum aus. Dieses Phänomen ist bekannt, da in einem glasartigen Zustand Bewegungen nur kollektiv möglich sind. Das Maximum der Korrelation bleibt dabei bei allen Temperaturen an derselben Stelle. Bei der Partikel-Monomer-Korrelation (durchgezogen) verschiebt sich das Maximum zu immer kürzeren Zeiten, aber steigt deutlich weniger stark an als bei den Monomeren, wobei die Ausdehnung aber auch zunimmt. Bei der niedrigsten Temperatur sind so die Maxima der Monomer-Monomer- und Partikel-Monomer-Korrelation an derselben Stelle. D.h. obwohl sowohl der Nanopartikel als auch die Monomere sich bei geringeren Temperaturen weniger weit bewegen, ist diese Bewegung eher korreliert als bei hohen Temperaturen.

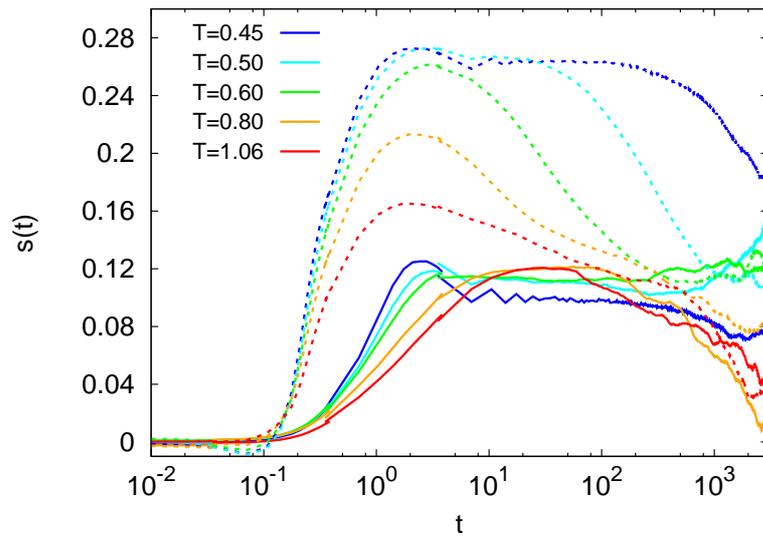


Abb. 6.7: Korrelierte intermolekulare Dynamik $s(t)$ zwischen Monomeren (gestrichelt) und Nanopartikel und Monomeren (durchgezogen) bei verschiedenen Temperaturen.

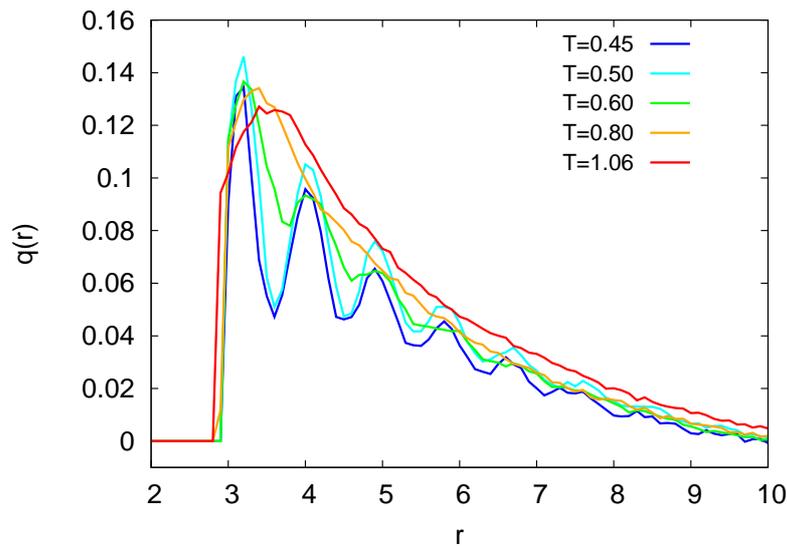


Abb. 6.8: Abhängigkeit der korrelierten intermolekularen Dynamik $q(r, \tau)$ zwischen Nanopartikel und Monomeren vom Abstand zum Nanopartikel-Mittelpunkt bei verschiedenen Temperaturen und $\tau = 35$.

Bei einem festen Zeitabstand τ kann man sich die Abhängigkeit der Partikel-Monomer-Korrelation vom Abstand zum Nanopartikel-Mittelpunkt anschauen:

$$q(r, \tau) = \left\langle \frac{\Delta \mathbf{r}_{NP}(\tau) \cdot \Delta \mathbf{r}_j(\tau)}{|\Delta \mathbf{r}_{NP}(\tau)| |\Delta \mathbf{r}_j(\tau)|} \delta(r - |\mathbf{r}_{NP}(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau)|) \right\rangle. \quad (6.7)$$

Dies ist in Abbildung 6.8 für die untersuchten Temperaturen bei $\tau = 35$ dargestellt. Bei hohen Temperaturen hat diese Funktion ein Maximum und fällt danach bis zum Abstand von etwa sieben Monomerdurchmessern von der Nanopartikeloberfläche monoton ab. Diese Ausdehnung bleibt auch bei niedrigeren Temperaturen erhalten, aber ab $T = 0.6$ ergibt

sich ein starkes Layering. Dieses stimmt genau mit dem der Monomerdichte überein. Die Monomerdichte ist auch bei hohen Temperaturen in Schalen unterteilt. Diese strukturelle Eigenschaften überträgt sich dort jedoch nicht auf die Bewegung, sodass die Dynamik nicht von der Struktur aufgeprägt wird. Dies ist aber bei tiefen Temperaturen der Fall. Somit ist gezeigt, dass die Umgebung des Nanopartikels sich sowohl strukturell als auch in Bezug auf die Dynamik von der reinen Polymerschmelze unterscheidet und man demnach nicht erwarten kann, dass die mikrorheologischen Module mit den Schmelzenmodulen übereinstimmen.

6.5 Inkohärente intermediäre Streufunktion

Eine Größe, die bei Streuexperimenten häufig gemessen wird, ist die inkohärente intermediäre Streufunktion. Diese kann mittels der folgenden Definition auch aus den Simulationsergebnissen errechnet werden.

$$S_{np}^{inc}(q, t) = \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))} \rangle \quad (6.8)$$

$$S_{mon}^{inc}(q, t) = \left\langle \frac{1}{NK} \sum_{i=1}^{NK} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))} \right\rangle. \quad (6.9)$$

Hierbei steht np für die Streufunktion des Nanopartikels und mon für die der Monomere, wobei die Summe über alle NK Monomere der Simulation geht. Die spitzen Klammern bedeuten die Ausführung von Ensemble- und Zeitmittelung. Man kann auch die kohärente Streufunktion auswerten, was jedoch durch die Summe über alle Monomer-Paare einen sehr viel höheren Rechenaufwand darstellt und daher in dieser Arbeit nicht untersucht wird:

$$S_{mon}^{coh}(q, t) = \frac{1}{S(q, 0)} \left\langle \frac{1}{NK} \sum_{i=1}^{NK} \sum_{j=1}^{NK} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))} \right\rangle, \quad (6.10)$$

mit dem statischen Strukturfaktor der Schmelze $S(q, 0)$.

Hat man im Experiment keinen Zugriff auf das mittlere Verschiebungsquadrat des Nanopartikels, wird häufig die folgende Näherung verwendet:

$$S_{np}^{inc}(q, t) \approx e^{-q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle / 6}. \quad (6.11)$$

Diese Näherung gilt exakt nur im ballistischen und diffusiven Regime des MSD, wird aber im Allgemeinen im gesamten Zeitfenster verwendet.

In Experimenten mit einfacher Streuung gelangt man über die Intensitäts-Autokorrelation $g_2(t)$ mittels einer Siegert-Relation an die inkohärente Streufunktion:

$$g_2(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} \quad (6.12)$$

$$g_2(t) = 1 + b \frac{S^{inc}(q, t)^2}{S^{inc}(q, 0)^2}, \quad (6.13)$$

wobei b ein apparateabhängiger Parameter ist, der zwischen 0 und 1 liegt.

Die inkohärente intermediäre Streufunktion wird häufig verwendet, um die β - und α -Re-

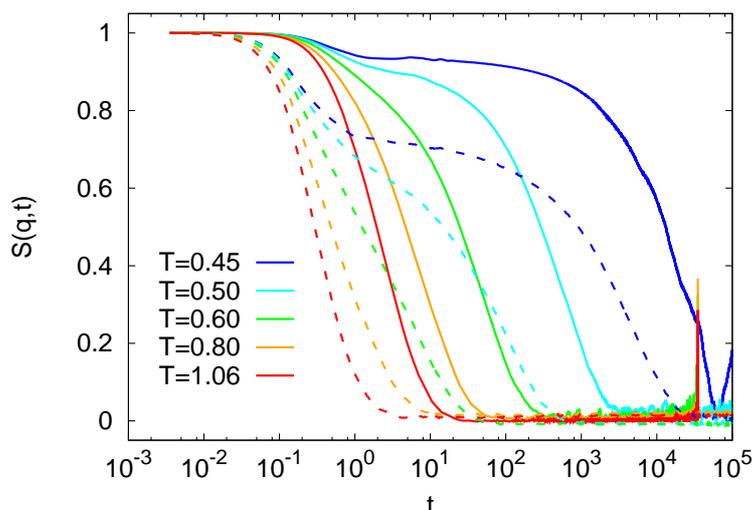


Abb. 6.9: Inkohärente intermediäre Streufunktion der Monomere (gestrichelt) und des Nanopartikels (durchgezogen) für $q = 7$ bei den untersuchten Temperaturen.

laxation eines glasbildenden Mediums, wie der hier untersuchten Polymerschmelze, zu untersuchen. Die α -Relaxation kann dabei mit einer gestreckten Exponentialfunktion gefittet werden:

$$S_{\alpha}(t) = a e^{-(t/\tau)^{\beta}}. \quad (6.14)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (6.11) und (6.14) zeigt, dass der Exponent β^1 mit dem Exponenten α des MSD ($\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^{\alpha}$) zusammenhängt und daher für den Langzeitbereich den Wert 1 nicht übersteigen kann.

Abbildung 6.9 zeigt die inkohärente intermediäre Streufunktion der Monomere (gestrichelte Linien) und des Nanopartikels (durchgezogene Linien) für $q = 7$ bei den verschiedenen Temperaturen. Beide Funktionen zeigen bei niedrigen Temperaturen die Ausbildung eines Plateaus und somit eine Zwei-Stufen-Relaxation. Die Relaxation auf das Plateau und von ihm weg wird als β -Relaxation bezeichnet und ergibt sich durch das Bilden des Monomer-Käfigs (Caging) und dem Entkommen aus diesem. Der Anteil dieser β -Relaxation ist bei dem Partikel kleiner als bei den Monomeren, da dieser aufgrund seiner Größe die segmentelle Relaxation nur teilweise spürt. Andererseits sind die Relaxationszeiten des Partikels um etwa eine Größenordnung höher, da er sich langsamer bewegt.

Die α -Relaxationszeiten τ_{α} werden an der Stelle $S(q, \tau_{\alpha}) = 0.3$ bestimmt und sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 6.10 zu sehen und folgt nach der Modenkopplungstheorie einem Potenzgesetz $\tau_{\alpha}(T) = a(T - T^*)^{\gamma}$ mit $a = 0.19 \pm 0.02$, $T^* = 0.44 \pm 0.01$ und $\gamma = -2.04 \pm 0.04$ für die Monomere bei $q = 7$; $a = 0.58 \pm 0.43$, $T^* = 0.43 \pm 0.01$ und $\gamma = -2.60 \pm 0.35$ für den Nanopartikel bei $q = 7$ und $a = 153.6 \pm 4.4$, $T^* = 0.46 \pm 0.01$ und $\gamma = -1.73 \pm 0.08$ für den Nanopartikel bei $q = 1$. Damit stimmen auch die aus der Relaxationszeit bestimmten kritischen Temperaturen mit dem bekannten Wert

¹Die Bezeichnungen β und α tauchen hier doppelt auf. Ist der Exponent gemeint, wird dieser auch so bezeichnet. Im anderen Fall ist die Relaxation gemeint. Es besteht kein Zusammenhang zwischen den Bedeutungen.

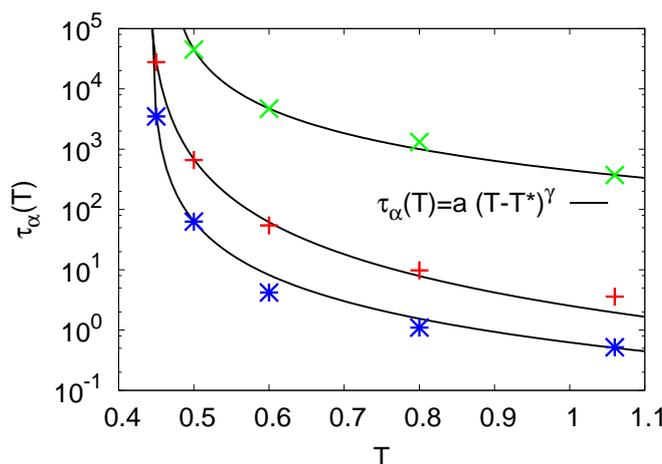


Abb. 6.10: Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeit. Blau: Monomere bei $q = 7$. Rot: Nanopartikel bei $q = 7$. Grün: Nanopartikel bei $q = 1$.

für dieses Modell überein.

Die Wahl von $q = 7$ entspricht etwa dem ersten Maximum der Strukturfunktion $S(q, 0)$ des Polymermodells [58]. Je kleiner das q gewählt wird, desto weiter muss sich der Partikel bewegt haben, um eine Relaxation der Streufunktion zu erreichen, und desto höher ist die Relaxationszeit, was dazu führt, dass in einer Simulation nicht sehr kleine Werte von q untersucht werden können. Abbildung 6.11 zeigt den Vergleich von $q = 7$ (durchgezogen) zu $q = 1$ (gestrichelt).

In Abbildung 6.12 sieht man ein anderes numerisches Problem, das auch bei großen q auftritt. Dargestellt ist das normal berechnete MSD (Gl. (5.1), durchgezogene Linien) und das aus der Streufunktion gewonnene MSD nach Gl. (6.11) (gestrichelte Linien). Die Streufunktion kann das MSD nur bis zu einem maximalen Wert, welcher von q abhängt, reproduzieren. Höhere Werte sind aufgrund der begrenzten Nachkommastellen und der starken Fluktuationen von $S(q, t)$ bei langen Zeiten nicht möglich. Bevor diese Grenze erreicht wird, stimmen beide Kurven exakt überein; und zwar nicht nur im ballistischen und diffusiven Regime, sondern auch im subdiffusiven Bereich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass $S(q, t)$ genauso gut aus dem mittleren Verschiebungswert gewonnen werden kann, was die Untersuchung verschiedener q -Werte vereinfacht.

Tabelle 6.2: Temperatur, T , und α -Relaxationszeit, τ_α , für Monomere und Nanopartikel bei zwei q -Werten. Die angegebenen Unsicherheiten sind Abschätzungen der Ungenauigkeiten der Streufunktion im Bereich $S(q, \tau_\alpha) = 0.3$.

T	$\tau_{\alpha, q=7}^{mon}$	$\tau_{\alpha, q=7}^{NP}$	$\tau_{\alpha, q=1}^{NP}$
0.45	3500 ± 2	27760 ± 15	-
0.50	63 ± 1	660 ± 2	44870 ± 20
0.60	4.2 ± 0.3	55 ± 2	4704 ± 4
0.80	1.1 ± 0.1	9.8 ± 0.5	1316 ± 3
1.06	0.5 ± 0.05	3.6 ± 0.3	374 ± 2

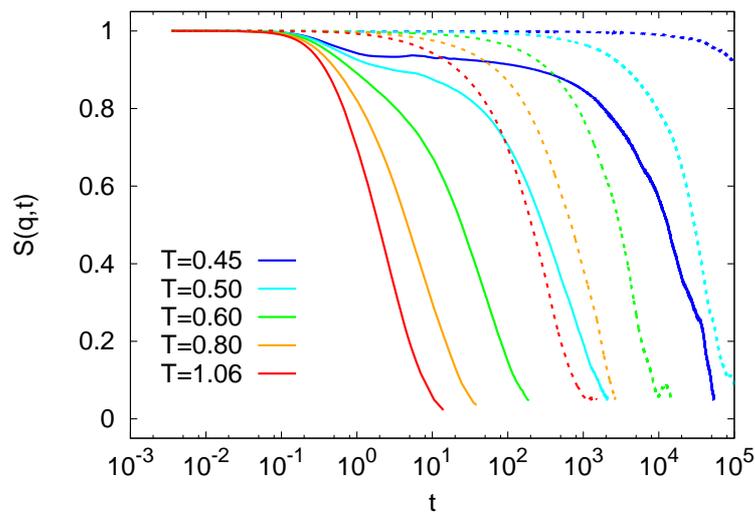


Abb. 6.11: Inkohärente intermediäre Streufunktion des Nanopartikels für $q = 7$ (durchgezogen) und $q = 1$ (gestrichelt) bei den untersuchten Temperaturen.

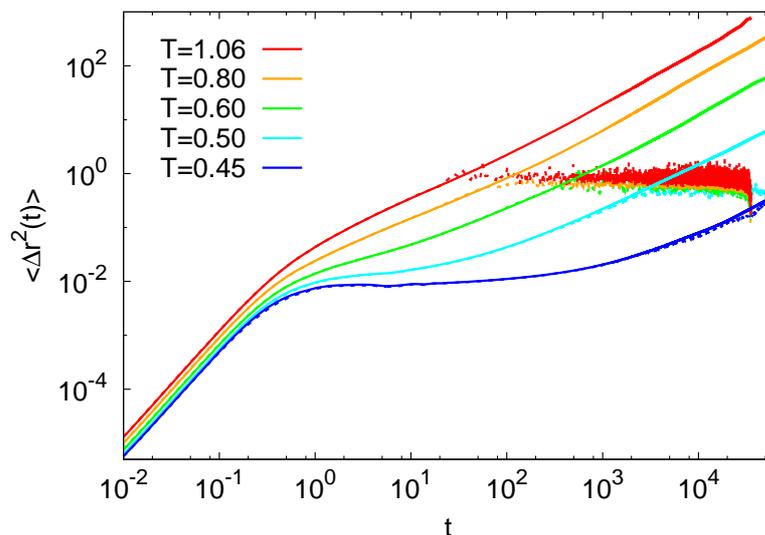


Abb. 6.12: Mittleres Verschiebungsquadrat des Nanopartikels ermittelt aus dessen inkohärenter intermediärer Streufunktion für $q = 7$ (gestrichelt) im Vergleich zum direkt berechneten Verschiebungsquadrat (durchgezogen) bei den untersuchten Temperaturen.

Die Anpassung der α -Relaxation mit der Gleichung (6.14) erfolgt teilweise an der Streufunktion und am mittleren Verschiebungsquadrat. Die Amplitude a erhält man aus der Streufunktion, da der Wert bei verschiedenen Fit-Intervallen stabil bleibt. Die Parameter β und τ werden mittels Kombination der Gleichungen (6.11) und (6.14) aus

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{6}{q^2} \left((t/\tau)^\beta - \ln a \right) \quad (6.15)$$

bestimmt. Das Fit-Intervall ergibt sich aus der vorher bestimmten α -Relaxationszeit zu

Tabelle 6.3: Fitparameter a , β und τ der Anpassung der inkohärenten Streufunktion an Gleichung (6.14) für $q = 7$ und $q = 1$. Unsicherheiten betragen maximal 5%.

T	$q = 7$			$q = 1$		
	a	β	τ	a	β	τ
0.45	0.93	0.74	18700	1.00	-	-
0.50	0.92	0.85	519	1.00	0.86	48000
0.60	0.90	0.84	48.4	1.00	0.92	4970
0.80	1.00	0.83	7.43	1.00	0.97	945
1.06	1.00	1.03	2.92	1.00	0.90	302

$[0, \tau_\alpha]^2$. Es ergeben sich die in Tabelle 6.3 angegebenen Werte. Beim direkten Fitten der Streufunktion ergeben sich übereinstimmende Werte. Aufgrund des verlängerten subdiffusiven Bereiches bei tiefen Temperaturen sinkt der Wert des Exponenten β für $q = 7$ von 1.03 auf 0.74. Dass β bei der höchsten Temperatur etwas größer als 1 ist, liegt an der kurzen Relaxationszeit, wodurch das ballistische Regime einen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die Unsicherheiten der Fit-Parameter betragen maximal 5%.

Je kleiner der Wert von q wird, desto relevanter werden hohe Verschiebungen für die Auswertung der α -Relaxation; hohe Verschiebungen bedeuten längere Zeiten, was im Vergleich zu Experimenten eine stärkere Begrenzung des q -Bereiches bedeutet, bei dem verlässliche Fits durchgeführt werden können. In Experimenten mit Röntgenphotonenkorrelationsspektroskopie (XPCS, *X-ray Photon Correlation Spectroscopy*) wurden für Gold-Nanopartikel in einer Polystyrol-Schmelze bei niedrigen Temperaturen und $q < 0.5$ Exponenten, die deutlich größer als 1 sind, gefunden und eine superdiffusive Bewegung bei langen Zeiten geschlossen [153, 154]. In der vorliegenden Simulationsstudie wurden keine Hinweise auf einen superdiffusiven Bereich nach dem diffusiven Bereich gefunden, was auch dem intuitiven Verständnis der Diffusion entspricht, welche eintritt nachdem alle „Hindernisse“ überwunden wurden. Je kleiner q ist, desto weniger Einfluss haben Ausläufer des subdiffusiven Regimes, sodass die α -Relaxation rein diffusiv wird und der Exponent β nur 1 sein kann.

6.6 Zusammenfassung

Wie schon im vorigen Kapitel gezeigt, spielt der intermediäre Bereich bei der Betrachtung der Bewegung von Teilchen eine sehr große Rolle. Auch bei niedrigeren Temperaturen ist es dieser Bereich, der zur Abweichung der komplexen Module aus der Mikrorheologie von den Referenzen führt, da er durch kollektive Bewegungen und den Caging-Effekt dominiert wird. Dies führt dazu, dass nur noch lokale Eigenschaften der Polymerschmelze gemessen werden können. Trotz dieser Unterschiede koppelt das Nanoteilchen so an die Dynamik der Polymerschmelze, dass man die kritische Temperatur der Modenkopplungstheorie ermitteln kann.

²Durch die Festlegung von a muss das untere Intervallende nicht angepasst werden.

7 Untersuchung der passiven 2-Partikel-Mikrorheologie

Die Ergebnisse der Einzelpartikel-Mikrorheologie hängen stark von der direkten Umgebung der Tracer-Partikel sowie deren Form und Oberflächenchemie und -struktur ab. Dies kann dazu führen, dass nicht die gewünschten Bulk-Eigenschaften, sondern die der Umgebung des Tracers gemessen werden. Um dies zu umgehen, wird die korrelierte Bewegung von weit auseinander liegenden Tracern betrachtet, die dann eindeutig mit den Bulk-Eigenschaften zusammenhängt.

7.1 Methode der korrelierten Bewegung

7.1.1 Herleitung nach Crocker

In der Multipartikel-Mikrorheologie werden korrelierte Bewegungen der Nanoteilchen untersucht und mit den rheologischen Eigenschaften des umgebenden Mediums verknüpft [82]. Dabei werden die Verschiebungen entlang der Verbindungslinie der Partikel und senkrecht dazu unterschieden: $\Delta r_\alpha(t) = r_\alpha(t) - r_\alpha(0)$, mit $\alpha = r, \theta, \phi$. Die Korrelation der Verschiebungen zweier Partikel i und j hängt von deren Abstand $R^{i,j}$ ab:

$$D_{\alpha\beta}(r, t) = \langle \Delta r_\alpha^i(t) \Delta r_\beta^j(t) \delta[r - R^{ij}(t)] \rangle . \quad (7.1)$$

In dieser Arbeit werden nur Systeme mit zwei Nanopartikeln untersucht, sodass $i = 1$ und $j = 2$ ist und die Mittelung nur über die Anfangszeiten erfolgt. Wenn der Abstand der Partikel sehr viel größer als ihr Radius ist, ergibt sich für den Zusammenhang mit dem komplexen Modul im Laplace-Raum [82, 155]:

$$\tilde{D}_{rr}(r, s) = \frac{k_B T}{2\pi r s \tilde{G}(s)} \quad (7.2)$$

$$D_{\theta\theta} = D_{\phi\phi} = \frac{1}{2} D_{rr} . \quad (7.3)$$

Alle nicht-diagonalen Elemente sind Null. In diese Gleichungen gehen die Eigenschaften der einzelnen Partikel (Größe, Masse) nicht ein, sondern nur deren Abstand r , was einen Vorteil gegenüber der Einzelpartikel-Mikrorheologie bedeutet, wenn man nicht an den lokalen Eigenschaften des Mediums interessiert ist, sondern die makroskopischen Eigenschaften messen möchte. Bei Benutzung von Stick-Randbedingunge ($\nu = 6$) und Vernachlässigen des Inertialterms ergibt sich die generalisierte Stokes-Einstein-Gleichung für die Bewegung eines

Partikels in drei Dimensionen zu (Gl. (5.12)):

$$\tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi R s \langle \Delta \tilde{r}(s)^2 \rangle}. \quad (7.4)$$

Der Vergleich der Gleichungen (7.2) und (7.4) veranlasste Crocker et al. [82] zur Einführung eines distinkten mittleren Verschiebungsquadrates:

$$\langle \Delta \tilde{r}(s)^2 \rangle_D = \frac{2r}{R} D_{rr}(r, t), \quad (7.5)$$

mit welchem somit die Auswertung der Multipartikel-Mikrorheologie analog zu der der Einzelpartikel-Mikrorheologie durchgeführt werden kann. Weiterhin wird angenommen, dass $D_{rr} \propto 1/r$ gilt und das distinkte Verschiebungsquadrat somit nicht vom Abstand der Partikel abhängt. Dies hat außerdem den Vorteil, dass über $r D_{rr}$ gemittelt werden kann und somit kein extra Feld für die r -Abhängigkeit angelegt werden muss.

7.1.2 Herleitung aus generalisierten Langevin-Gleichungen

Wie bei der Einzelpartikel-Mikrorheologie kann man bei der Herleitung auch von einer Langevin-Gleichung ausgehen. Für zwei Partikel erhält man gekoppelte Gleichungen [156]:

$$M \dot{v}_i^1(t) = f_i^1(t) - \int_{-\infty}^t \zeta_{11}(t-t') v_i^1(t') dt' - \int_{-\infty}^t \zeta_{12,i}(t-t') v_i^2(t') dt' - k(r_i^1(t) - r_{i,0}^1) \quad (7.6)$$

$$M \dot{v}_i^2(t) = f_i^2(t) - \int_{-\infty}^t \zeta_{22}(t-t') v_i^2(t') dt' - \int_{-\infty}^t \zeta_{21,i}(t-t') v_i^1(t') dt' - k(r_i^2(t) - r_{i,0}^2). \quad (7.7)$$

Dabei steht i für r (entlang der Verbindungslinie) oder Θ (senkrecht zur Verbindungslinie der Partikel). Die thermischen Kräfte folgen einem Fluktuations-Dissipations-Theorem:

$$\langle f_i^j(t) f_i^j(t') \rangle = k_B T \zeta_{jj,i}(t-t'). \quad (7.8)$$

Für isotrope Medien und identische Partikel gilt $\zeta_{11} = \zeta_{22}$ und $\zeta_{12,i} = \zeta_{21,i}$. Die Reibungskoeffizienten hängen wie folgt mit den lokalen (i) und globalen (o) Modulen zusammen [156]:

$$\zeta_{11}(\omega) = \frac{-6\pi i R G_o^*(\omega)}{\omega} \left[1 + \left(1 - \frac{G_o^*(\omega)}{G_i^*(\omega)} \right) \gamma \right] \quad (7.9)$$

$$\zeta_{21,r}(\omega) = \frac{9\pi i R^2 G_o^*(\omega)}{\omega r} \left[1 + 2 \left(1 - \frac{G_o^*(\omega)}{G_i^*(\omega)} \right) \gamma \right], \quad (7.10)$$

wobei $\gamma = s/R$ die relative Dicke einer Schale s um einen Nanopartikel ist, in der lokale Eigenschaften angenommen werden, und Terme höherer Ordnung in γ vernachlässigt werden. Die obigen Gleichungen und die daraus abgeleiteten beruhen auf haftenden Randbedingungen ($\nu = 6$)¹. Die gekoppelten Gleichungen (7.6) und (7.7) lassen sich durch Einführen

¹Für gleitende Randbedingungen sollten sich ähnliche Formeln ergeben, die nur eine leichte Veränderung der Resultate zur Folge haben. Dies wird am Beispiel der hydrodynamischen Korrektur in Abschnitt 5.7 gezeigt.

normaler Koordinaten $V^1 = v_r^1 + v_r^2$ und $V^2 = v_r^1 - v_r^2$ entkoppeln:

$$\begin{aligned} MV^j(t) &= G^j(t) - \int_{-\infty}^t \zeta^j(t-t')V^j(t')dt' - k \int_{-\infty}^t V^j(t')dt' + kr_0^j, \quad j = 1, 2 \\ \zeta^j(t) &= \zeta_{11}(t) + (2\delta_{j1} - 1)\zeta_{21,r}(t) \\ G^j(t) &= f_r^1(t) + (2\delta_{j1} - 1)f_r^2(t) \\ r_0^j &= r_{r,0}^1 + (2\delta_{j1} - 1)r_{r,0}^2 \end{aligned} \quad (7.11)$$

Im Fourier-Raum ergibt sich analog zu Gleichung 5.9:

$$V^j(\omega) = \frac{G^j(\omega) + MV^j(0)}{Mi\omega + \zeta^j(\omega) + \frac{k}{i\omega}}. \quad (7.12)$$

Für die Reibungskoeffizienten ergibt sich dementsprechend:

$$\begin{aligned} \zeta^j(\omega) &= \frac{dk_B T}{\langle V^j(\omega)V^j(0) \rangle} - Mi\omega - \frac{k}{i\omega} \\ &= -\frac{2dk_B T}{\omega^2 \langle \Delta U^j(\omega)^2 \rangle} - Mi\omega - \frac{k}{i\omega}, \end{aligned} \quad (7.13)$$

mit $\Delta U^j(t) = \Delta r_r^1(t) + (2\delta_{j1} - 1)\Delta r_r^2(t)$. Dabei ist d die Dimension der Bewegungen, also $d = 1$, da die Verschiebungen entlang der Verbindungslinie der Partikel betrachtet werden. Auf der anderen Seite erhält man aus den Gleichungen (7.9) und (7.10):

$$\zeta^j(\omega) = -\frac{6\pi i R G_o^*(\omega)}{\omega} \left[1 - (2\delta_{j1} - 1) \frac{3R}{2r} + \left(1 - \frac{G_o^*(\omega)}{G_i^*(\omega)} \right) \gamma \left(1 - (2\delta_{j1} - 1) 3 \frac{R}{r} \right) \right] \quad (7.14)$$

Den globalen Modul erhält man damit aus:

$$\left(1 + 3 \frac{R}{r} \right) \zeta^1(\omega) - \left(1 - 3 \frac{R}{r} \right) \zeta^2(\omega) = -\frac{6\pi i R G_o^*(\omega)}{\omega} \left[3 \frac{R}{r} \right] \quad (7.15)$$

Die linke Seite wird mit Hilfe von (7.13) umgeformt:

$$\frac{dk_B T \left(3 \langle \Delta r_r^1(\omega)^2 \rangle - \frac{r}{R} \langle \Delta r_r^1(\omega) \Delta r_r^2(\omega) \rangle \right)}{\omega^2 (\langle \Delta r_r^1(\omega)^2 \rangle^2 - \langle \Delta r_r^1(\omega) \Delta r_r^2(\omega) \rangle^2)} + 3Mi\omega + 3 \frac{k}{i\omega} = \frac{9\pi i R G_o^*(\omega)}{\omega} \quad (7.16)$$

Die Einführung von Diffusionskoeffizienten

$$D_1(t) = \frac{1}{2d} \frac{d \langle \Delta r_r^1(t)^2 \rangle}{dt}$$

und

$$D_{12}(t) = \frac{1}{2d} \frac{d \langle \Delta r_r^1(t) \Delta r_r^2(t) \rangle}{dt}$$

ergibt:

$$\frac{k_B T \left(3D_1^*(\omega) - \frac{r}{R} D_{12}^*(\omega) \right)}{2(D_1^*(\omega)^2 - D_{12}^*(\omega)^2)} + 3M\omega^2 - 3k = 9\pi R G_o^*(\omega). \quad (7.17)$$

Das harmonische Potential zum Festhalten der Partikel hat also nur eine additive Verschiebung im Realteil des komplexen Moduls zur Folge.

7.1.3 Herleitung nach Hohenegger

Ist man wie Hohenegger et al. auch an der Schalendicke γ interessiert, wählt man einen etwas anderen Weg. Aus (7.13) und (7.14) gewinnt man die Partikel-Verschiebungen, wobei um $\gamma = 0$ und $R/r = 0$ entwickelt wird und nur lineare Terme dieser Größen behalten werden:

$$\begin{aligned} \langle \Delta r_r^1(\omega)^2 \rangle &= \frac{dk_B T}{i\omega(6\pi R G_o^*(\omega) - M\omega^2 + k)^2} \\ &\quad \times \left(6\pi R G_o^*(\omega) \left(1 - \gamma \left(1 - \frac{G_o^*(\omega)}{G_i^*(\omega)} \right) \right) - M\omega^2 + k \right) \end{aligned} \quad (7.18)$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta r_r^1(\omega) \Delta r_r^2(\omega) \rangle &= \frac{9dk_B T \pi R^2 G_o^*(\omega)}{i\omega r (6\pi R G_o^*(\omega) - M\omega^2 + k)^3} \\ &\quad \times \left(6\pi R G_o^*(\omega) + \left(1 + 2\gamma \left(1 - \frac{G_o^*(\omega)}{G_i^*(\omega)} \right) \right) (-M\omega^2 + k) \right) \end{aligned} \quad (7.19)$$

Für die Näherung vernachlässigbarer Inertialterme und schwacher Fallenstärke ($M = 0$, $k = 0$) ergibt sich²:

$$\langle \Delta r_r^1(\omega)^2 \rangle = \frac{dk_B T}{6\pi R i \omega G_o^*(\omega)} \left(1 - \gamma \left(1 - \frac{G_o^*(\omega)}{G_i^*(\omega)} \right) \right) \quad (7.20)$$

$$\langle \Delta r_r^1(\omega) \Delta r_r^2(\omega) \rangle = \frac{dk_B T}{4\pi r i \omega G_o^*(\omega)} \quad (7.21)$$

Unter diesen Bedingungen gewinnt man den globalen Modul $G_o^*(\omega)$ aus der korrelierten Verschiebung der Partikel (Gl. (7.21)), den lokalen Modul $G_i^*(\omega)$ aus der Einzelpartikel-Mikrorheologie (Gln. (5.14) und (5.15)) und mit diesen beiden die Schichtdicke γ aus Gl. (7.20). Für $d = 2$ entspricht (7.21) der von Crocker et al. verwendeten Beziehung (7.2).

7.1.4 Herleitung für Relativ- und Schwerpunktskoordinate

Eine weitere Möglichkeit ist, direkt mit $\Delta U^j(t) = \Delta r_r^1(t) + (2\delta_{j1} - 1)\Delta r_r^2(t)$ zu arbeiten. $\Delta U^2(t)$ ist die Änderung des Abstandes der Nanoteilchen und $\frac{1}{2}\Delta U^1(t)$ ist die Bewegung des

²In [156] findet man $+\gamma$ anstelle von $-\gamma$, was vermutlich ein Tippfehler ist.

Schwerpunktes auf der Verbindungslinie. Aus Gleichung (7.13) erhält man damit:

$$\frac{dk_B T (\langle \Delta U^1(\omega)^2 \rangle (3 - \frac{r}{R}) + \langle \Delta U^2(\omega)^2 \rangle (3 + \frac{r}{R}))}{\omega^2 \langle \Delta U^1(\omega)^2 \rangle \langle \Delta U^2(\omega)^2 \rangle} + 3M i \omega + 3 \frac{k}{i \omega} = \frac{9\pi i R G_o^*(\omega)}{\omega}. \quad (7.22)$$

Mit den entsprechenden Diffusionskoeffizienten

$$D_{U_j}(t) = \frac{1}{2d} \frac{d \langle \Delta U^j(t)^2 \rangle}{dt}$$

wird das zu:

$$\frac{k_B T (D_{U_1}^*(\omega)(3 - \frac{r}{R}) + D_{U_2}^*(\omega)(3 + \frac{r}{R}))}{2D_{U_1}^*(\omega)D_{U_2}^*(\omega)} + 3M\omega^2 - 3k = 9\pi R G_o^*(\omega). \quad (7.23)$$

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Beschreibung der Simulation

Die 2-Partikel-Mikrorheologie wird am Beispiel von Nanopartikeln der Größe $R_0 = 2$ mit Partikel-Monomer-Wechselwirkung $\epsilon_{pm} = 2$ diskutiert. Der Partikel-Partikel-Wechselwirkungsparameter ist $\epsilon_{pp} = 1$, wobei das Potential am Minimum abgeschnitten wird, sodass eine rein repulsive Wechselwirkung (Weaks-Chandler-Andersen(WCA)-Potential) vorhanden ist. Es wurden auch kleinere Partikel und schwächere Partikel-Monomer-Wechselwirkungen getestet. Bei diesen trat jedoch das Problem der Aggregation der Nanoteilchen auf; d.h. sind die Teilchen im Laufe der Simulation so nahe gekommen, dass kaum noch Monomere zwischen ihnen waren, konnten sie sich nicht wieder voneinander entfernen. Dieser Effekt rührt von einer Verarmung an Monomeren an der Region der Oberfläche der Partikel, an der sie sich nahe sind, her (*depletion*), wodurch eine resultierende Kraft entsteht, die die Partikel zusammenhält [157, 158]. Bei größerem ϵ_{pm} ist die Monomerschicht stärker an den Partikel gebunden und selbst bei Annäherung der Partikel kann dadurch die Kraft durch Monomerverarmung kompensiert werden. Desweiteren wird, in Anlehnung an Experimente mit optischen Tweezern, der Abstand der Nanoteilchen nahezu konstant gehalten, indem eine zusätzliche harmonische Kraft auf die beiden Partikel wirkt, sodass deren Fluktuationen eingegrenzt werden. Dies hat auch den Grund, dass bei der simulierten Systemgröße (etwa 26) die Bedingung $D_{rr} \propto 1/r$ nicht erfüllt ist. Das kann wiederum verschiedene Gründe haben. Zum einen wirkt bei sehr kleinen Abständen ($r < 1.2$) die abstoßende Partikel-Partikel-Wechselwirkung. Zum anderen ist durch die r -Abhängigkeit die Statistik reduziert. Drittens macht es etwas aus, ob man die zwei Ausgangspartikel verfolgt oder ihre Bilder, deren maximaler Abstand durch die periodischen Randbedingungen beschränkt ist. Wenn ein Partikel und sein Bild etwa den gleichen Abstand zu einem zweiten Partikel haben, verstärkt sich die Korrelation der Bewegungen der beiden Partikel. Je größer das simulierte System ist, umso kleiner ist dieser Effekt und umso besser sollten die Resultate sein. In Experimenten wurde die $1/r$ -Abhängigkeit auch nur für $r > 10R$ gezeigt [82]. Aktuelle Studien ergeben für kleinere Abstände sogar ein $1/r^3$ -Verhalten [159]. In dieser Arbeit wird darauf verzichtet, ein größeres System zu untersuchen, und stattdessen der Abstand der Partikel auf etwa 14 festgehalten. Damit ist die Bedingung $r \gg R$ erfüllt und die ungewisse r -Abhängigkeit

entfällt.

Der Einfluss der Positionseinschränkung ist in Abbildung 7.1 zu sehen. Für kurze Zeiten hat die harmonische Falle keinen Einfluss auf das MSD. Erst ab $t \approx 0.5$ sieht man die Wirkung, welche das Ausbilden eines Plateaus ist. Die eindimensionale Verschiebung entlang der Verbindungsachse der zwei Nanopartikel (rot) ist um den Faktor 3 niedriger als die mittlere Verschiebung in drei (kartesischen) Dimensionen (blau). Aus dem Plateau-Wert kann man die Federkonstante der harmonischen Falle aus dem Gleichverteilungssatz bestimmen:

$$k \langle \Delta r(t)^2 \rangle = dk_B T . \quad (7.24)$$

In der Simulation wird die Federkonstante k_{in} auf die Position der Nanoteilchen angewendet, die jedoch größer ist als das k , was sich aus (7.24) ergibt. Der Grund dafür ist, dass sich die verwendeten Formeln auf Ensemblemittel beziehen, bei der Auswertung der Formeln aber Zeitmittel verwendet werden. In den meisten Fällen macht das wegen der Ergodizität keinen Unterschied. Bei der harmonischen Falle ist das anders. Bei dem Ensemblemittel wird die Verschiebung immer zur Gleichgewichtsposition der Falle gemessen, an der sich der Partikel zur Zeit Null befunden hat. Bei einem Zeitmittel gehen Verschiebungen zu allen Punkten ein, die auf der Trajektorie des Partikels liegen. Wenn also der Partikel (in einer Dimension betrachtet) z.B. bei $x_0 + h$ startet, ist die Wahrscheinlichkeit, dass er in einer bestimmten Zeit mehr als die Entfernung h zurücklegt, höher als wenn er bei x_0 startet, weil im ersten Fall die harmonische Kraft in Bewegungsrichtung und im zweiten entgegen dieser wirkt. Somit ist die zeitgemittelte quadratische Verschiebung größer als die ensembledemittelte und demnach k kleiner als k_{in} . Da der Einfluss der harmonischen Falle erst bei langen Zeiten zu sehen ist, wird das zeitgemittelte Verschiebungsquadrat wie das ensembledemittelte behandelt und die ermittelte Federkonstante k verwendet.

7.2.2 Bewegung der Nanopartikel

In Abbildung 7.2 sind die 2-Partikel-Verschiebungen $\langle \Delta U^1(t)^2 \rangle = \langle (\Delta r_r^1(t) + \Delta r_r^2(t))^2 \rangle$ (orange) und $\langle \Delta U^2(t)^2 \rangle = \langle (\Delta r_r^1(t) - \Delta r_r^2(t))^2 \rangle$ (magenta) dargestellt, welche in dieser Form nicht zu unterscheiden sind. $\langle \Delta U^1(t)^2 \rangle$ entspricht dem Vierfachen der Schwerpunktsbewegung und $\langle \Delta U^2(t)^2 \rangle$ entspricht der Relativbewegung der beiden Nanopartikel in den Fallen. Wenn beide Partikel sich h von ihrer Ausgangsposition in entgegengesetzte Richtungen entfernen, ist die quadratische Verschiebung der Relativkoordinate $(2h)^2 = 4h^2$. Entfernen sie sich um h in dieselbe Richtung, ist die quadratische Verschiebung der Schwerpunktskoordinate h^2 . Durch den Faktor 4, der durch die Definition von $U^1(t)$ als „doppelter“ Schwerpunkt entsteht, sind die quadratischen Verschiebungen annähernd gleich. Unterschiede entstehen nur dann, wenn die Entfernung und Annäherung der beiden Partikel verschiedene Wahrscheinlichkeiten haben. Die rote Kurve ist wieder die eindimensionale Verschiebung entlang der Verbindungsachse und ist um den Faktor 2 niedriger als die 2-Partikel-Verschiebungen. Daher ist es nicht überraschend, dass die Summe der 2-Partikel-Verschiebungen genau dem Vierfachen der Einzelpartikel-Verschiebung entspricht (Abb. 7.3).

Interessanter ist die Differenz der 2-Partikel-Verschiebungen (Abb. 7.4), was der Größe ent-

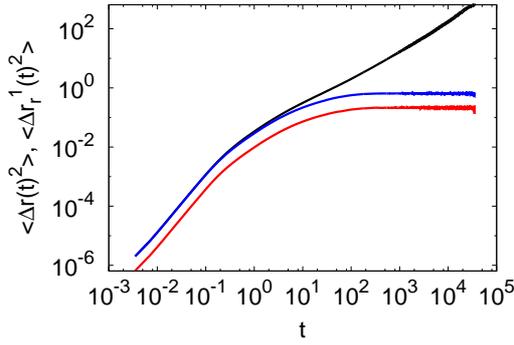


Abb. 7.1: Mittleres Verschiebungsquadrat eines Nanopartikels ohne (schwarz) und mit harmonischer Falle (blau, rot). Die blaue Kurve gibt die Verschiebung in drei Dimensionen wieder und die rote Kurve die Verschiebung entlang der Verbindungsachse der zwei Nanopartikel, was der Bewegung in einer Dimension entspricht.

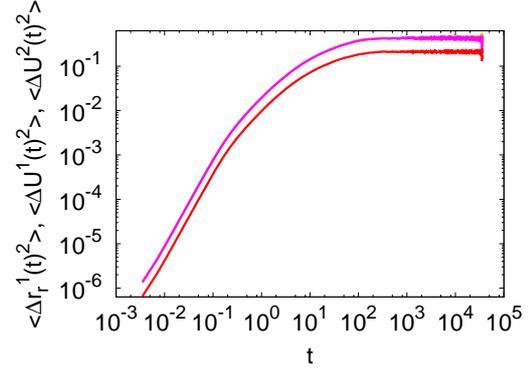


Abb. 7.2: Mittleres Verschiebungsquadrat eines Nanopartikels entlang der Verbindungsachse der zwei Nanopartikel (rot) und 2-Partikel-Verschiebungen (orange und magenta), welche nicht unterscheidbar sind.

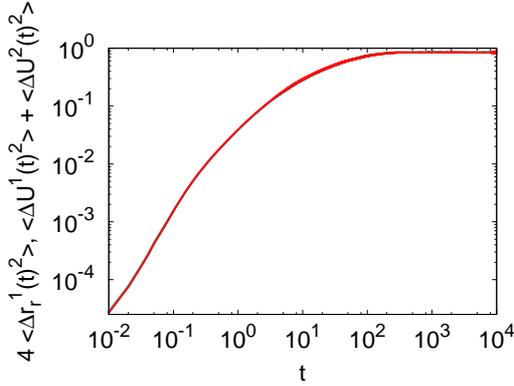


Abb. 7.3: Das Vierfache des mittleren Verschiebungsquadrates eines Nanopartikels entlang der Verbindungsachse der zwei Nanopartikel (rot) ist gleich der Summe der 2-Partikel-Verschiebungen (cyan).

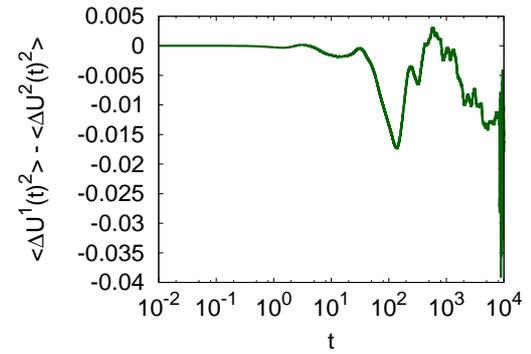


Abb. 7.4: Differenz der 2-Partikel-Verschiebungen.

spricht, die u.a. in [82, 156] im Zentrum der 2-Partikel Mikrorheologie steht:

$$\begin{aligned} \langle \Delta U^1(t)^2 \rangle - \langle \Delta U^2(t)^2 \rangle &= 4D_{rr}(r, t) \text{ in [82]} \\ &= 4\langle \Delta u^1(t) \Delta u^2(t) \rangle \text{ in [156]}. \end{aligned}$$

Für kleine Zeiten ist diese erwartungsgemäß Null, wegen der ballistischen und damit nahezu wechselwirkungsfreien Bewegung der Partikel. Bei sehr großen Zeiten ist das Rauschen aufgrund geringerer Statistik dominierend. Im mittleren Bereich ist die Differenz überwiegend negativ, was in absolutem Gegensatz zu experimentellen 2-Partikel-Verschiebungen steht, die eher den Einzelpartikel-Verschiebungen ähneln [82, 160, 161]. Eine negative Differenz bedeutet, dass entgegengesetzte Bewegungen der Partikel favorisiert werden, was der Intuition und den Ergebnissen aus Experimenten widerspricht. Die Art der Mittelung als Zeitmittel ist im Experiment dieselbe, sodass das nicht den Unterschied hervorruft. Eine Begründung

könnte sein, dass die harmonische Falle zu stark ist und demnach zu früh die Bewegung der Partikel einschränkt, sodass diese kaum Gelegenheit haben, sich zu beeinflussen und der negative Bereich eher zufällig entsteht. Gegen eine Verringerung der Federkonstanten spricht jedoch, dass der Abstand festgehalten werden soll, was bei zu schwachen Fallen nicht der Fall wäre. Dies ist erst möglich, wenn das System sehr viel größer und damit die Entfernung der Partikel erhöht werden kann, sodass die Abstandsänderung relativ zum Abstand kleiner wird.

7.2.3 Komplexe Module

Erstaunlicherweise erhält man trotzdem qualitativ gute komplexe Module, wie im Folgenden gezeigt wird. Die Module werden aus der dreidimensionalen Verschiebung und der eindimensionalen Verschiebung entlang der Verbindungslinie (Gln. (5.14) und (5.15) mit $\nu = 6$ und $k = 5.0$) und aus der Kombination der 2-Partikel-Verschiebungen berechnet (Gl. (7.23) mit $k = 5.0$). Abbildung 7.5 zeigt die Ergebnisse: Die eindimensionale (blau) und dreidimensionale Rechnung (rot) ergeben identische Module. Diese stimmen bei hohen Frequenzen mit den Modulen der Einzelpartikel-Mikrorheologie ohne harmonische Falle (schwarz) überein. Bei kleinen Frequenzen ergibt sich aufgrund der Falle ein Plateau im Speichermodul und ein Anstieg des Verlustmoduls. Der Speichermodul aus den 2-Partikel-Verschiebungen weicht für hohe Frequenzen deutlich von den anderen Ergebnissen ab. Dies liegt an dem Inertialterm, der bei den 2-Partikel-Verschiebungen dreimal so groß ist wie bei der Einzelpartikel-Mikrorheologie und daher schon bei kleineren Frequenzen überwiegt. Das intermediäre Plateau ist abgeschwächt und der Einfluss der harmonischen Falle bei niedrigen Frequenzen wird kompensiert, was aber nicht zu dem diffusiven Verhalten wie in der Einzelpartikel-Mikrorheologie führt. Der Verlustmodul ist hingegen unverändert im Vergleich zu den Einzelpartikel-Ergebnissen mit Falle, da die Masse und die Federkonstante nur im Realteil des komplexen Moduls auftauchen.

Der Vergleich der 2-Partikel-Resultate zum Schmelzenmodul aus der Drucktensorberechnung (Abb. 7.6) zeigt, dass beide im mittleren Frequenzbereich gut übereinstimmen. Der Niedrigfrequenzbereich wird durch die harmonische Falle beeinflusst, sodass eine Abweichung zu erwarten ist, und im Hochfrequenzbereich setzt das Dominieren des Inertialterms der Partikel ($G'(\omega) \propto M\omega^2$) früher ein als bei der Einzelpartikel-Mikrorheologie.

7.2.4 Einfluss des Abstandes der Nanopartikel

Verringert man den Abstand der Partikel von 14 auf 9 erhält man ein deutlich anderes Verhalten der korrelierten Verschiebungen (Abb. 7.7). Bei der größeren Entfernung (grün) ist diese wie oben beschrieben eher negativ und bei der kleineren Entfernung (violett) über einen größeren Zeitraum positiv. Bei den komplexen Modulen äußert sich dieser Unterschied jedoch nicht sehr stark (Abb. 7.8). Bei hohen Frequenzen gibt es keinen Unterschied zwischen beiden Abständen. Bei kleinen Frequenzen wirkt die Fallkorrektur etwas stärker auf die Resultate bei geringerem Abstand und im mittleren Frequenzbereich stimmen die Module bei kleinerem Abstand eher mit den Modulen der Einzelpartikel-Mikrorheologie überein.

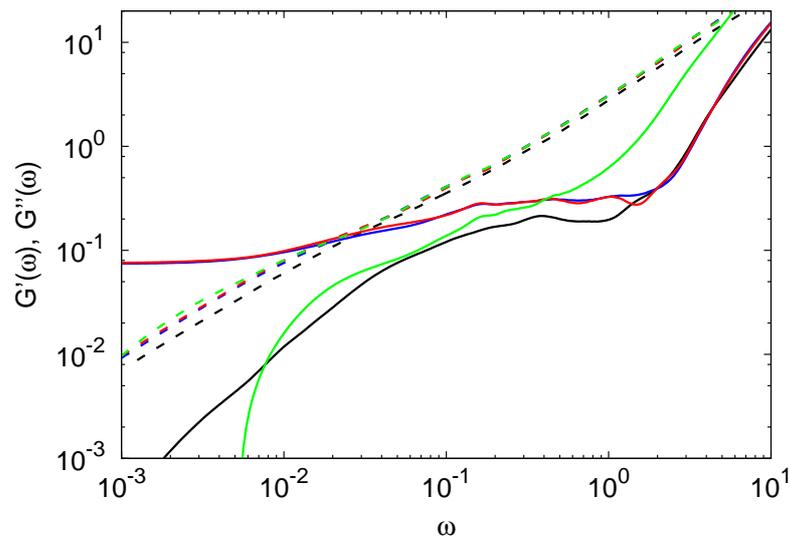


Abb. 7.5: Speichermodul (durchgezogen) und Verlustmodul (gestrichelt) aus der dreidimensionalen Bewegung eines Nanopartikels (rot), der eindimensionalen Bewegung eines Nanopartikels (blau), der Kombination der 2-Partikel-Verschiebungen (grün) und Ergebnis der Einzelpartikel-Mikrorheologie ohne harmonische Falle (schwarz).

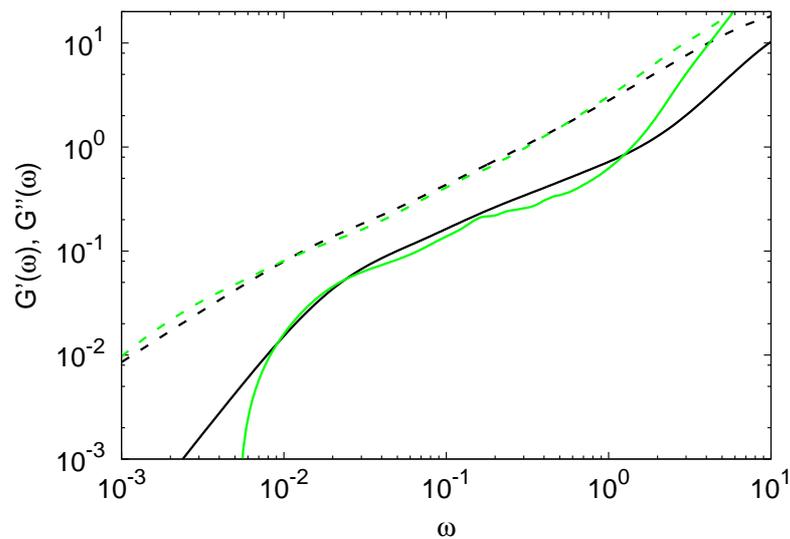


Abb. 7.6: Speichermodul (durchgezogen) und Verlustmodul (gestrichelt) aus der Kombination der 2-Partikel-Verschiebungen (grün) und Schmelzmodul aus der Drucktensorberechnung (schwarz).

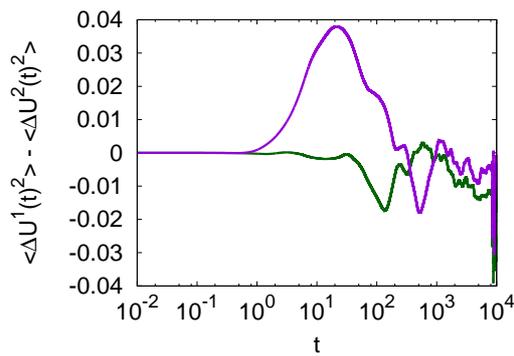


Abb. 7.7: Differenz der 2-Partikel-Verschiebungen bei $r = 14$ (grün) und $r = 9$ (violett).

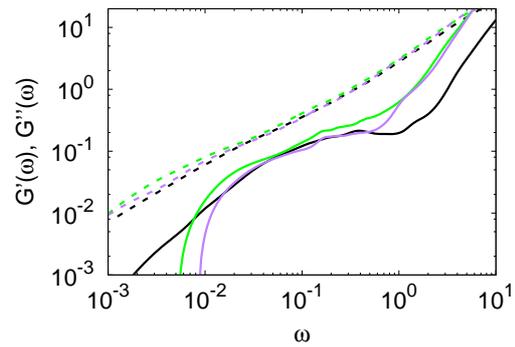


Abb. 7.8: Speichermodul (durchgezogen) und Verlustmodul (gestrichen) aus der Kombination der 2-Partikel-Verschiebungen bei $r = 14$ (grün) und $r = 9$ (violett) und Ergebnis der Einzelpartikel-Mikrorheologie ohne harmonische Falle (schwarz).

7.3 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass auch die aus der 2-Partikel-Mikrorheologie gewonnenen komplexen Module mit den Referenzen übereinstimmen, was jedoch im Vergleich zur Einzelpartikel-Mikrorheologie auf einen kleineren Frequenzbereich beschränkt ist. Die Form der 2-Partikel-Verschiebungen ist dabei in dem untersuchten Bereich stark vom Abstand der Partikel abhängig und weicht von experimentellen Ergebnissen ab. Die erhoffte Verbesserung gegenüber der Einzelpartikel-Mikrorheologie konnte mit den verwendeten Simulationen nur teilweise erreicht werden. Durch Simulationen größerer Systeme und Abstände sollte eine weitere systematische Untersuchung der korrelierten Bewegungen angeschlossen werden.

8 Untersuchung der aktiven Mikrorheologie

Es werden zwei verschiedene Ansätze der aktiven Mikrorheologie untersucht. Die erste, bei welcher ein Nanopartikel durch eine oszillierende Kraft zu harmonischen Schwingungen gezwungen wird, entspricht der häufig verwendeten experimentellen Methode der oszillierenden optischen Tweezer [162, 163]. Für den zweiten Ansatz, bei dem zwei Nanopartikel harmonisch gekoppelt sind und eine gedämpfte Schwingung ausführen, gibt es noch keine experimentelle Entsprechung.

8.1 Erzwungene Schwingung eines Nanopartikels

8.1.1 Beschreibung der Simulation und Einschwingvorgang

Zur Manipulation von Nanoteilchen werden im Experiment häufig optische Tweezer verwendet, welche eine Kraft auf die suspendierten Nanoteilchen ausüben, die harmonisch genähert werden kann [87, 164]. In Molekulardynamik-Simulationen kann eine exakt harmonische Kraft auf den Nanopartikel ausgeübt werden, sodass man einen idealen optischen Tweezer (harmonische Falle) simulieren kann. Um erzwungene Schwingungen des Nanopartikels zu erzeugen, oszilliert die Position der harmonischen Falle. Dies ist schematisch in Abbildung 8.1 dargestellt. Für die vorliegende Arbeit wird die folgende Vorgehensweise angewandt. Da in der Simulation nicht einfach ein oszillierendes Potential eingefügt werden kann, muss dies über Teilchenwechselwirkungen geschehen. Zusätzlich zum Nanopartikel gibt es zwei „virtuelle“ Teilchen, deren Masse m_v 10^5 -mal der Nanopartikelmasse ist, damit die aus der Wechselwirkung mit dem Nanopartikel hervorgehende Beschleunigung vernachlässigbar ist. Diese Teilchen werden mit einer Federkraft mit der Federkonstante k_v harmonisch aneinander gebunden mit einem Gleichgewichtsabstand von $x_{v,0} = 0$. Eines dieser virtuellen Teilchen ist wiederum harmonisch mit einer Federkraft k_{OT}^1 an den Nanopartikel gebunden (siehe Abbildung 8.1). Die Bezeichnung „virtuell“ wird verwendet, da es keine zusätzliche Lennard-Jones-Wechselwirkung zu anderen Teilchen gibt und die virtuellen Teilchen somit unsichtbar für die Polymerketten sind. Da die aus der Wechselwirkung mit dem Nanopartikel hervorgehende Beschleunigung vernachlässigbar ist, schwingen die virtuellen Teilchen nahezu perfekt harmonisch und die Federkraft zwischen dem Nanopartikel und dem einen virtuellen Teilchen führt dazu, dass der Partikel dem virtuellen Teilchen folgt und somit erzwungene Schwingungen ausführt. Da die virtuellen Teilchen keine Wechselwirkung mit den Monomeren der Polymerketten haben, können sie prinzipiell an jedem Ort positioniert werden. Somit kann neben der Federkraft k_{OT} und der Schwingungsfrequenz $\omega_{OT} \left(= \sqrt{\frac{2k_v}{m_v}} \right)$

¹In Anlehnung an die Experimente steht OT für *optische Tweezer*.

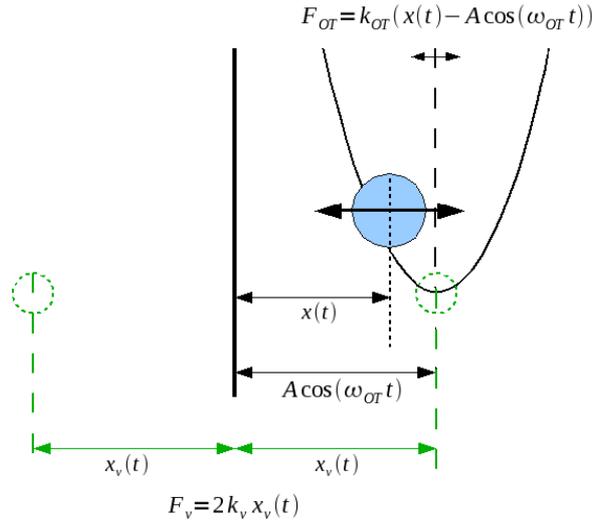


Abb. 8.1: Schematische Darstellung einer oszillierenden harmonischen Falle und des Prinzips der virtuellen Teilchen. Die virtuellen Teilchen (grün) wechselwirken über eine harmonische Kraft F_v mit der Federkonstanten k_v , was zur Oszillation der harmonischen Falle, welche dem rechten Teilchen entspricht, führt. Die Gleichgewichtslage der Falle oszilliert mit der Amplitude A und der Frequenz ω_{OT} um Null. Die Kraft F_{OT} auf den Nanopartikel an der Position $x(t)$ ist harmonisch mit der Federkonstanten k_{OT} .

auch die Amplitude der Anregung A variiert werden, indem man die zwei virtuellen Teilchen symmetrisch im Abstand A vom Nanopartikel positioniert.

Ein stabiler eingeschwungener Zustand ergibt sich nach einem Einschwingvorgang. Die Länge des Einschwingvorgangs hängt von dem Zusammenspiel der verschiedenen Parameter ab: Je größer k_{OT} und damit die Kraft auf den Nanopartikel ist, desto schneller schwingt der Partikel in einem stabilen Zustand. Je höher die Temperatur der Schmelze ist, desto länger dauert das Einschwingen, da eine erhöhte thermische Bewegung der Monomere die Schwingung des Nanopartikels stärker stört, was wiederum auch der Fall ist, wenn die Schwingungsfrequenz sehr klein ist, und die Schwingungsenergie in der Größenordnung der thermischen Energie liegt. Hier kann zwar der Nanopartikel dem virtuellen Teilchen gut folgen, was zu einer kurzen Einschwingdauer führt, aber die Schwingung ist nicht „glatt“, sondern eher veräusert. Abbildung 8.2 zeigt den beschriebenen Einfluss der genannten Parameter auf den Einschwingvorgang. Der Spielraum für die Amplitude der Schwingung ist sowohl im Experiment als auch in der Simulation auf kleine Werte begrenzt und hat in diesem Rahmen nur einen geringen Einfluss auf den Einschwingvorgang. Da die Polymerschmelze inkompressibel ist, kann sich der Nanopartikel nur dann bewegen, wenn der entstehende Raum unmittelbar mit Monomeren aufgefüllt werden kann. Bei einer hohen Amplitude ist es für die Monomere schwerer, der Bewegung des frei werdenden Raumes zu folgen. Das gleiche gilt für zu hohe Frequenzen, welche hohen Geschwindigkeiten des Nanopartikels entsprechen. In der Simulation äußern sich die Grenzen durch einen Absturz, mit der Meldung, dass die maximale Bindungslänge zweier Monomere überschritten wurde; was bedeutet, dass die Ketten auseinandergesprengt wurden. Beim Experiment kommt noch dazu, dass die angenommene Harmonizität der Kraft durch den Laser auf das Nanoteilchen räumlich beschränkt ist [87] und damit eine 180°-Auslenkung mit dem einfachen Hookes'schen Gesetz nur ausgewertet werden kann, wenn die Gültigkeit der Harmonizität über einen Abstand von $2A$ zum Zentrum des optischen Tweezers gegeben ist.

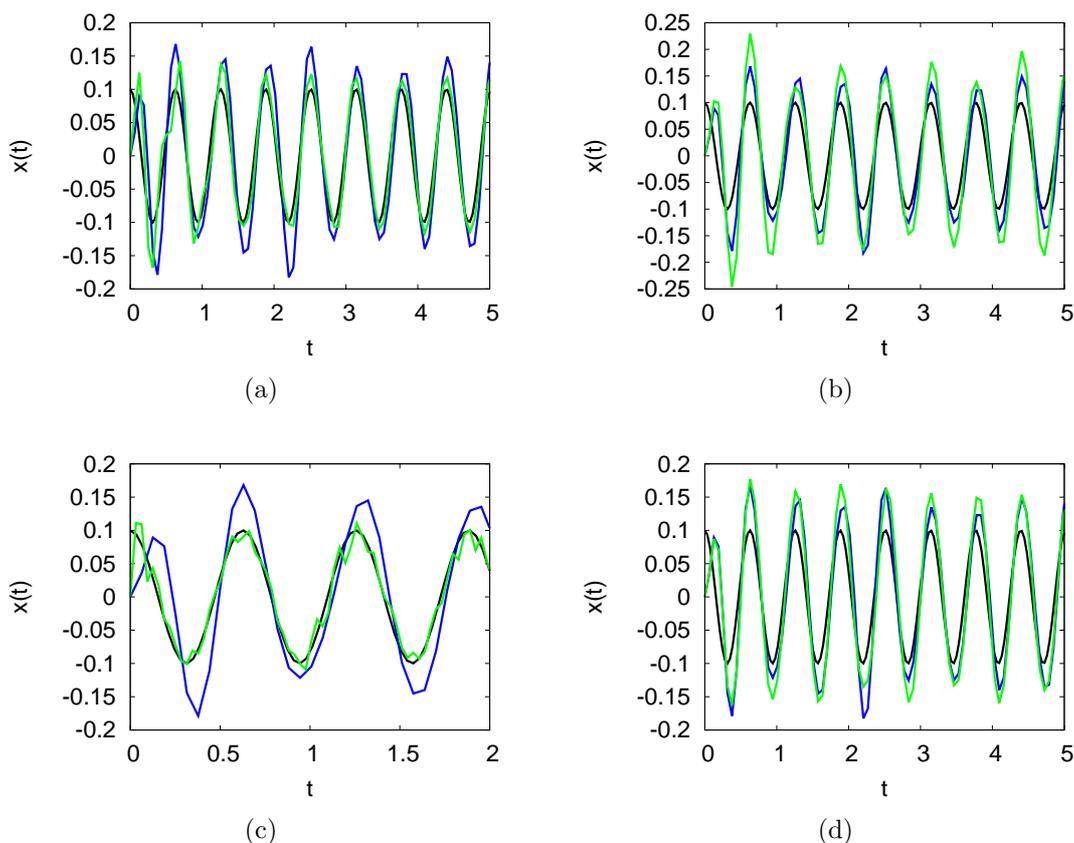


Abb. 8.2: Einfluss der Simulationsparameter auf den Einschwingvorgang. Die schwarze Kurve ist jeweils die Schwingung des virtuellen Teilchens, das harmonisch an das Nanoteilchen gebunden ist. Die blaue Kurve ist das Einschwingen des Nanopartikels bei $k_{OT} = 5000$, $T = 0.5$, $\omega_{OT} = 10$ und $A = 0.1$. Die grüne Kurve weicht jeweils in einem Parameter von der blauen ab: (a) $k_{OT} = 10000$; (b) $T = 1.06$; (c) $\omega_{OT} = 1.25$, wobei die Zeitachse der grünen Kurve auf die der blauen skaliert wurde; (d) $A = 0.2$, wobei die grüne Kurve mit dem Faktor $1/2$ skaliert wurde.

8.1.2 Bewegungsgleichung und Zusammenhang zum komplexen Modul

Die eindimensionale Langevin-Gleichung des Nanopartikels im stabilen Schwingungszustand lautet (vergleiche Gl. (5.6)):

$$M\ddot{x}(t) = F_R(t) - \int_{-\infty}^t \zeta(t-t')\dot{x}(t')dt' - k_{OT}(x(t) - A\cos(\omega_{OT}t)), \quad (8.1)$$

wobei $A\cos(\omega_{OT}t)$ die Position des virtuellen Teilchens ist, an das der Nanopartikel mit der Feder k_{OT} gebunden ist (siehe Abb. 8.1). Diese Gleichung wird im Frequenzraum zu:

$$-M\omega^2\tilde{x}(\omega) = \tilde{F}_R(\omega) - i\omega\tilde{\zeta}(\omega)\tilde{x}(\omega) - k_{OT}(\tilde{x}(\omega) - \frac{A}{2}(\delta(\omega - \omega_{OT}) + \delta(\omega + \omega_{OT}))), \quad (8.2)$$

mit der Delta-Distribution $\delta(\omega) = 0$ für $\omega \neq 0$. Durch Ensemble-Mittelung ($\tilde{x}(\omega) \rightarrow \langle \tilde{x}(\omega) \rangle$) hebt sich die normalverteilte thermische Kraft F_R heraus und man kann nach dem Reibungs-

koeffizienten umstellen:

$$i\omega\tilde{\zeta}(\omega) = \frac{k_{OT}A(\delta(\omega - \omega_{OT}) + \delta(\omega + \omega_{OT}))}{2\langle\tilde{x}(\omega)\rangle} + M\omega^2 - k_{OT}. \quad (8.3)$$

Nimmt man wie bei der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung für die passive Mikrorheologie einen linearen Zusammenhang mit der Viskosität an, erhält man für den frequenzabhängigen Modul:

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &= i\omega\tilde{\eta}(\omega) = \frac{i\omega\tilde{\zeta}(\omega)}{\nu\pi R} \\ &= \frac{1}{\nu\pi R} \left(\frac{k_{OT}A(\delta(\omega - \omega_{OT}) + \delta(\omega + \omega_{OT}))}{2\langle\tilde{x}(\omega)\rangle} + M\omega^2 - k_{OT} \right). \end{aligned} \quad (8.4)$$

Auf der anderen Seite kennt man das Ergebnis für die erzwungene Schwingung des Nanopartikels mit frequenzabhängiger Amplitude D und Phasenverschiebung φ :

$$\langle x(t) \rangle = D(\omega_{OT}) \cos(\omega_{OT}t - \varphi(\omega_{OT})), \quad (8.5)$$

was sich im Frequenzraum so ausdrückt:

$$\langle\tilde{x}(\omega)\rangle = \frac{D(\omega_{OT})}{2} (\cos(\varphi(\omega_{OT})) - i\sin(\varphi(\omega_{OT}))) (\delta(\omega - \omega_{OT}) + \delta(\omega + \omega_{OT})). \quad (8.6)$$

Damit erhält man durch Einsetzen von (8.6) in (8.4) den Speicher- und Verlustmodul bei der Anregungsfrequenz ω_{OT} aus der Amplitude $D(\omega_{OT})$ und der Phasenverschiebung $\varphi(\omega_{OT})$ der Schwingung des Nanopartikels:

$$G'(\omega_{OT}) = \frac{1}{\nu\pi R} \left(\frac{k_{OT}A}{D(\omega_{OT})} \cos(\varphi(\omega_{OT})) + M\omega_{OT}^2 - k_{OT} \right) \quad (8.7)$$

$$G''(\omega_{OT}) = \frac{1}{\nu\pi R} \frac{k_{OT}A}{D(\omega_{OT})} \sin(\varphi(\omega_{OT})). \quad (8.8)$$

Zu demselben Ergebnis kommt man auch, wenn man die Viskoelastizität des Mediums auf eine andere Weise in die Bewegungsgleichung des Nanopartikels integriert. Dazu wird angenommen, dass das Medium einen rein elastischen Anteil hat, der durch eine Federkonstante k_m beschrieben wird, und einen rein viskosen Anteil, der durch eine Viskosität η_m beschrieben wird [87, 164–166]. Diese beiden Größen hängen von der Anregungsfrequenz ω_{OT} ab und die Bewegungsgleichung lautet damit:

$$M\ddot{x}(t) = -\nu\pi\eta_m(\omega_{OT})R\dot{x}(t) - k_m(\omega_{OT})x(t) - k_{OT}(x(t) - A\cos(\omega_{OT}t)). \quad (8.9)$$

Diese Gleichung kann man entweder im Frequenzraum lösen oder direkt den Ansatz $x(t) = D(\omega_{OT}) \cos(\omega_{OT}t - \varphi(\omega_{OT}))$ einsetzen, wobei der Index OT bei der Frequenz von hier an aufgrund der Eindeutigkeit weggelassen wird. Man erhält die Amplitude und die Phasenver-

schiebung der Schwingung:

$$D(\omega) = \frac{k_{OT}A}{\sqrt{(k_{OT} + k_m(\omega) - M\omega^2)^2 + (\nu\pi\eta_m(\omega)R\omega)^2}} \quad (8.10)$$

$$\varphi(\omega) = \arctan \frac{\nu\pi\eta_m(\omega)R\omega}{k_{OT} + k_m(\omega) - M\omega^2}, \quad (8.11)$$

bzw. die Federkonstante und Viskosität des Mediums bei der Anregungsfrequenz:

$$k_m(\omega) = \frac{k_{OT}A}{D(\omega)} \cos(\varphi(\omega)) + M\omega^2 - k_{OT} \quad (8.12)$$

$$\eta_m(\omega) = \frac{k_{OT}A}{\nu\pi R\omega D(\omega)} \sin(\varphi(\omega)). \quad (8.13)$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich durch Messung der Amplitude und der Phasenverschiebung in einem rein viskosen Medium, bei dem $k_m(\omega) = 0$ und $\eta_m(\omega)$ konstant ist, die Federkonstante k_{OT} bestimmen, die im Experiment meistens nicht im Voraus bekannt ist. Der Zusammenhang zum komplexen Modul ist [87, 165, 166]:

$$G'(\omega) = \frac{k_m(\omega)}{\nu\pi R} \quad (8.14)$$

$$G''(\omega) = \omega\eta_m(\omega), \quad (8.15)$$

was zusammen mit (8.12) und (8.13) die aus der Langevin-Gleichung hergeleiteten Ergebnisse (8.7) und (8.8) ergibt. Diese Übereinstimmung kommt zustande, da die thermische Kraft, die in der Langevin-Gleichung enthalten ist und in der einfachen Bewegungsgleichung nicht auftaucht, sich im stabilen Schwingungszustand heraus mittelt. In diesem Fall gilt:

$$i\omega\tilde{\zeta}(\omega) = i\omega\nu\pi\eta_m(\omega)R + k_m(\omega).$$

Ein Nachteil dieser Variante der aktiven Mikrorheologie ist, dass man für jede Frequenz ein neues Experiment/ eine neue Simulation machen muss im Gegensatz zur passiven Mikrorheologie, bei dem man direkt einen weiten Frequenzbereich erhält.

8.1.3 Auswertung der Simulationen

Für die Auswertung werden die Amplituden D und Phasenwinkel φ von jeweils 100 Schwingungen im stabilen Zustand gemittelt. Abbildung 8.3 zeigt die frequenzabhängigen Ergebnisse für Simulationen mit $k_{OT} = 5000$ (a) und $k_{OT} = 1000$ (b), $T = 0.5$ und $A = 0.1$. Bei kleinen Frequenzen kann der Nanopartikel der Anregung ohne Probleme folgen und schwingt mit der Amplitude der Anregung und ohne Phasenverschiebung. Bei sehr hohen Frequenzen schwingt er hingegen um π phasenverschoben zur Anregung und hat nur noch eine kleine Amplitude, was an der Trägheit des Nanopartikel-Polymer-Systems liegt. Bei einer Frequenz von etwa 15 bei $k_{OT} = 5000$ und 8 bei $k_{OT} = 1000$ findet der Übergang zwischen den genannten Grenzfällen statt. An diesem steigt die Amplitude der Schwingung bei der stärkeren Feder stark und bei der schwächeren leicht an und die Phasenverschiebung ändert sich bei der stärkeren Feder nahezu sprunghaft und bei der schwächeren kontinuierlich, was

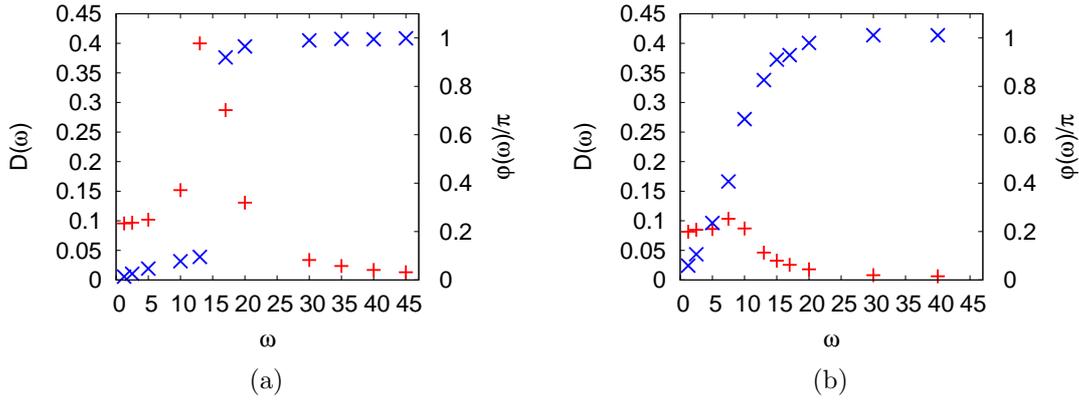


Abb. 8.3: Amplituden (rot) und Phasenwinkel (blau) der erzwungenen Schwingung eines Nanopartikels der Größe $R_0 = 2$ bei Simulationen mit der Temperatur $T = 0.5$, der Amplitude der Anregung $A = 0.1$ und der Federkonstante $k_{OT} = 5000$ (a) und $k_{OT} = 1000$ (b).

einem typischen Resonanzverhalten bei geringer und stärkerer Dämpfung entspricht. Bei der schwächeren Feder sieht man, dass die Amplitude D auch bei kleinen Frequenzen von der Anregungsamplitude A abweicht. Dies liegt an der Energiebilanz und kann wie folgt überlegt werden. Im Bezugssystem des virtuellen Teilchens schwingt der Nanopartikel bei sehr kleinen Frequenzen ($\varphi = 0$) mit der Amplitude $A - D$ um dieses. Die Energie dieser Schwingung ist $k_{OT}(A - D)^2/2$ und damit kann bei gleicher thermischer Energie $k_B T$ der Unterschied $A - D$ bei einer schwachen Feder größer sein als bei einer starken Feder.

Man kann sich die Resultate der drei Spezialfälle anhand der Gleichungen (8.7) und (8.8) direkt überlegen.

Kleine Frequenzen:

$$\varphi \rightarrow 0, \quad D \rightarrow A, \quad G' \rightarrow \frac{1}{\nu\pi R} M\omega^2, \quad G'' \rightarrow 0$$

Große Frequenzen:

$$\varphi \rightarrow \pi, \quad D \ll A, \quad G' \rightarrow \frac{1}{\nu\pi R} \left(M\omega^2 - k_{OT} \left(1 + \frac{A}{D} \right) \right), \quad G'' \rightarrow 0$$

Resonanzfrequenz:

$$\varphi \rightarrow \frac{\pi}{2}, \quad D \gg A, \quad G' \rightarrow \frac{1}{\nu\pi R} (M\omega^2 - k_{OT}), \quad G'' \rightarrow \frac{1}{\nu\pi R} k_{OT} \frac{A}{D}$$

Die berechneten Ergebnisse sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Aufgrund des großen Wertes von k_{OT} findet man bei diesen Beispielen nur den richtigen Grenzfall für den Speichermodul bei hohen Frequenzen. Bei kleinen Frequenzen steigen beide Module proportional zur Frequenz unabhängig von k_{OT} . Die Resonanz äußert sich bei der stärkeren Feder beim elastischen Anteil $G'(\omega)$ durch ein Minimum und beim viskosen Anteil $G''(\omega)$ durch ein Plateau. Bei der schwächeren Feder sind diese Merkmale nicht zu sehen. Außerdem ist der Vergleich zur passiven Mikrorheologie gezeigt (schwarze Linien). Bei Frequenzen bis $\omega = 10$ findet man

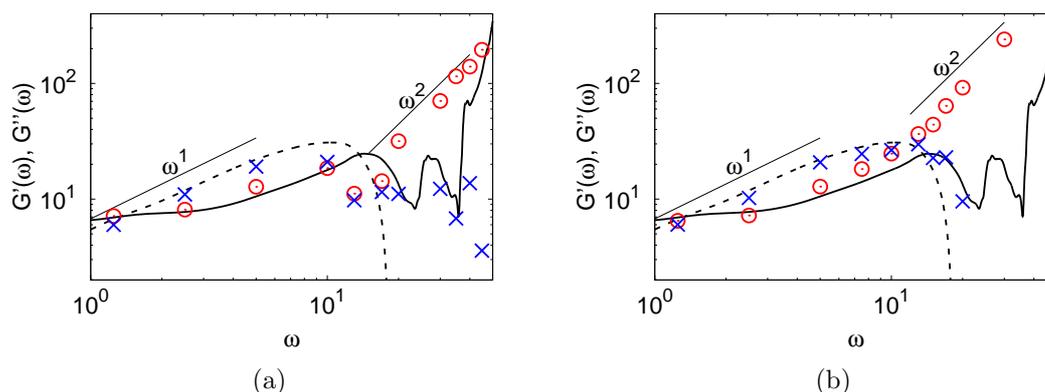


Abb. 8.4: Speichermodul (rot) und Verlustmodul (blau) der Polymerschmelze nach Auswertung der erzwungenen Schwingungen eines Nanopartikels der Größe $R_0 = 2$ bei Simulationen mit der Temperatur $T = 0.5$, der Amplitude der Anregung $A = 0.1$ und der Federkonstante $k_{OT} = 5000$ (a) und $k_{OT} = 1000$ (b). Die schwarzen Linien sind der Speicher- (durchgezogen) und Verlustmodul (gestrichen) aus der passiven Mikrorheologie mit dem gleichen Nanopartikel.

eine sehr gute Übereinstimmung der passiven und aktiven Resultate, nicht nur bei den hier gezeigten Schmelzen der Temperatur $T = 0.5$, sondern auch bei höheren Temperaturen². Bei hohen Frequenzen führt die passive Mikrorheologie zu unphysikalischen Ergebnissen und kann dort nicht zum Vergleich dienen.

In [167] wird die Methode der oszillierenden optischen Tweezer auf eine Natrium-Polystyrol-Sulfonat-Lösung (NaPSS, Molekulargewicht 70kDa) angewandt und die komplexen Module in Abhängigkeit von der Konzentration des Polyelektrolytes untersucht. Die Größe des verwendeten Polystyrol-Nanopartikels beträgt $1.5\mu\text{m}$ und ist deutlich größer als die charakteristische Länge des NaPSS-Netzwerkes von 6nm . In experimentellen Arbeiten ist es häufig üblich, den Inertialterm in (8.7) zu vernachlässigen ($M = 0$), so auch in [167]. Als Ergebnis wird dort gefunden, dass der Verlustmodul $G''(\omega)$ (Gl. (8.8)) unabhängig von der Konzentration über den gesamten untersuchten Bereich linear ansteigt. Der Speichermodul $G'(\omega)$ hingegen ist für kleine Frequenzen konstant und steigt bei hohen Frequenzen abhängig von der Konzentration mit $\omega^{1/2}$ (niedrige Konzentration) bis ω^1 (hohe Konzentration). Für kleine Frequenzen kann man demnach eine Ähnlichkeit zu den Ergebnissen dieser Arbeit feststellen. Bei hohen Frequenzen überwiegt jedoch das ω^2 -Verhalten des Inertialterms beim Speichermodul und der Verlustmodul zeigt nicht so ein eindeutiges Verhalten.

8.1.4 Hydrodynamische Effekte

Wie auch bei der passiven Mikrorheologie kann man sich ansehen, welchen Effekt die vollständige Beachtung der Hydrodynamik auf die Ergebnisse hat. In [87, 165, 166] werden hydrodynamische Effekte direkt in der Bewegungsgleichung berücksichtigt, indem in Gleichung (8.9) eine Masse M^* und eine Viskosität η_m^* verwendet wird, die wie folgt mit der

²Die niedrige Temperatur wurde gewählt, da man dem System bei der aktiven Mikrorheologie Energie zuführt, was bei einer kalten Schmelze einen größeren Effekt zur Folge hat. Bei der Variante der aktiven Mikrorheologie in diesem Abschnitt wurde das nicht näher untersucht; bei dem 2-Partikel-Oszillator in Abschnitt 8.2 wird dagegen die Ausbreitung einer Wärmewelle diskutiert.

Nanopartikelmasse M und der Viskosität des Mediums η_m zusammenhängen:

$$M^*(\omega) = M + \frac{2}{3}\pi R^3 \rho + 3\pi R^2 \sqrt{\frac{2\eta_m(\omega)\rho}{\omega}} \quad (8.16)$$

$$\eta_m^*(\omega) = \eta_m(\omega) \left(1 + \sqrt{\frac{R^2 \rho \omega}{2\eta_m(\omega)}} \right). \quad (8.17)$$

Diese Gleichungen ergeben sich für haftende Randbedingungen an der Nanopartikel-Oberfläche ($\nu = 6$). Für gleitende Randbedingungen muss man den in Abschnitt 5.9 beschriebenen Weg gehen und aus $\tilde{\zeta}(\omega)$ entsprechend Gleichung (5.37) Lösungen für $\sqrt{\tilde{\eta}(\omega)}$ bestimmen. Da die Wahl der Randbedingungen zwar physikalisch wichtig ist, aber bei den Ergebnissen nur geringe Unterschiede auftreten, werden die einfacher zu handhabenden Formeln des Klebefalls verwendet, auch wenn dies nicht der wirklichen Situation entspricht.

Für den Klebefall ergeben sich die Module mit Beachtung der Hydrodynamik (Index H) aus den Modulen ohne Beachtung der Hydrodynamik (kein Index) durch Ersetzen von M und η_m mit (8.16) und (8.17) in (8.12) und (8.13):

$$G'_H(\omega) = G'(\omega) + \left(-\frac{5}{6}R\rho \pm 3\sqrt{\frac{1}{4}R^2\rho^2 + \frac{2\rho G''(\omega)}{\omega^2}} \right) \frac{\omega^2 R}{6} \quad (8.18)$$

$$G''_H(\omega) = G''(\omega) + \left(\frac{1}{2}R\rho \mp \sqrt{\frac{1}{4}R^2\rho^2 + \frac{2\rho G'''(\omega)}{\omega^2}} \right) \frac{\omega^2 R}{2}. \quad (8.19)$$

Die Vorzeichen werden so gewählt, dass die Module positiv bleiben, und die Ergebnisse sind zusammen mit den Modulen ohne hydrodynamische Beachtung für $k_{OT} = 5000$ in Abbildung 8.5 (a) zu sehen. Die hydrodynamischen Ergebnisse für $k_{OT} = 1000$ stimmen mit denen für $k_{OT} = 5000$ überein und werden hier nicht gezeigt. Die Korrektur führt zu einem Anstieg der Module von einer halben bis zu mehreren Größenordnungen bei hohen Frequenzen bei Wahl des unteren Vorzeichens. Der Verlustmodul ist dabei über den gesamten Bereich größer als der Speichermodul, was besonders bei hohen Frequenzen unverständlich ist, da ein physikalisch sinnvolles Verhalten das Abnehmen des Verlustmoduls ist. Das wird wiederum bei Verwendung des oberen Vorzeichens erreicht, wobei in diesem Fall der Speichermodul negativ wird.

Obwohl die Beachtung der hydrodynamischen Korrektur in der Literatur betont wird [87, 165, 166], beschränkt sich die Auswertung von Experimenten mit oszillierenden optischen Fallen meistens auf die einfachen Formeln (8.7) und (8.8). Eine Arbeit, bei der die Ergebnisse mit und ohne hydrodynamische Beachtung verglichen werden, ist [119], bei der ein ähnliches Polymer-Modell ($N = 20$) untersucht wird. Das Nanoteilchen besteht dort aus mehreren Kugeln (ohne Hartkugelhradius) mit festem Abstand zueinander und hat die Größe $R = 2.5$. Zur Bestimmung der Module wird eine Formel verwendet, die sich von den hier verwendeten

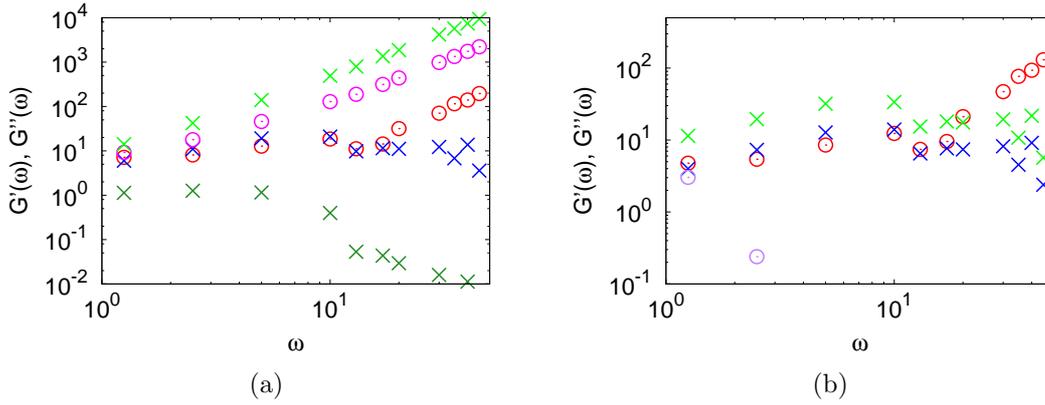


Abb. 8.5: Speichermodul (Kreise) und Verlustmodul (Kreuze) der Polymerschmelze nach Auswertung der erzwungenen Schwingungen eines Nanopartikels der Größe $R_0 = 2$ bei Simulationen mit der Temperatur $T = 0.5$, der Amplitude der Anregung $A = 0.1$ und der Federkonstante $k_{OT} = 5000$, ohne (rot, blau) und mit Beachtung hydrodynamischer Korrekturen nach verschiedenen Ansätzen. (a) Ansatz über reelle Viskosität, Gl. (8.18) und (8.19). (b) Ansatz über komplexe Viskosität, Gl. (8.20). Durch das Lösen quadratischer Gleichungen bei deren Herleitung gibt es jeweils zwei Lösungen für $G'_H(\omega)$ (magenta und violett) und $G''_H(\omega)$ (grün und dunkelgrün), die jedoch nicht immer positiv und damit zu sehen sind.

Formeln unterscheidet:

$$G_H^*(\omega) = \frac{1}{6\pi R} \left(i\omega Z^*(\omega) + M\omega^2 + \frac{2}{3}\pi R^3 \rho\omega^2 \right) \mp \frac{R^2\omega^2}{2} \left(\sqrt{\rho^2 - \frac{2\rho}{3\pi R^3\omega^2} \left(i\omega Z^*(\omega) + M\omega^2 + \frac{2}{3}\pi R^3 \rho\omega^2 \right) \pm \rho} \right), \quad (8.20)$$

mit

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega} \left(\frac{A_f}{D(\omega)} e^{i\varphi(\omega)} - H_{e,xx} \right). \quad (8.21)$$

Der Unterschied entsteht durch verschiedene Arten des Generalisierens der Lösung für viskose Medien auf viskoelastische Medien. Im ersten Fall wurde ein expliziter elastischer Anteil durch k_m in die Bewegungsgleichung eingeführt, und sowohl dieser als auch der explizite viskose Anteil mit der *reellen* Viskosität η_m als frequenzabhängig angenommen. Im zweiten Fall wird nur eine frequenzabhängige Viskosität angenommen, die aber *komplex* ist. In beiden Fällen geht man von der Lösung für den Reibungskoeffizienten bei haftenden Randbedingungen aus (siehe Abschnitt 5.9): $\zeta(\omega) = 6\pi\eta R(1 + \tilde{\alpha} + \tilde{\alpha}^2/9)$, mit $\tilde{\alpha} = R\sqrt{-i\omega\rho/\eta}$ (z.B. [139]). Durch die verschiedene Handhabung von η erhält man dann auch verschiedene Formeln für $G_H^*(\omega)$.

Das Ergebnis der korrigierten Module bei Verwendung der Gleichung (8.20) ist in Abbildung 8.5 (b) zu sehen. Es gibt keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen unter Verwendung von (8.7) und (8.8). Die einzige sinnvoll erscheinende Korrektur ist die beim Verlustmodul bei Verwendung des unteren Vorzeichens (grüne Kreuze), die sich scheinbar auf einen Faktor reduziert. Beide Varianten sind in der Literatur vertreten, aber beide Varianten führen im Falle der hier untersuchten Oszillationen eines Nanopartikels nicht zu *eindeutig* richtigen

Resultaten.

Die Situation in der Simulation in [119] ist etwas anders als die hier untersuchte: Der Nanopartikel wird mit der Federkonstanten $H_{e,xx}$ an seiner Position gehalten und eine zweite Kraft mit Amplitude A_f lässt ihn oszillieren. Für den Fall, dass $A_f = H_{e,xx}A$ ist, erhält man aber auch die hier untersuchte Situation mit $k_{OT} = H_{e,xx}$. In [119] werden Frequenzen zwischen 10^{-3} und 10^{-1} , also deutlich kleinere als in dieser Arbeit, untersucht und es wird festgestellt, dass die Hydrodynamik bei hohen Frequenzen einen Unterschied macht und die Beachtung der Hydrodynamik eine bessere Übereinstimmung mit Ergebnissen aus anderen Simulationen und Verwendung von Green-Kubo-Formeln [133] oder Nichtequilibriums-Simulationen [168] zur Folge hat. Dies lässt vermuten, dass die hier untersuchten Frequenzen außerhalb des Gültigkeitsbereiches der zugrundeliegenden Annahmen liegen. Tatsächlich sind die Eindringtiefe

$$\Delta = \frac{|G^*|}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\rho(|G^*| - G')}}}$$

und die Wellenlänge

$$\Lambda = \frac{|G^*|}{\omega} \sqrt{\frac{2}{\rho(|G^*| + G')}}}$$

wie sie in [119] zur Untersuchung des Gültigkeitsbereiches verwendet werden, in dem untersuchten Bereich nur etwas größer als der Monomerdurchmesser ($\Delta, \Lambda \leq 5\sigma$), welcher als Grenze dieser Größen für die Betrachtung des Systems als Kontinuum gilt.

8.2 Gedämpfte Schwingung eines 2-Partikel-Oszillators

8.2.1 Beschreibung der Simulation und Ausbreitung einer Wärmewelle

Das zweite Beispiel der aktiven Mikrorheologie ist die Untersuchung der Schwingungen zweier harmonisch gekoppelter Nanopartikel in der Polymerschmelze. Der Nanopartikel-Oszillator befindet sich während der Equilibrierung der Polymerschmelze im zusammengedrückten Zustand, bei dem sich keine Monomere zwischen den Nanopartikeln befinden. Auch der Gleichgewichtsabstand ist so gewählt, dass sich zu keinem Zeitpunkt ein Monomer direkt zwischen den Partikeln befinden kann. Im Gegensatz zu den bisherigen Simulationen wird in diesem Experiment die Temperatur nicht kontrolliert (außer zur Equilibrierung bei der gewünschten Ausgangstemperatur), sodass die gespeicherte Energie des Nanopartikel-Oszillators durch die Wechselwirkung mit der abgekühlten Polymerschmelze an diese abgegeben werden kann. Das verwendete Nosè-Hoover-Thermostat würde die Ergebnisse in diesem Fall verfälschen, da es die Geschwindigkeiten der Monomere und der Nanopartikel global reskaliert, und somit die Ausbreitung einer erhöhten Temperatur vom Oszillator ausgehend verhindert. Abbildung 8.6 zeigt einen Schnappschuss des Nanopartikel-Oszillators (blau) bevor dieser zum Schwingen losgelassen wird. Die Polymerschmelze (grün) besteht aus Ketten der Länge $N = 10$ bei einer Dichte von $\rho = 1.03$. Die Partikel-Monomer-Wechselwirkung beträgt $\epsilon_{pm} = 1$ und die Nanopartikel haben einen Radius von $R_0 = 2$. Die gedämpften Oszillationen des Abstandes der Nanopartikel ist für verschiedene Federkonstanten k_{NP} in einer Schmelze der Temperatur $T = 0.5$ in Abbildung 8.7 zu sehen. Je stärker die Feder ist, desto schwächer wird die Oszillation gedämpft. Ist die Federkonstante sehr klein (rote Kurve), kommt es nicht zu

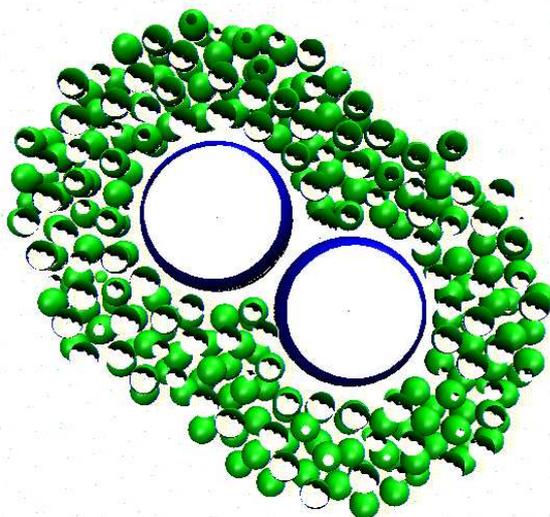


Abb. 8.6: Komprimierter Nanopartikel-Oszillator (blau) in der equilibrierten Polymerschmelze (grün). Nur Monomere im Abstand 3 von den Nanopartikeln sind als Kugeln dargestellt, die übrigen Monomere in diesem Schnitt sind als Punkte angedeutet.

Schwingungen um den Gleichgewichtsabstand des Nanopartikel-Oszillators ($r_0 = 5.5$) sondern zu Schwingungen um dessen Ausgangszustand $r(0) = 5.1$. Der Grund dafür ist die niedrige gespeicherte Energie des Oszillators $E_{NP} = 2k_{NP}(r(0) - r_0)^2/2 = 8$, die nicht dazu ausreicht, die Monomere, die bei dieser Temperatur eine Art Käfig um die Nanopartikel bilden, weiter zu bewegen. Es gibt einen Übergangsbereich zwischen $k_{NP} \approx 500 - 1000$ (magentafarbene Kurve), bei dem die Oszillationen gegen den Gleichgewichtsabstand streben, diesen aber in der dargestellten Zeit nicht erreichen und anharmonisch geformt sind. Der scheinbar reduzierte Gleichgewichtsabstand ist auf die Depletionskraft zurückzuführen, welche durch die Verarmung an Monomeren zwischen den Partikeln entsteht und diese zusammentreibt. Je stärker die Feder ist, desto geringer ist der Einfluss dieser Kraft und der Gleichgewichtsabstand der Feder wird zügig erreicht.

Außer für das niedrigste k_{NP} ist allen Oszillatoren gemeinsam, dass sie in der ersten Expansion die meiste Energie verlieren, was man an dem zweiten und den folgenden Minimalabständen sieht, die deutlich größer als der Ausgangsabstand sind. Ein Teil der Schwingungsenergie muss erst dazu verwendet werden, die kalten Monomere wegzuschieben, um Platz für die Oszillation zu haben. Diese Energie wird als Wärme an die Schmelze abgegeben und kann nicht zurückgewonnen werden. Abbildung 8.8 zeigt die Ausbreitung einer Wärmewelle vom Oszillator für $k_{NP} = 5000$ wenn man nur den Abstand vom Mittelpunkt betrachtet (a) oder die Ausbreitung entlang der Schwingungsachse in verschiedenem Abstand zu dieser (b)-(d). Gezeigt ist $\overline{v(t)^2}$ als Maßstab der lokalen Temperatur ($m\overline{v(t)^2} \approx dk_B T_{lok}$). Die am nächsten zu den Nanopartikeln liegenden Monomere (orangefarbene Kurven) werden am stärksten beschleunigt und geben einen Großteil der gewonnenen Energie an die nächste Monomerschicht (grüne Kurven) weiter und diese wiederum an die nächste (blaue Kurven). Das Maximum der Geschwindigkeit der nächsten Nachbarmonomere ist wie erwartet auf der Schwingungsachse am höchsten (b) und nimmt mit radialem Abstand dazu ab (c)-(d). Insgesamt erhöht sich die Temperatur nur leicht von $T_0 = 0.5 = \langle v(0)^2 \rangle / 3$ auf $T_f = \langle v(2)^2 \rangle / 3 = 0.55$.

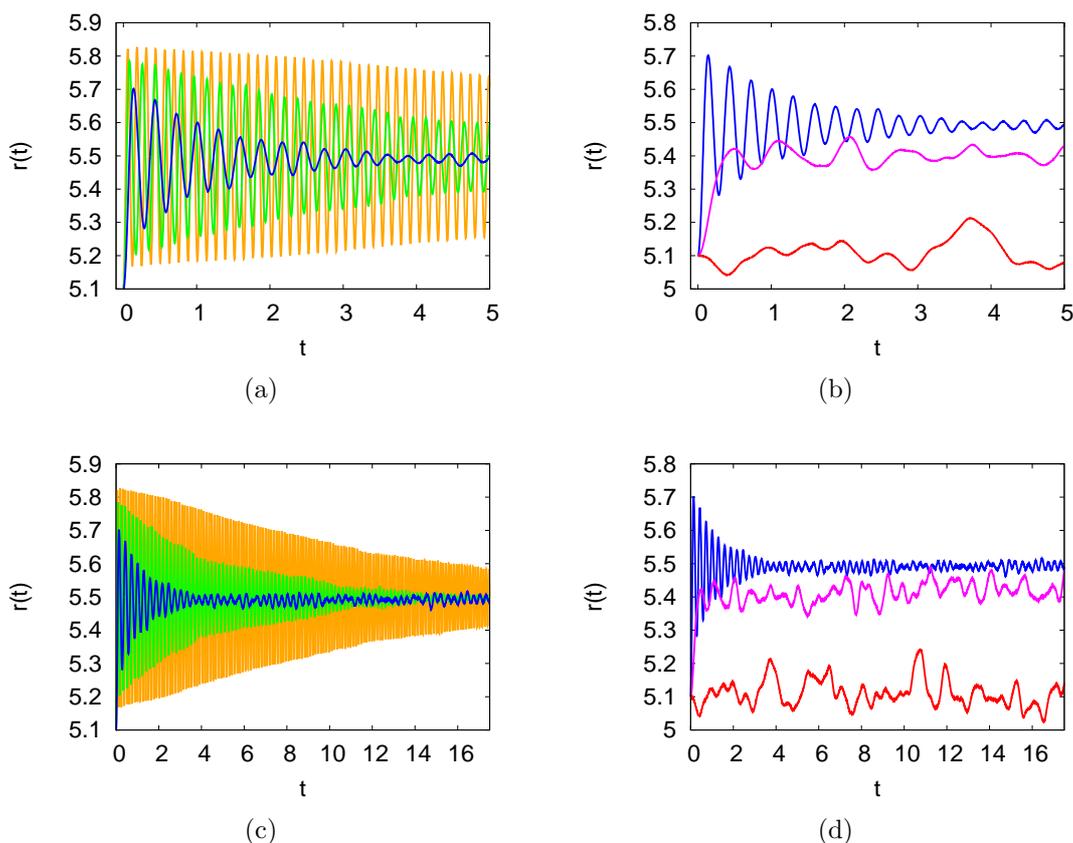


Abb. 8.7: Freie gedämpfte Oszillationen des Abstandes der harmonisch verbundenen Nanopartikel in einer Polymerschmelze der Temperatur $T = 0.5$ bei verschiedenen Federkonstanten k_{NP} : (a),(c) $k_{NP} = 20000$ (orange), 15000 (grün), 5000 (blau); (b),(d) $k_{NP} = 5000$ (blau), 500 (magenta), 50 (rot).

8.2.2 Bewegungsgleichung und Zusammenhang zum komplexen Modul

Analog zum Vorgehen bei den erzwungenen Schwingungen in Abschnitt 8.1 erhält man die Bewegungsgleichung für den Abstand der Nanopartikel $r(t)$ (vergleiche Gl. (8.9)):

$$M\ddot{r}(t) = -\nu\pi\eta_m(\omega)R\dot{r}(t) - 2k_m(\omega)(r(t) - r_m) - 2k_{NP}(r(t) - r_0). \quad (8.22)$$

Dabei ist $\eta_m(\omega)$ die reelle Viskosität, die den viskosen Anteil der Polymerschmelze beschreibt, und $k_m(\omega)$ die Federkonstante, die den elastischen Anteil der Schmelze beschreibt. Die Feder, die die Nanopartikel verbindet, hat die Konstante k_{NP} und der Gleichgewichtsabstand ist r_0 . Der Faktor 2 stammt von der Nutzung des Abstandes der Nanopartikel $r(t) = |x_1(t) - x_2(t)|$. Für jeden einzelnen Nanopartikel sieht die Bewegungsgleichung ähnlich wie (8.22) aus, aber ohne den Faktor 2 und mit anderen Gleichgewichtswerten. Die Größe r_m gibt den Gleichgewichtsabstand in Bezug auf den elastischen Teil der Polymerschmelze an, welcher erst bei langen Zeiten, bei denen die Schwingung abgeklungen ist, mit r_0 übereinstimmt. Zu Beginn ist $r_m = r(0)$, da die Polymerschmelze im Ausgangszustand des Oszillators equilibriert wurde und dementsprechend dort ihren Gleichgewichtszustand hat.

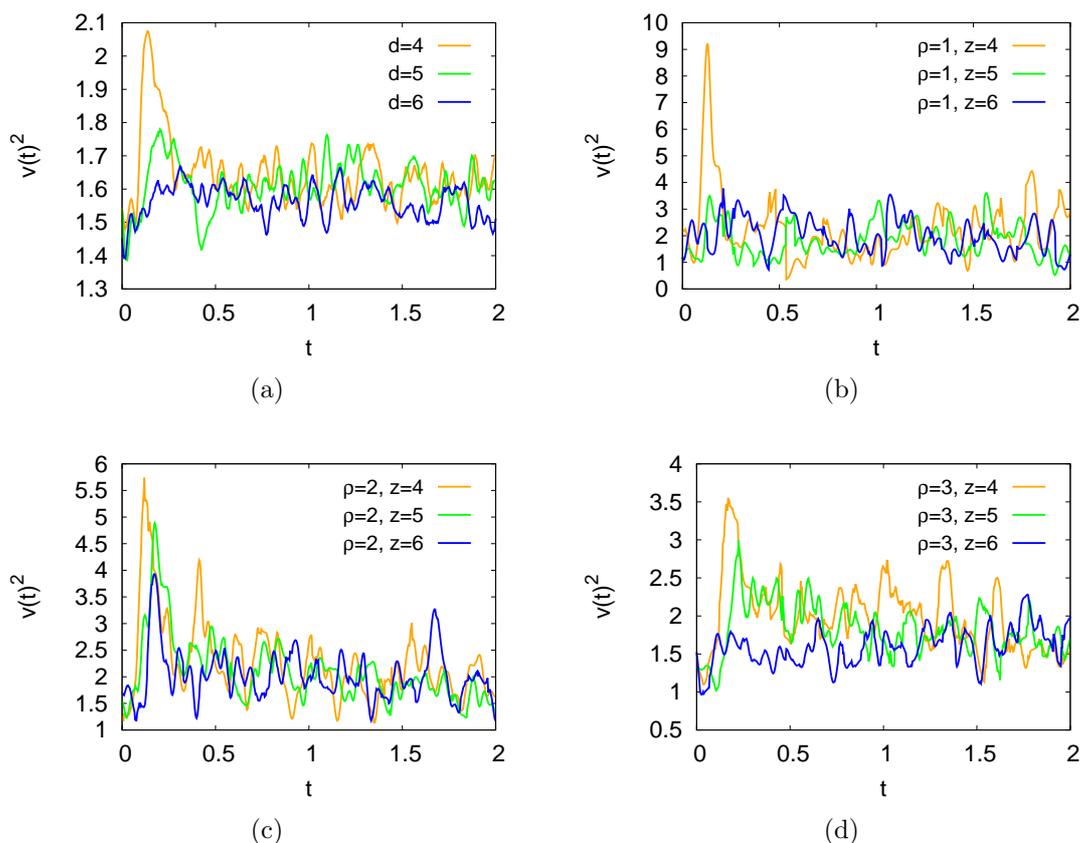


Abb. 8.8: Ausbreitung einer erhöhten Geschwindigkeit der Monomere vom Mittelpunkt des Nanopartikel-Oszillators (a) und entlang der Achse der Oszillation bei verschiedenen Abständen zu dieser (b)-(d) als Maßstab der Temperatur. d ist der Abstand zum Mittelpunkt des Oszillators, ρ ist der senkrechte Abstand zur Schwingungsachse und z ist der Abstand zum Mittelpunkt entlang der Schwingungsachse (Zylinderkoordinaten). Die Ausgangstemperatur ist $T = 0.5$ und entspricht $v(0)^2 = 1.5$. Die Federkonstante ist $k_{NP} = 5000$.

Konstantes r_m

Im ersten Schritt wird die Zeitabhängigkeit von r_m vernachlässigt und eine einfache gedämpfte Schwingung angesetzt:

$$r(t) = Ae^{-\gamma t} \cos(\omega_D t) + r_c, \quad (8.23)$$

mit der Ausgangsamplitude A , dem Dämpfungskoeffizienten γ , der Frequenz der gedämpften Schwingung ω_D und einem mittleren Abstand r_c . Setzt man diesen Ansatz in (8.22) ein bzw. vergleicht mit der Lösung von (8.22), erhält man die Federkonstante und die Viskosität der Schmelze zu:

$$k_m(\omega_D) = \frac{1}{2}M(\gamma^2 + \omega_D^2) - k_{NP} \quad (8.24)$$

$$\eta_m(\omega_D) = \frac{2M\gamma}{\nu\pi R}, \quad (8.25)$$

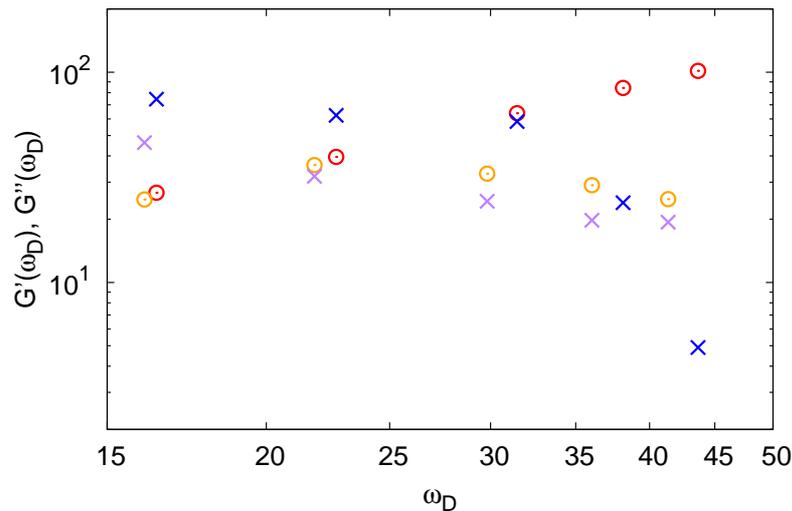


Abb. 8.9: Speichermodul (Kreise) und Verlustmodul (Kreuze) der Polymerschmelze nach Auswertung der gedämpften Schwingung eines Nanopartikel-Oszillators bei $T = 0.5$. Auswertung der ersten halben Periode bei konstantem r_m (rot, blau) und der ersten vier Perioden bei zeitabhängigem r_m (8.27) (orange, lila).

und unter Verwendung der bekannten Zusammenhänge den Speicher- und Verlustmodul:

$$G'(\omega) = \frac{k_m(\omega)}{\nu\pi R}$$

$$G''(\omega) = \omega\eta_m(\omega).$$

Die Ergebnisse hängen bei einer festen Frequenz also nur von der Dämpfung γ ab. Außerdem bekommt man einen Ausdruck für r_m :

$$r_m = r_c - \frac{k_{NP}(r_0 - r_c)}{M(\omega_D^2 + \gamma^2)/2 - k_{NP}}. \quad (8.26)$$

Wie man an den Oszillationen festgestellt hat, ist die erste Expansion besonders und weicht von den weiteren Schwingungen ab. Daher wird zuerst nur die erste halbe Schwingungsperiode betrachtet. Die damit erhaltenen Module sind in Abb. 8.9 zu sehen. Der Speichermodul (rot) steigt mit steigender Frequenz und der Verlustmodul (blau) sinkt bei hohen Frequenzen. Dieses Verhalten entspricht dem, was sich auch aus den erzwungenen Schwingungen ergab, jedoch stimmen die Werte nicht exakt überein, sondern nur die Tendenzen. Der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse ist, dass bei den erzwungenen Schwingungen ein stationärer Zustand untersucht wurde und hier ein transienter Zustand vorliegt. Hier wird die Polymerschmelze plötzlich aus ihrem Gleichgewichtszustand ausgelenkt und man kann eher die nichtlinearen Eigenschaften der Schmelze studieren. Unter anderem kann man das Abnehmen des Verlustmoduls auch mit dem Effekt der Scherverdünnung in Verbindung setzen, was bedeutet, dass die Viskosität mit steigender Scherrate sinkt. Es liegt in diesem Fall zwar keine reine Scherbeanspruchung vor, da durch die Verdrängung der Monomere entlang der Schwingungsachse ein zusätzlicher Fluss induziert wird, aber mit steigender Schwingungsfrequenz steigt auch die Rate dieses Scheranteils. Außerdem wurde in früheren Arbeiten gezeigt,

dass das Kremer-Grest-Modell Scherverdünnung zeigt [132, 169].

Für den Gleichgewichtsabstand bezüglich des elastischen Anteils der Polymerschmelze r_m erwartet man Werte zwischen $r(0) = 5.1$ und $r_0 = 5.5$. Das Ergebnis sieht man in Abb. 8.10. Je höher die Frequenz des Nanopartikel-Oszillators, desto näher liegt r_m an $r(0)$, da die Schmelze noch keine Zeit hatte auf die Veränderung zu reagieren, und je niedriger die Frequenz, desto näher liegt r_m an r_0 , da r_0 für lange Zeiten sowohl der Gleichgewichtsabstand für den Oszillator als auch der für die Polymerschmelze ist. Dies ähnelt dem Verhalten bei Kriechexperimenten, bei denen die Probe einer konstanten Belastung ausgesetzt wird und der Zeitverlauf der Verformung, das „Kriechen“, untersucht wird. Bei dem Nanopartikel-Oszillator ist die Belastung, d.h. die Kraft, die die Partikel auf die Polymere ausüben, nicht konstant, aber man erhält trotzdem eine Art Kriechkurve (Abb. 8.11). Die maximale Zeit für Messungen dieser Kurve ist dadurch begrenzt, dass bei niedrigen k_{NP} , und damit langen Periodendauern ($T/2 = \pi/\omega_D < \pi/\sqrt{2k_{NP}/M}$), keine Oszillation zustande kommt (rote Kurve in Abb. 8.7). Die gestrichelte Kurve in Abbildung 8.11 entspricht einer Exponentialfunktion:

$$r_m(t) = (r_0 - r(0)) (1 - e^{-ct}) + r(0) . \quad (8.27)$$

Zeitabhängiges r_m

Damit kann man die Annahme eines konstanten Wertes für r_m in (8.22) durch die Annahme, dass sich r_m wie (8.27) verhält, ersetzen und es ergibt sich folgende Lösung für den Abstand der Nanopartikel³:

$$\begin{aligned} r(t) = & e^{-\frac{\eta_m \nu \pi R t}{2M}} (r_0 - r(0)) \left[\cos \omega_D t \frac{M c^2 + 2k_{NP} - c \eta_m \nu \pi R}{c(\eta_m \nu \pi R - cM) - 2(k_m + k_{NP})} \right. \\ & \left. + \sin \omega_D t \frac{\eta_m \nu \pi R (M c^2 + 2k_{NP} - c \eta_m \nu \pi R) + 4c k_m M}{2M \omega_D (c(\eta_m \nu \pi R - cM) - 2(k_m + k_{NP}))} \right] \\ & + 2e^{-ct} \frac{k_m (r_0 - r(0))}{c(\eta_m \nu \pi R - cM) - 2(k_m + k_{NP})} + r_0. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Mit dieser Gleichung kann die Schwingung angepasst werden und man erhält direkt k_m und η_m und damit die Module $G'(\omega_D)$ und $G''(\omega_D)$. Das Ergebnis sind die orange- und lilafarbenen Punkte in Abbildung 8.9. Im Vergleich zur Verwendung eines konstanten Wertes für r_m sinkt der Speichermodul bei hohen Frequenzen, was bedeutet, dass der elastische Anteil des Moduls mit konstantem r_m überschätzt wird. Der Verlustmodul ist bei kleinen Frequenzen niedriger, nimmt aber bei hohen Frequenzen nicht so schnell ab.

8.2.3 Depletionskraft und hydrodynamische Effekte

Am Anfang des Abschnittes wurde die Depletionskraft erwähnt, um den scheinbar reduzierten Gleichgewichtsabstand bei geringem k_{NP} zu erklären. Diese ist auch bei größeren Federkonstanten vorhanden, aber der relative Einfluss nimmt ab, da die Kraft auf der Ver-

³Das Argument ω_D von k_m und η_m wird der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

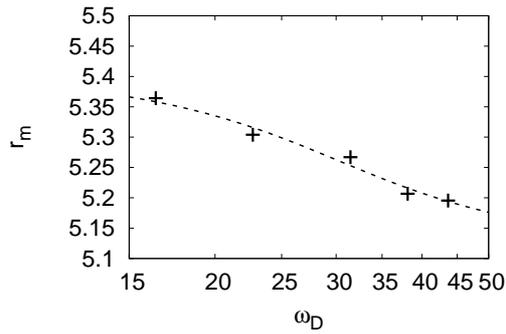


Abb. 8.10: Gleichgewichtslage r_m in Bezug auf den elastischen Anteil der Polymerschmelze bei $T = 0.5$. Die gestrichelte Linie ist eine Arcustangensfunktion mit Asymptoten 5.5 und 5.1.

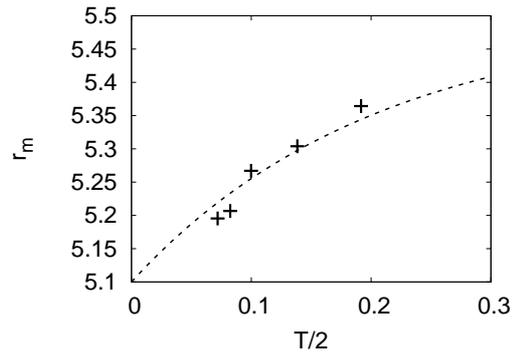


Abb. 8.11: Gleichgewichtslage r_m in Bezug auf den elastischen Anteil der Polymerschmelze bei $T = 0.5$. Die gestrichelte Linie ist eine umgekehrte Exponentialfunktion mit Asymptote 5.5 und Startwert 5.1.

armung an Monomeren zwischen den Nanoteilchen beruht, welche unabhängig von k_{NP} ist. Die Kraft hängt nur vom Abstand der Nanoteilchen ab und das nur schwach, sodass sie als konstant angenommen werden kann. In den Bewegungsgleichungen kann ein zusätzlicher konstanter Term mit der konstanten Gleichgewichtslage r_0 zusammengefasst werden, indem man ein r_0^* einführt, welches von k_{NP} abhängt. Da in dem k_{NP} -Bereich, der für die Auswertung der Module verwendet wird, die Gleichgewichtslage der Oszillationen offensichtlich bei langen Zeiten bei r_0 liegt, bedeutet das, dass $r_0^* \approx r_0$ ist und die Depletionskraft tatsächlich vernachlässigt werden kann.

Die hydrodynamischen Effekte unter haftenden Randbedingungen werden wie im vorigen Abschnitt auf zwei Varianten berücksichtigt. Im ersten Fall geschieht dies durch die Masse M^* (Gl. (8.16)) und die Viskosität η^* (Gl. (8.17)). Für das konstante r_m ergeben sich die korrigierten Module aus den Modulen ohne hydrodynamische Beachtung gemäß:

$$G'_H(\omega) = G'(\omega) + \frac{1}{12}(\gamma^2 + \omega^2)R^2\rho \left(\frac{2}{3} - \frac{3}{2} \left(1 - 2\frac{\gamma}{\omega} \right) \pm 3R\sqrt{\frac{2\rho}{\omega}} \sqrt{\frac{1}{4}R^2\rho \left(\frac{\omega}{2} + 2\frac{\gamma^2}{\omega} - \frac{10}{9}\gamma \right) + \frac{G''(\omega)}{\omega}} \right) \quad (8.29)$$

$$G''_H(\omega) = G''(\omega) - \frac{7}{9}\gamma R^2\rho\omega + \frac{1}{2}R^2\rho \left(\frac{\omega^2}{2} + 2\gamma^2 \right) \mp R\omega \left(\sqrt{\frac{\rho\omega}{2}} - \sqrt{\frac{2\rho}{\omega}}\gamma \right) \sqrt{\frac{1}{4}R^2\rho \left(\frac{\omega}{2} + 2\frac{\gamma^2}{\omega} - \frac{10}{9}\gamma \right) + \frac{G''(\omega)}{\omega}} \quad (8.30)$$

Das Ergebnis der Korrektur ist in Abbildung 8.12 (a) zu sehen. Der Speichermodul erfährt eine vernachlässigbare Korrektur unabhängig von der Wahl des Vorzeichens (rote, magentafarbene und violette Kreise sind nicht zu unterscheiden). Der Verlustmodul steigt bei einem positiven Vorzeichen (grün) um mehr als eine Größenordnung an und ist damit deutlich größer als der Speichermodul, was ein unphysikalisches Verhalten darstellt. Bei einem negativen Vorzeichen wird der Modul zu kleineren Werten korrigiert und fällt deutlich schneller

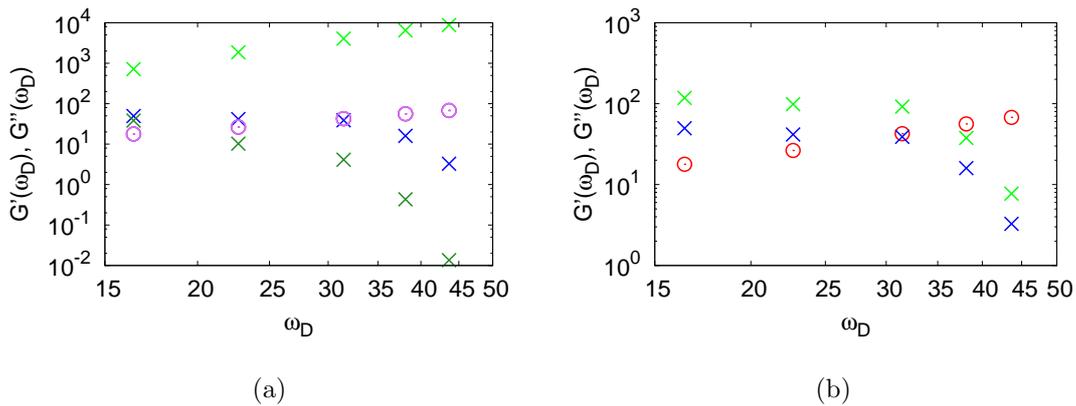


Abb. 8.12: Speichermodul (Kreise) und Verlustmodul (Kreuze) der Polymerschmelze nach Auswertung der gedämpften Schwingung eines Nanopartikel-Oszillators bei $T = 0.5$. Auswertung bei konstantem r_m ohne (rot, blau) und mit Beachtung hydrodynamischer Korrekturen nach verschiedenen Ansätzen. (a) Ansatz über reelle Viskosität, Gln. (8.29) und (8.30). (b) Ansatz über komplexe Viskosität, Gl. (8.20). Durch das Lösen quadratischer Gleichungen bei deren Herleitung gibt es jeweils zwei Lösungen für $G'_H(\omega)$ (magenta und violett) und $G''_H(\omega)$ (grün und dunkelgrün), die jedoch nicht immer positiv und damit zu sehen sind.

ab als der unkorrigierte Modul. Somit bleibt das Verhalten in diesem Fall sinnvoll und auch die Übereinstimmung bei kleinen Frequenzen ist deutlich besser.

Im zweiten Fall wird die Gleichung (8.20) verwendet, wobei Z^* die folgende Form annimmt:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega} \left(\frac{M}{2}(\gamma^2 - \omega^2) - k_{NP} \right) + 2M\gamma. \quad (8.31)$$

Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.12 (b). Wie im vorherigen Beispiel ist auch hier nur die Korrektur des Verlustmoduls sinnvoll und verhält sich auch genauso wie dort. Wieder führen also die verschiedenen Ansätze zum Generalisieren der Gleichungen für rein viskose Materialien auf viskoelastische Materialien zu stark unterschiedlichen Ergebnissen, wobei die Korrekturen im ersten Fall bei Wahl des richtigen Vorzeichens sinnvoller erscheinen.

Der Einfluss der hydrodynamischen Effekte bei zeitabhängigem r_m soll hier nicht diskutiert werden. Man kann davon ausgehen, dass sie zu ähnlichen Ergebnissen führen.

8.3 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass beide Methoden der aktiven Mikrorheologie ein vergleichbares qualitatives Verhalten der komplexen Module ergeben. Im Niederfrequenzbereich der erzwungenen Schwingungen stimmen die erhaltenen Module mit denen der passiven Mikrorheologie auch quantitativ überein, da die Schwingungen im stationären Zustand untersucht wurden. Die gedämpften Schwingungen geben eher Auskunft über nichtlineare Eigenschaften der Schmelze, da die Nanopartikel die equilibrierte kalte Schmelze spontan aus ihrem Gleichgewicht auslenken. Nachdem der Oszillator relaxiert ist, kann er gleichzeitig als Probe der passiven Mikrorheologie genutzt werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die passive und aktive Mikrorheologie einer unverschlauferten Polymerschmelze mittels Molekulardynamik-Simulationen untersucht. Das Polymermodell war bis auf einen vergrößerten Cutoff-Radius das bekannte Kugel-Feder-Modell nach Kremer und Grest. Die Vergrößerung des Cutoff-Radius war nötig, da für die Untersuchung temperaturabhängiger Effekte kein athermales Modell verwendet werden kann. Das Polymermodell an sich wurde vor dieser Arbeit schon intensiv studiert; z.B. im Hinblick auf seine rheologischen Eigenschaften und das Verhalten beim Glasübergang.

In dieser Arbeit wurden dann die linear-viskoelastischen Eigenschaften der Schmelze aus Gleichgewichts-Simulationen berechnet. Dazu diente der Modul, der mittels der Drucktensor-Autokorrelationsfunktion gewonnen wurde, die nach dem Beispiel von Vladkov und Barakat aus direkter Berechnung und Berechnung mit Hilfe der Rouse-Moden zusammengesetzt wurde. Dies war nötig, da bei direkter Berechnung aufgrund schlechterer Statistik nur sehr kurze Zeiten erreicht werden konnten und das Rouse-Modell alleine wichtige Effekte, wie intermolekulare Wechselwirkungen und Inertialeffekte, nicht enthält. Ein wichtiger Punkt war, den Einfluss eines eingebetteten Nanopartikels auf die linear-viskoelastischen Eigenschaften festzustellen. Es zeigte sich, dass, wenn die mittlere Monomerdichte der Schmelze mit und ohne Partikel gleich ist, die Ergebnisse auch gleich sind, sodass die für die Mikrorheologie anzuwendende Referenz direkt aus den Simulationen mit Nanopartikel gewonnen werden konnte.

Danach wurde die Vorgehensweise der passiven Einzelpartikel-Mikrorheologie erläutert und der Einfluss verschiedener Parameter untersucht. Bei der Partikelgröße, die effektiv immer über dem Gyrationradius der Schmelze lag, konnte das Stokes-Einstein-Verhalten qualitativ überprüft werden: Die Diffusion nimmt mit steigendem Partikelradius ab. Quantitativ konnte die $1/R$ -Abhängigkeit der Diffusionskonstante nicht gezeigt werden, da diese durch einen Dichteeffekt überlagert wurde, für den es zwar analytische Ansätze gibt, deren Gültigkeit jedoch aufgrund der geringen Anzahl untersuchter Partikelgrößen nicht evaluiert werden konnte. Die unterschiedliche Dichte zeigte sich bei den linear-viskoelastischen Eigenschaften als leicht ansteigende Viskosität mit steigendem Partikelradius. Der Vergleich der Drucktensor-Module mit den mikrorheologischen Modulen lieferte eine sehr gute Übereinstimmung bis zu einer Maximalfrequenz von etwa 10, bei der auf der einen Seite der ballistische Bereich der Nanopartikel-Bewegung und auf der anderen Seite Bindungslängen-Schwingungen der Polymerketten einsetzen, deren Untersuchung nicht von allgemeinem Interesse war.

Der Vergleich der Nanopartikelbewegung mit der Kettenschwerpunktsbewegung lieferte starke Ähnlichkeiten, was besonders für den subdiffusiven Bereich interessant ist. Daraufhin wurde die korrelierte intermolekulare Dynamik untersucht, die insbesondere für die Relaxation in diesem Bereich Aufschluss geben kann. Die Korrelation zwischen Partikel und Monomeren

hat ihr Maximum etwa eine Dekade später als die zwischen den Monomeren und die Position ist unabhängig vom Partikelradius.

Neben der hauptsächlich untersuchten Kettenlänge von $N = 10$ wurde für eine Partikelgröße auch $N = 20$ untersucht und die erwartete Erhöhung der Viskosität sowie ein verlängerter subdiffusiver Bereich gefunden.

Besonders interessant war das Studieren des Einflusses der Partikel-Polymer-Wechselwirkung, da der Wechselwirkungsparameter ϵ in keiner der verwendeten Gleichungen direkt enthalten ist, sondern sich auf die Parameter ν , der Randbedingungen an der Partikeloberfläche, und R , dem hydrodynamischen Radius, auswirkt. Der Einfluss zeigte sich sowohl im subdiffusiven Bereich als auch in einer leichten Reduzierung der Diffusionskonstanten. Für den komplexen Modul bedeutete die Anwendung der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung in der unveränderten Form ein Negativwerden des Speichermoduls bei starker Wechselwirkung. Dieses unphysikalische Verhalten konnte behoben werden, indem ein einfaches Bild einer haftenden Monomerhülle in einen effektiven Radius und eine effektive Masse übersetzt wurde.

Da eine effektive Masse demnach besser funktioniert als die reine Masse, wurde untersucht, wie sich die Ergebnisse bei verschiedenen großen reinen Massen des Partikels verhalten. Bei einer sehr großen Masse wurde im Gegensatz zu kleineren Massen kein unphysikalischer negativer Bereich im Speichermodul gefunden, dafür wich der Verlustmodul aber zunehmend vom Schmelzenmodul ab. Die Masse ändert besonders das subdiffusive Verhalten, bei welchem der Partikel zum einen mit einzelnen Monomeren und zum anderen mit den naheliegenden Ketten als Ganzes wechselwirkt. Das Verhältnis beider Effekte wird durch die Masse bestimmt und führt zu dem leicht beeinflussbaren Bereich bei dem komplexen Modul.

Eine fundiertere Betrachtung der addierten Masse lieferte die Beachtung der hydrodynamischen Effekte bei der Herleitung der Reibung bei nichtstationärer Bewegung im Gegensatz zur Stokesschen Reibung, die sich bei stationärer Bewegung ergibt. Die korrigierten Module zeigten auch keinen negativen Bereich, überschätzten die Schmelzenmodule jedoch stark, wenn die mittlere Monomerdichte als Parameter verwendet wurde.

Bei Reduzierung der Temperatur zeigte sich der Caging-Effekt als Plateau im mittleren Verschiebungsquadrat und in der inkohärenten intermediären Streufunktion sowohl der Monomere als auch des Nanopartikels. Die kritische Temperatur der Modenkopplungstheorie für das untersuchte Polymermodell konnte sowohl aus der Diffusionskonstante als auch aus der α -Relaxationszeit richtig gefunden werden. Die berechneten Module entsprachen jedoch bei niedrigen Temperaturen nicht mehr den Schmelzenmodulen, was in der korrelierten intermolekularen Dynamik begründet ist, die zeigte, dass sich große Bereiche um den Nanopartikel mit diesem zusammen bewegen und sowohl die Struktur als auch die Dynamik einem Layering unterliegen. Somit können bei niedrigen Temperaturen nur lokale Eigenschaften gemessen werden, die jedoch nicht minder zur Beschreibung von Systemen geeignet sind.

Bei der passiven Mikrorheologie mit zwei Nanoteilchen wurden sowohl korrelierte als auch Relativ- und Schwerpunktbewegungen angesehen und die komplexen Module bestimmt. Obwohl die Bewegungen bei den gewählten Abständen sehr verschieden von denen experimenteller Arbeiten waren, stimmte das qualitative Verhalten der komplexen Module mit den Schmelzenmodulen überein. Jedoch war der Frequenzbereich dieser Übereinstimmung durch Verwendung harmonischer Fallen und einen früher einsetzenden ballistischen Bereich weiter eingeschränkt.

Im Bereich der aktiven Mikrorheologie wurden zwei Beispiele studiert. Das erste waren

erzwungene Schwingungen eines einzelnen Nanopartikels. Diese stationären Oszillationen führten zu einer Übereinstimmung der komplexen Module mit denen der passiven Mikrorheologie in dem Bereich, in dem die passive Mikrorheologie funktionierte. Die Beachtung hydrodynamischer Effekte verschlechterte diese Übereinstimmung und führte eher zu unphysikalischem Verhalten.

Das zweite Beispiel waren die gedämpften Schwingungen eines 2-Partikel-Oszillators. Diese transienten Schwingungen führten zu quantitativ anderen Modulen, die jedoch den gleichen physikalischen Trend zeigten, wie die aus den erzwungenen Schwingungen. Die hydrodynamische Korrektur brachte bei Wahl des richtigen Vorzeichens nur eine Verschiebung des Verlustmoduls.

9.2 Ausblick

Mit Hilfe dieser Arbeit konnte insbesondere bei der passiven Einzelpartikel-Mikrorheologie ein guter Überblick gewonnen werden, in welchen Situationen diese verwertbare Ergebnisse liefert. In den Fällen, in denen Abweichungen auftreten, also bei starken Wechselwirkungen und niedrigen Temperaturen, sollte eine bessere theoretische Beschreibung der Hintergründe zu einer weiteren Verbesserung des Verständnisses führen. Z.B.: Kann man den Caging-Effekt explizit in der generalisierten Stokes-Einstein-Gleichung unterbringen? Oder: Wieso ist die hydrodynamische Korrektur in der betrachteten Form bei Verwendung der mittleren Dichte so groß?

Auf der anderen Seite wären Studien mit abgeänderten Systemen interessant. Z.B. kann man die Ketten soweit verlängern, dass der Reptationsmechanismus eine wichtige Rolle spielt. Oder man verlängert die Ketten, lässt aber ein Durchkreuzen zu, sodass dieser Mechanismus wieder verschwindet. Ein anderes Beispiel ist die Form des Nanopartikels. Man könnte diesen als Cluster von Monomeren modellieren, wobei man damit auch einfacher andere als die Kugelform wählen kann. Im gleichen Zug könnte man über das Anheften von Polymerketten an der Oberfläche, das sogenannte Aufpolymerisieren, nachdenken, was bei Experimenten sehr häufig zu finden ist.

Besonders für die 2-Partikel-Mikrorheologie ist es wichtig, die Systeme noch weiter zu vergrößern, um den unterliegenden Bedingungen zur Auswertung mit den hergeleiteten Formeln gerecht zu werden.

A Potential-Verschiebungs-Funktion

Um Rechenzeit einzusparen und weil die verwendeten Lennard-Jones-Potentiale schnell sehr klein werden, werden diese üblicherweise ab einem bestimmten Abstand r_c abgeschnitten. Dieses Abschneiden verursacht jedoch einen Sprung im Potential. Dieser Sprung kann einfach durch vertikales Verschieben des Potentials neutralisiert werden, aber die mit dem Potential über den Gradienten verknüpfte Kraft hat dann verschiedene Werte auf beiden Seiten des Sprungs¹. Um diese Diskontinuität zu beheben, ist eine abstandsabhängige Verschiebungs-Funktion nötig. Und um noch exakter zu arbeiten, wird diese Funktion so gewählt, dass auch die Ableitung der Kraft kontinuierlich ist:

$$U_{sh}(r_c) = -U(r_c) \quad (\text{A.1})$$

$$U'_{sh}(r_c) = -U'(r_c) \quad (\text{A.2})$$

$$U''_{sh}(r_c) = -U''(r_c) . \quad (\text{A.3})$$

Um diese Bedingungen zu erfüllen, wird ein Polynom vierten Grades angesetzt [61]:

$$U_{sh}(r) = A + B(r - R_0)^3 + C(r - R_0)^4 . \quad (\text{A.4})$$

Das ursprüngliche Potential besteht aus einem repulsiven $\propto (r - R_0)^{-12}$ und einem attraktiven $\propto (r - R_0)^{-6}$ Anteil, die getrennt und identisch behandelt werden können, indem man $U(r)$ als $v(r - R_0)^{-\alpha}$ ansetzt. Dabei enthält v alle Vorfaktoren und α ist 12 für den repulsiven bzw. 6 für den attraktiven Anteil. Die Monomer-Monomer-Wechselwirkung ist für $R_0 = 0$ enthalten. Damit ergeben sich folgende Bedingungen:

$$A + B(r_c - R_0)^3 + C(r_c - R_0)^4 = -v(r_c - R_0)^{-\alpha} \quad (\text{A.5})$$

$$3B(r_c - R_0)^2 + 4C(r_c - R_0)^3 = \alpha v(r_c - R_0)^{-(\alpha+1)} \quad (\text{A.6})$$

$$6B(r_c - R_0) + 12C(r_c - R_0)^2 = -\alpha(\alpha + 1)v(r_c - R_0)^{-(\alpha+2)} , \quad (\text{A.7})$$

aus denen man die Konstanten bestimmt:

$$A = -v \left(\frac{\alpha}{3}(\alpha + 4) - \frac{\alpha}{4}(\alpha + 3) + 1 \right) (r_c - R_0)^{-\alpha} \quad (\text{A.8})$$

$$B = v \frac{\alpha}{3}(\alpha + 4)(r_c - R_0)^{-(\alpha+3)} \quad (\text{A.9})$$

$$C = -v \frac{\alpha}{4}(\alpha + 3)(r_c - R_0)^{-(\alpha+4)} . \quad (\text{A.10})$$

¹Außer man schneidet das Potential im Minimum ab, wo die Kraft Null ist.

B Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation einer Funktion dient dazu, die Funktion zwischen zwei Variablenräumen zu transformieren. Dabei enthalten die Funktion und ihre Transformierte dieselben Informationen. Gründe für solche Transformationen können die bessere Zugänglichkeit des einen Variablenraumes im Experiment oder die Vereinfachung von Differentialgleichungen sein. Das am häufigsten vorkommende Variablenpaar ist Zeit t und Frequenz ω .

Die Fourier-Transformation ist ein Spezialfall der Laplace-Transformation:

$$\tilde{f}(s) = \mathcal{L}(f(t)) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt; \quad s \in \mathbb{C}. \quad (\text{B.1})$$

Setzt man $s = i\omega$, erhält man die einseitige Fourier-Transformation:

$$F(\omega) = \mathcal{F}(f(t)) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt; \quad \omega \in \mathbb{R}. \quad (\text{B.2})$$

Die Fourier-Transformation wird auf verschiedene Arten ausgeführt. Wenn ein analytischer Ausdruck vorhanden ist (z.B. eine Fitfunktion) und dieser eine bekannte Fourier-Transformierte hat, wird diese auch so verwendet. Ist dies nicht der Fall wird für kleine Frequenzen eine Rombergintegration des Realteils (Kosinusintegral) und des Imaginärteils (Sinusintegral) genutzt und für große Frequenzen, bei denen der Sinus und Kosinus zu stark oszillieren, um numerisch integriert zu werden, ein Fast-Fourier-Transform(FFT)-Algorithmus. Diese Unterteilung hat zwei Vorteile: Zum einen müssen die Ergebnisse in einem Überlappbereich übereinstimmen und man kann daran die Richtigkeit und Güte der Implementation beider Verfahren testen. Zum anderen werden in dieser Arbeit meist logarithmische Zeit- und Frequenzachsen verwendet. Bei der FFT, die äquidistante Ergebnisse liefert, liegen somit wenige Punkte bei kleinen Frequenzen und sehr viele bei großen. Bei der numerischen Integration kann man dagegen die Frequenzen in logarithmischen Abständen wählen und erhält eine bessere Verteilung der Punkte im zugänglichen Frequenzbereich.

C Fluktutations-Dissipations-Theorem

In einem System mit stochastischen Kräften, denen fluktuierende Teilchenbewegungen zugrunde liegen, hängen diese im Gleichgewicht über eine Fluktutations-Dissipations-Beziehung mit der durch Reibung dissipierten Energie zusammen. In dieser Arbeit wird das Gleichgewichtssystem mit Hilfe einer generalisierten Langevin-Gleichung beschrieben, die neben dem Reibungsterm und einer harmonischen Positionseinschränkung genau solche stochastischen Kräfte $\mathbf{F}_R(t)$ enthält:

$$M\dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{F}_R(t) - \int_{-\infty}^t \zeta(t-t')\mathbf{v}(t')dt' - k \left(\int_{-\infty}^t \mathbf{v}(t')dt' - \mathbf{r}_0 \right) . \quad (\text{C.1})$$

Im Mittel verschwinden diese Kräfte:

$$\langle \mathbf{F}_R(t) \rangle = 0 , \quad (\text{C.2})$$

aber nicht deren Autokorrelation. Dies wird im Folgenden gezeigt. Eine detaillierte Arbeit zum Fluktutations-Dissipations-Theorem ist die von Kubo [170], an welcher die Herleitung orientiert ist.

Ersetzt man die Zufallskraft zum Zeitpunkt t_0 durch Gleichung (C.1):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_R(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle &= M \langle \dot{\mathbf{v}}(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle - k \langle \mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle \\ &\quad + \int_{-\infty}^{t_0} (\zeta(t_0 - t') + k) \langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle dt' , \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

sieht man, dass zwei Terme wegfallen, da die Zufallskraft zum Zeitpunkt $t_0 + t$ nicht mit der Gleichgewichtsposition \mathbf{r}_0 und nicht mit der Geschwindigkeit zu einer früheren Zeit $t' < t_0$ korreliert ist:

$$\langle \mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle = 0 \quad (\text{C.4})$$

$$\langle \mathbf{v}(t') \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle = 0 . \quad (\text{C.5})$$

Bei dem übriggebliebenen Term wird die Zufallskraft zum Zeitpunkt $t_0 + t$ durch Gleichung (C.1) ersetzt:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_R(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle &= M^2 \langle \dot{\mathbf{v}}(t_0) \cdot \dot{\mathbf{v}}(t_0 + t) \rangle - Mk \langle \dot{\mathbf{v}}(t_0) \cdot \mathbf{r}_0 \rangle \\ &\quad + M \int_{-\infty}^{t_0+t} (\zeta(t_0 + t - t') + k) \langle \dot{\mathbf{v}}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle dt' . \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Die Gleichgewichtsposition ist auch nicht mit der Ableitung der Geschwindigkeit zur Zeit t_0 korreliert:

$$\langle \dot{\mathbf{v}}(t_0) \cdot \mathbf{r}_0 \rangle = 0 . \quad (\text{C.7})$$

Eine wichtige Eigenschaft der verwendeten Autokorrelationsfunktion ist das Überwerfen der Ableitung von der einen auf die andere Funktion, die sich aus der Stationarität derselben ergibt:

$$\frac{d}{dt_0} \langle f(t_0) f(t_0 + t) \rangle = 0 \rightarrow \langle f(t_0) \dot{f}(t_0 + t) \rangle = - \langle \dot{f}(t_0) f(t_0 + t) \rangle \quad (\text{C.8})$$

Diese Eigenschaft wird bei beiden Termen verwendet und daraus folgend, das k -enthaltende Integral mit der Bedingung $\mathbf{v}(-\infty) = 0$ ausgewertet:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_R(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle &= - M^2 \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \ddot{\mathbf{v}}(t_0 + t) \rangle \\ &\quad - M \int_{-\infty}^{t_0+t} (\zeta(t_0 + t - t') + k) \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \dot{\mathbf{v}}(t') \rangle dt' \quad (\text{C.9}) \\ &= - M^2 \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \ddot{\mathbf{v}}(t_0 + t) \rangle \\ &\quad - M \int_{-\infty}^{t_0+t} \zeta(t_0 + t - t') \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \dot{\mathbf{v}}(t') \rangle dt' \\ &\quad - Mk \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0 + t) \rangle . \quad (\text{C.10}) \end{aligned}$$

An dieser Stelle wechselt man in den Laplaceraum und wendet die Eigenschaften der Laplace-Transformation in Bezug auf Ableitungen an:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \langle \mathbf{F}_R(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle &= - M^2 \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot (s^2 \tilde{\mathbf{v}}(s) - s \mathbf{v}(t_0) - \dot{\mathbf{v}}(t_0)) \rangle \\ &\quad - M \tilde{\zeta}(s) \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot (s \tilde{\mathbf{v}}(s) - \mathbf{v}(t_0)) \rangle \\ &\quad - Mk \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle . \quad (\text{C.11}) \end{aligned}$$

Aus der Laplace-Transformierten von (C.1) erhält man:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle &= \frac{\langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \tilde{\mathbf{F}}_R(s) \rangle + M \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle}{Ms + \tilde{\zeta}(s) + \frac{k}{s}} \\ &= \frac{M \langle v(t_0)^2 \rangle}{Ms + \tilde{\zeta}(s) + \frac{k}{s}} , \quad (\text{C.12}) \end{aligned}$$

wobei die Korrelation von thermischer Kraft und Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t_0 verschwindet. Damit ergibt sich mit dem Gleichverteilungssatz

$$\langle v(t_0)^2 \rangle = \frac{dk_B T}{M} \quad (\text{C.13})$$

und der Unkorreliertheit der Geschwindigkeit und ihrer Ableitung zum Zeitpunkt t_0 :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\langle \mathbf{F}_R(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle &= - (M^2 s^2 + Ms\tilde{\zeta}(s) + Mk) \frac{M\langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle}{Ms + \tilde{\zeta}(s) + \frac{k}{s}} \\ &\quad + (M^2 s + M\tilde{\zeta}(s))\langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0) \rangle + M^2\langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \dot{\mathbf{v}}(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

$$= -M^2 s\langle v(t_0)^2 \rangle + (M^2 s + M\tilde{\zeta}(s))\langle v(t_0)^2 \rangle \quad (\text{C.15})$$

$$= M\tilde{\zeta}(s)\langle v(t_0)^2 \rangle \quad (\text{C.16})$$

$$= dk_B T \tilde{\zeta}(s) . \quad (\text{C.17})$$

Die inverse Laplace-Transformation liefert dann die als zweites Fluktuations-Dissipations-Theorem bezeichnete Beziehung zwischen thermischer Kraft und dissipativem Reibungsterm:

$$\langle \mathbf{F}_R(t_0) \cdot \mathbf{F}_R(t_0 + t) \rangle = dk_B T \zeta(t) . \quad (\text{C.18})$$

Literaturverzeichnis

- [1] *Malvorlagen, Basteln und Fotos | Unterrichtsmaterial.* <http://www.schulbilder.org/>. Zugriff 28.06.2014. 2014.
- [2] G. A. VLASTOS. „Das viskoelastische Verhalten von Blut und blutähnlichen Modellfluiden unter besonderer Berücksichtigung der Überlagerung von stationärer und oszillatorischer Scherung“. Diss. Berlin: Humboldt University, 1997.
- [3] C. VERDIER. *Review Article: Rheological Properties of Living Materials. From Cells to Tissues.* Journal of Theoretical Medicine **5**: 67–91, 2003.
- [4] R. CHOTARD-GHODSNIA und C. VERDIER. *Rheology of living materials.* In: Modeling of biological Materials. Hrsg. von F. MOLLICA, L. PREZIOSI und K. RAJAGOPAL. New York: Springer, 2007, 1–31.
- [5] C. VERDIER, J. ETIENNE, A. DUPERRAY und L. PREZIOSI. *Review: Rheological properties of biological materials.* Comptes Rendus Physique **10**: 790–811, 2009.
- [6] R. BROWN. *A brief account of microscopical observations made on the particles contained in the pollen of plants.* Philosophical Magazine **4**: 161–173, 1828.
- [7] A. EINSTEIN. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Annalen der Physik **322**: 549–560, 1905.
- [8] M. von SMOLUCHOWSKI. *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen.* Annalen der Physik **326**: 756–780, 1906.
- [9] T. MASON und D. WEITZ. *Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli.* Physical Review Letters **74**: 1250–1253, 1995.
- [10] T. MASON und D. WEITZ. *Linear Viscoelasticity of Colloidal Hard-Sphere Suspensions Near the Glass-Transition.* Physical Review Letters **75**: 2770–2773, 1995.
- [11] A. S. KHAIR. „Particle motion in colloidal dispersions: applications to microrheology and nonequilibrium depletion interactions“. Diss. Pasadena: California Institute of Technology, 2007.
- [12] A. S. KHAIR und J. F. BRADY. *Microrheology of colloidal dispersions: Shape matters.* Journal of Rheology **52**: 165–196, 2008.
- [13] T. G. MASON, K. GANESAN, J. H. van ZANTEN, D. WIRTZ und S. C. KUO. *Particle tracking microrheology of complex fluids.* Physical Review Letters **79**: 3282–3285, 1997.
- [14] B. R. DASGUPTA. „Microrheology and Dynamic Light Scattering Studies of Polymer Solutions“. Diss. Cambridge: Harvard University, 2004.

- [15] F. GITTES, B. SCHNURR, P. D. OLMSTED, F. C. MACKINTOSH und C. F. SCHMIDT. *Microscopic viscoelasticity: Shear moduli of soft materials determined from thermal fluctuations*. Physical Review Letters **79**: 3286–3289, 1997.
- [16] T. GISLER und D. A. WEITZ. *Scaling of the microrheology of semidilute F-actin solutions*. Physical Review Letters **82**: 1606–1609, 1999.
- [17] T. G. MASON, T. GISLER, K. KROY, E. FREY und D. A. WEITZ. *Rheology of F-actin solutions determined from thermally driven tracer motion*. Journal of Rheology **44**: 917–928, 2000.
- [18] M. L. GARDEL, M. T. VALENTINE, J. C. CROCKER, A. R. BAUSCH und D. A. WEITZ. *Microrheology of entangled F-actin solutions*. Physical Review Letters **91**: 158302, 2003.
- [19] A. S. RAJKUMAR und B. M. J. ALI. *Microrheology of concentrated DNA solutions using optical tweezers*. Bulletin of Materials Science **31**: 381–386, 2008.
- [20] A. K. SOOD, R. BANDYOPADHYAY und G. BASAPPA. *Linear and nonlinear rheology of wormlike micelles*. Pramana-Journal of Physics **53**: 223–235, 1999.
- [21] P. A. HASSAN, K. BHATTACHARYA, S. K. KULSHRESHTHA und S. R. RAGHAVAN. *Microrheology of wormlike micellar fluids from the diffusion of colloidal probes*. Journal of Physical Chemistry. B **109**: 8744–8748, 2005.
- [22] M. BUCHANAN, M. ATAKHORRAMI, J. F. PALIERNE, F. C. MACKINTOSH und C. F. SCHMIDT. *High-frequency microrheology of wormlike micelles*. Physical Review E **72**: 011504, 2005.
- [23] S. YAMADA, D. WIRTZ und S. C. KUO. *Mechanics of living cells measured by laser tracking microrheology*. Biophysical Journal **78**: 1736–1747, 2000.
- [24] D. WIRTZ. *Particle-tracking microrheology of living cells: principles and applications*. Annual Review of Biophysics **38**: 301–326, 2009.
- [25] A. J. LEVINE und T. C. LUBENSKY. *One- and Two-Particle Microrheology*. Physical Review Letters **85**: 1774–1777, 2000.
- [26] A. J. LEVINE und T. C. LUBENSKY. *Two-point microrheology and the electrostatic analogy*. Physical Review E **65**, 2001.
- [27] T. A. WAIGH. *Microrheology of complex fluids*. Reports on Progress in Physics **68**: 685–742, 2005.
- [28] T. M. SQUIRES und T. G. MASON. *Fluid mechanics of microrheology*. Annual Review of Fluid Mechanics **42**: 413, 2009.
- [29] T. M. SQUIRES und J. F. BRADY. *A simple paradigm for active and nonlinear microrheology*. Physics of Fluids **17**: 073101, 2005.
- [30] N. TER-OGANESSIAN, B. QUINN, D. A. PINK und A. BOULBITCH. *Active microrheology of networks composed of semiflexible polymers: Computer simulation of magnetic tweezers*. Physical Review E **72**: 041510, 2005.
- [31] A. S. KHAIR und J. F. BRADY. *Single particle motion in colloidal dispersions: a simple model for active and nonlinear microrheology*. Journal of Fluid Mechanics **557**: 73–117, 2006.

- [32] D. WINTER und J. HORBACH. *Nonlinear active micro-rheology in a glass-forming soft-sphere mixture*. Journal of Chemical Physics **138**: 12A512, 2013.
- [33] J. W. SWAN und R. N. ZIA. *Active microrheology: Fixed-velocity versus fixed-force*. Physics of Fluids **25**: 083303, 2013.
- [34] T. VOIGTMANN und M. FUCHS. *Force-driven micro-rheology*. European Physical Journal-Special Topics **222**: 2819–2833, 2013.
- [35] M. L. GARDEL, F. NAKAMURA, J. H. HARTWIG, J. C. CROCKER, T. P. STOSSEL und D. A. WEITZ. *Prestressed F-actin networks cross-linked by hinged filamins replicate mechanical properties of cells*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **103**: 1762–1767, 2006.
- [36] A. MEYER, A. MARSHALL, B. G. BUSH und E. M. FURST. *Laser tweezer microrheology of a colloidal suspension*. Journal of Rheology **50**: 77–92, 2006.
- [37] J. Y. XU, Y. TSENG, C. J. CARRIERE und D. WIRTZ. *Microheterogeneity and microrheology of wheat gliadin suspensions studied by multiple-particle tracking*. Biomacromolecules **3**: 92–99, 2002.
- [38] Z. BOMZON, M. M. KNIGHT, D. L. BADER und E. KIMMEL. *Probing mechanical heterogeneity in chondrocytes using passive microrheology*. Journal of Biomechanics **39**: 230, 2006.
- [39] L. H. WONG, N. A. KURNIAWAN, H.-P. TOO und R. RAJAGOPALAN. *Spatially resolved microrheology of heterogeneous biopolymer hydrogels using covalently bound microspheres*. Biomechanics and Modeling in Mechanobiology: 1–11, 2013.
- [40] P. CEBE. *Physical properties of semicrystalline polymers*. Cornell University, 1984.
- [41] U. GEDDE. *Polymer Physics*. Springer, 1995.
- [42] K. BINDER und H. RAUCH. *Calculation of spin-correlation functions in a ferromagnet with a Monte Carlo method*. Physics Letters A **27**: 247–248, 1968.
- [43] K. BINDER. *Schwerpunkt '84: Physikalische Forschung mit dem Computer: Monte-Carlo-Computer-Experimente: Ein vielseitiges Werkzeug der Festkörperphysik*. Physik Journal **40**: 53–58, 1984.
- [44] M. P. ALLEN und D. J. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids*. Reprint Edition. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [45] D. W. HEERMANN. *Computer-Simulation Methods*. Springer, 1990.
- [46] K. BINDER und G. CICCOTTI. *Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems*. Italian Physical Society, 1996.
- [47] K. BINDER und D. HEERMANN. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*. Springer, 2010.
- [48] J. S. LIU und R. CHEN. *Sequential Monte Carlo Methods for Dynamic Systems*. Journal of the American Statistical Association **93**: 1032–1044, 1998.
- [49] W. M. C. FOULKES, L. MITAS, R. J. NEEDS und G. RAJAGOPAL. *Quantum Monte Carlo simulations of solids*. Reviews of Modern Physics **73**: 33, 2001.

- [50] F. LIANG, C. LIU und R. J. CARROLL. *Stochastic approximation in Monte Carlo computation*. Journal of the American Statistical Association **102**: 305–320, 2007.
- [51] R. D. GROOT und P. B. WARREN. *Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation*. Journal of Chemical Physics **107**: 4423, 1997.
- [52] D. C. RAPAPORT. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.
- [53] A. SATOH. *Introduction to practice of molecular simulation molecular dynamics, Monte Carlo, Brownian dynamics, Lattice Boltzmann, dissipative particle dynamics*. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2011.
- [54] M. KRÖGER. *Simple models for complex nonequilibrium fluids*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters **390**: 453–551, 2004.
- [55] A. KUHNHOLD und W. PAUL. *Passive one-particle micro-rheology of an unentangled polymer melt studied by molecular dynamics simulation*. Physical Review E **90**: 022602, 2014.
- [56] A. KUHNHOLD und W. PAUL. *Temperature dependent micro-rheology of a glass-forming polymer melt studied by molecular dynamics simulation*. Journal of Chemical Physics **141**: 124907, 2014.
- [57] K. KREMER und G. GREST. *Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts - a Molecular-Dynamics Simulation*. Journal of Chemical Physics **92**: 5057–5086, 1990.
- [58] C. BENNEMANN. „Untersuchungen des thermischen Glasübergangs von Polymer-schmelzen mittels Molekular Dynamik Simulationen“. Diss. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998.
- [59] S. NOSE. *A Molecular-Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble*. Molecular Physics **52**: 255–268, 1984.
- [60] W. HOOVER. *Canonical Dynamics - Equilibrium Phase-Space Distributions*. Physical Review A **31**: 1695–1697, 1985.
- [61] D. van der SPOEL, E. LINDAHL, B. HESS, A. van BUUREN, E. APOL, P. MEULENHOF, D. TIELEMAN, A. SIJBERS, K. FEENSTRA, R. van DRUNEN und H. BERENDSEN. *Gromacs User Manual 4.5.4*. <http://www.gromacs.org>, 2010.
- [62] H. J. C. BERENDSEN. *Transport Properties Computed by Linear Response through Weak Coupling to a Bath*. In: Computer Simulation in Materials Science. Hrsg. von M. MEYER und V. PONTIKIS. NATO ASI Series 205. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991, 139–155.
- [63] G. BUSSI, D. DONADIO und M. PARRINELLO. *Canonical sampling through velocity rescaling*. Journal of Chemical Physics **126**: 014101, 2007.
- [64] G. GREST und K. KREMER. *Molecular-Dynamics Simulation for Polymers in the Presence of a Heat Bath*. Physical Review A **33**: 3628–3631, 1986.
- [65] H. ANDERSEN. *Molecular-Dynamics Simulations at Constant Pressure and-or Temperature*. Journal of Chemical Physics **72**: 2384–2393, 1980.

- [66] C. PASTORINO, T. KREER, M. MUELLER und K. BINDER. *Comparison of Dissipative Particle Dynamics and Langevin thermostats for out-of-equilibrium simulations of polymeric systems*. Physical Review E **76**, 2007.
- [67] M. PARRINELLO und A. RAHMAN. *Polymorphic Transitions in Single-Crystals - a New Molecular-Dynamics Method*. Journal of Applied Physics **52**: 7182–7190, 1981.
- [68] S. NOSE und M. KLEIN. *Constant Pressure Molecular-Dynamics for Molecular-Systems*. Molecular Physics **50**: 1055–1076, 1983.
- [69] H. BERENDSEN, J. POSTMA, W. VANGUNSTEREN, A. DINOLA und J. HAAK. *Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath*. Journal of Chemical Physics **81**: 3684–3690, 1984.
- [70] G. J. MARTYNA, M. E. TUCKERMAN, D. J. TOBIAS und M. L. KLEIN. *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics*. Molecular Physics **87**: 1117–1157, 1996.
- [71] B. HESS, C. KUTZNER, D. van der SPOEL und E. LINDAHL. *GROMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation*. Journal of Chemical Theory and Computation **4**: 435–447, 2008.
- [72] D. DORAISWAMY. *The origins of rheology: a short historical excursion*. Rheology Bulletin **71**: 1–9, 2002.
- [73] H. MURATA. *Rheology - Theory and Application to Biomaterials*. In: Polymerization. Hrsg. von A. DE SOUZA GOMES. InTech, 2012.
- [74] R. WORTHOFF. *Technische Rheologie in Beispielen und Berechnungen*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2013.
- [75] V. A. HACKLEY und C. F. FERRARIS. *Guide to Rheological Nomenclature for Liquid-Based Particle Systems*. Washington: National Institute of Standards und Technology, NIST special publication 946, 2001.
- [76] H. FREUNDLICH und W. SEIFRIZ. *Über die Elastizität von Solen und Gelen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **104**: 233–261, 1922.
- [77] A. HEILBRONN. *Eine neue Methode zur Bestimmung der Viskosität lebender Protoplasten*. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik **61**: 284–338, 1922.
- [78] F. CRICK und A. HUGHES. *The Physical Properties of Cytoplasm - a Study by Means of the Magnetic Particle Method 1. Experimental*. Experimental Cell Research **1**: 37–80, 1950.
- [79] H. C. BERG. *Random Walks in Biology*. Erweiterte Auflage. Princeton: Princeton University Press, 1993.
- [80] D. T.-N. CHEN. „Microrheology of soft matter“. Diss. University of Pennsylvania, 2010.
- [81] D. T. CHEN, Q. WEN, P. A. JANMEY, J. C. CROCKER und A. G. YODH. *Rheology of Soft Materials*. Annual Review of Condensed Matter Physics **1**: 301–322, 2010.
- [82] J. C. CROCKER, M. T. VALENTINE, E. R. WEEKS, T. GISLER, P. D. KAPLAN, A. G. YODH und D. A. WEITZ. *Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials*. Physical Review Letters **85**: 888–891, 2000.

- [83] W. BROWN und K. MORTENSEN. *Scattering in Polymeric and Colloidal Systems*. Amsterdam: CRC Press, 2000.
- [84] D. WEITZ, J. ZHU, D. DURIAN, H. GANG und D. PINE. *Diffusing-Wave Spectroscopy - the Technique and Some Applications*. Physica Scripta **T49B**: 610–621, 1993.
- [85] S. INOUÉ und K. R. SPRING. *Video Microscopy: The Fundamentals*. 2. Auflage. New York: Springer, 1997.
- [86] F. C. CHEONG, B. J. KRISHNATREYA und D. G. GRIER. *Strategies for three-dimensional particle tracking with holographic video microscopy*. Optics express **18**: 13563–13573, 2010.
- [87] H. D. OU-YANG. *15 Design and Applications of Oscillating Optical Tweezers for Direct Measurements of Colloidal Forces*. In: Colloid-Polymer Interactions: From Fundamentals to Practice. Wiley New York, 1999, 385–405.
- [88] F. ZIEMANN, J. RADLER und E. SACKMANN. *Local measurements of viscoelastic moduli of entangled actin networks using an oscillating magnetic bead micro-rheometer*. Biophysical Journal **66**: 2210–2216, 1994.
- [89] F. G. SCHMIDT, F. ZIEMANN und E. SACKMANN. *Shear field mapping in actin networks by using magnetic tweezers*. European Biophysics Journal with Biophysics Letters **24**: 348–353, 1996.
- [90] F. AMBLARD, A. C. MAGGS, B. YURKE, A. N. PARGELLIS und S. LEIBLER. *Subdiffusion and anomalous local viscoelasticity in actin networks*. Physical Review Letters **77**: 4470–4473, 1996.
- [91] K. BREUER. *Microscale Diagnostic Techniques*. Springer, 2005.
- [92] M. RADMACHER, R. W. TILLMANN und H. E. GAUB. *Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope*. Biophysical Journal **64**: 735–742, 1993.
- [93] M. RADMACHER, M. FRITZ, C. M. KACHER, J. P. CLEVELAND und P. K. HANSMA. *Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope*. Biophysical Journal **70**: 556–567, 1996.
- [94] R. E. MAHAFFY, C. K. SHIH, F. C. MACKINTOSH und J. KAS. *Scanning probe-based frequency-dependent microrheology of polymer gels and biological cells*. Physical Review Letters **85**: 880–883, 2000.
- [95] H. G. HANSMA. *Surface biology of DNA by atomic force microscopy*. Annual Review of Physical Chemistry **52**: 71–92, 2001.
- [96] J. ALCARAZ, L. BUSCEMI, M. GRABULOSA, X. TREPAT, B. FABRY, R. FARRE und D. NAVAJAS. *Microrheology of human lung epithelial cells measured by atomic force microscopy*. Biophysical Journal **84**: 2071–2079, 2003.
- [97] T. G. KUZNETSOVA, M. N. STARODUBTSEVA, N. I. YEGORENKOV, S. A. CHIZHIK und R. I. ZHDANOV. *Atomic force microscopy probing of cell elasticity*. Micron **38**: 824–833, 2007.
- [98] M. DOI. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1988.

- [99] J.-P. HANSEN und I. R. McDONALD. *Theory of Simple Liquids*. Elsevier, 1990.
- [100] P. ROUSE. *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*. *Journal of Chemical Physics* **21**: 1272–1280, 1953.
- [101] M. VLADKOV und J.-L. BARRAT. *Linear and Nonlinear Viscoelasticity of a Model Unentangled Polymer Melt: Molecular Dynamics and Rouse Modes Analysis*. *Macromolecular Theory and Simulations* **15**: 252–262, 2006.
- [102] A. E. LIKHTMAN, S. K. SUKUMARAN und J. RAMIREZ. *Linear viscoelasticity from molecular dynamics simulation of entangled polymers*. *Macromolecules* **40**: 6748–6757, 2007.
- [103] T. E. TWARDOWSKI. *Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization*. DEStech Publications, Inc, 2007.
- [104] D. S. GREBENKOV, M. VAHABI, E. BERTSEVA, L. FORRUNDEFINED'O und S. JENEY. *Hydrodynamic and subdiffusive motion of tracers in a viscoelastic medium*. *Physical Review E* **88**: 040701, 2013.
- [105] L.-H. CAI, S. PANYUKOV und M. RUBINSTEIN. *Mobility of Nonsticky Nanoparticles in Polymer Liquids*. *Macromolecules* **44**: 7853–7863, 2011.
- [106] B. J. ALDER und T. E. WAINWRIGHT. *Velocity autocorrelations for hard spheres*. *Physical Review Letters* **18**: 988, 1967.
- [107] B. J. ALDER und T. E. WAINWRIGHT. *Decay of the velocity autocorrelation function*. *Physical Review A* **1**: 18, 1970.
- [108] G. L. PAUL und P. N. PUSEY. *Observation of a long-time tail in Brownian motion*. *Journal of Physics A: Mathematical and General* **14**: 3301, 1981.
- [109] F. den HOLLANDER. *Long time tails in physics and mathematics*. In: *Probability and Phase Transition*. Springer, 1994, 123–137.
- [110] J. T. HYNES, R. KAPRAL und M. WEINBERG. *Molecular theory of translational diffusion: Microscopic generalization of the normal velocity boundary condition*. *Journal of Chemical Physics* **70**: 1456–1466, 1979.
- [111] J. R. SCHMIDT und J. L. SKINNER. *Hydrodynamic boundary conditions, the Stokes-Einstein law, and long-time tails in the Brownian limit*. *Journal of Chemical Physics* **119**: 8062–8068, 2003.
- [112] J. LIU, D. CAO und L. ZHANG. *Molecular dynamics study on nanoparticle diffusion in polymer melts: a test of the Stokes-Einstein Law*. *Journal of Physical Chemistry C* **112**: 6653–6661, 2008.
- [113] U. YAMAMOTO und K. S. SCHWEIZER. *Theory of nanoparticle diffusion in unentangled and entangled polymer melts*. *Journal of Chemical Physics* **135**: 224902, 2011.
- [114] S. A. EGOROV. *Anomalous nanoparticle diffusion in polymer solutions and melts: a mode-coupling theory study*. *Journal of Chemical Physics* **134**: 084903, 2011.
- [115] C. A. GRABOWSKI, B. ADHIKARY und A. MUKHOPADHYAY. *Dynamics of gold nanoparticles in a polymer melt*. *Applied Physics Letters* **94**: 021903, 2009.

- [116] T. DESAI, P. KEBLINSKI und S. K. KUMAR. *Molecular dynamics simulations of polymer transport in nanocomposites*. Journal of Chemical Physics **122**: 134910, 2005.
- [117] J. S. SMITH, D. BEDROV und G. D. SMITH. *A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite*. Composites Science and Technology **63**: 1599–1605, 2003.
- [118] J. FARAGO, H. MEYER, J. BASCHNAGEL und A. N. SEMENOV. *Mode-coupling approach to polymer diffusion in an unentangled melt. II. The effect of viscoelastic hydrodynamic interactions*. Physical Review E **85**, 2012.
- [119] M. KARIM, S. C. KOHALE, T. INDEI, J. D. SCHIEBER und R. KHARE. *Determination of viscoelastic properties by analysis of probe-particle motion in molecular simulations*. Physical Review E **86**: 051501, 2012.
- [120] I. TERAOKA. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [121] A. KOPF, B. DUNWEG und W. PAUL. *Dynamics of polymer "isotope" mixtures: Molecular dynamics simulation and Rouse model analysis*. Journal of Chemical Physics **107**: 6945–6955, 1997.
- [122] W. PAUL, G. SMITH, D. YOON, B. FARAGO, S. RATHGEBER, A. ZIRKEL, L. WILLNER und D. RICHTER. *Chain Motion in an Unentangled Polyethylene Melt: A Critical Test of the Rouse Model by Molecular Dynamics Simulations and Neutron Spin Echo Spectroscopy*. Physical Review Letters **80**: 2346–2349, 1998.
- [123] G. D. SMITH, W. PAUL, M. MONKENBUSCH und D. RICHTER. *A comparison of neutron scattering studies and computer simulations of polymer melts*. Chemical Physics **261**: 61–74, 2000.
- [124] W. PAUL. *Anomalous diffusion in polymer melts*. Chemical Physics **284**: 59–66, 2002.
- [125] W. PAUL und G. D. SMITH. *Structure and dynamics of amorphous polymers: computer simulations compared to experiment and theory*. Reports on Progress in Physics **67**: 1117–1185, 2004.
- [126] M. GUENZA. *Many chain correlated dynamics in polymer fluids*. Journal of Chemical Physics **110**: 7574–7588, 1999.
- [127] M. GUENZA. *Intermolecular effects in the center-of-mass dynamics of unentangled polymer fluids*. Macromolecules **35**: 2714–2722, 2002.
- [128] J. FARAGO, H. MEYER und A. N. SEMENOV. *Anomalous diffusion of a polymer chain in an unentangled melt*. Physical Review Letters **107**: 178301, 2011.
- [129] J. FARAGO, H. MEYER, J. BASCHNAGEL und A. N. SEMENOV. *Hydrodynamic and viscoelastic effects in polymer diffusion*. Journal of Physics: Condensed Matter **24**: 284105, 2012.
- [130] H. MORHENN, S. BUSCH, H. MEYER, D. RICHTER, W. PETRY und T. UNRUH. *Collective Intermolecular Motions Dominate the Picosecond Dynamics of Short Polymer Chains*. Physical Review Letters **111**: 173003, 2013.
- [131] W. HU. *Polymer Physics: A Molecular Approach*. Springer, 2012.

- [132] M. KRÖGER, W. LOOSE und S. HESS. *Rheology and Structural-Changes of Polymer Melts Via Nonequilibrium Molecular-Dynamics*. Journal of Rheology **37**: 1057–1079, 1993.
- [133] S. SEN, S. K. KUMAR und P. KEBLINSKI. *Viscoelastic properties of polymer melts from equilibrium molecular dynamics simulations*. Macromolecules **38**: 650–653, 2005.
- [134] M. GRIMM, S. JENEY und T. FRANOSCH. *Brownian motion in a Maxwell fluid*. Soft Matter **7**: 2076–2084, 2011.
- [135] T. FRANOSCH, M. GRIMM, M. BELUSHKIN, F. M. MOR, G. FOFFI, L. FORRO und S. JENEY. *Resonances arising from hydrodynamic memory in Brownian motion*. Nature **478**: 85–88, 2011.
- [136] M. GRIMM, T. FRANOSCH und S. JENEY. *High-resolution detection of Brownian motion for quantitative optical tweezers experiments*. Physical Review E **86**: 021912, 2012.
- [137] T. INDEI, J. D. SCHIEBER, A. CORDOBA und E. PILYUGINA. *Treating inertia in passive microbead rheology*. Physical Review E **85**: 021504, 2012.
- [138] T. INDEI, J. D. SCHIEBER und A. CORDOBA. *Competing effects of particle and medium inertia on particle diffusion in viscoelastic materials, and their ramifications for passive microrheology*. Physical Review E **85**: 041504, 2012.
- [139] A. ERBAŞ, R. PODGORNIK und R. R. NETZ. *Viscous compressible hydrodynamics at planes, spheres and cylinders with finite surface slip*. The European Physical Journal E **32**: 147–164, 2010.
- [140] G. G. STOKES. *On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums*. Transactions on Cambridge Philosophical Society **9**: 8, 1851.
- [141] C. BENNEMANN, W. PAUL, K. BINDER und B. DÜNWEG. *Molecular-dynamics simulations of the thermal glass transition in polymer melts: α -relaxation behavior*. Physical Review E **57**: 843–851, 1998.
- [142] K. BINDER, J. BASCHNAGEL und W. PAUL. *Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation*. Progress in Polymer Science **28**: 115–172, 2003.
- [143] W. GÖTZE und L. SJÖGREN. *Relaxation processes in supercooled liquids*. Reports on Progress in Physics **55**: 241, 1992.
- [144] W. GÖTZE und L. SJÖGREN. *The mode coupling theory of structural relaxations*. Transport Theory and Statistical Physics **24**: 801–853, 1995.
- [145] W. KOB. *The mode-coupling theory of the glass transition*. In: ACS Symposium Series. Bd. 676. ACS Publications, 1997, 28–44.
- [146] R. SCHILLING und T. SCHEIDSTEGGER. *Mode coupling approach to the ideal glass transition of molecular liquids: Linear molecules*. Physical Review E **56**: 2932–2949, 1997.
- [147] D. R. REICHMAN und P. CHARBONNEAU. *Mode-coupling theory*. Journal of Statistical Mechanics-Theory and Experiment: P05013, 2005.

- [148] G. PARISI und F. ZAMPONI. *A replica approach to glassy hard spheres*. Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment **2009**: P03026, 2009.
- [149] M. COHEN und D. TURNBULL. *Molecular Transport in Liquids and Glasses*. Journal of Chemical Physics **31**: 1164–1169, 1959.
- [150] G. BIROLI und J.-P. BOUCHAUD. *The random first-order transition theory of glasses: A critical assessment*. Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications: 31–113, 2012.
- [151] G. TARJUS, D. KIVELSON und S. KIVELSON. *Frustration-limited domain theory of supercooled liquids and the glass transition*. In: ACS Symposium Series. Bd. 676. ACS Publications, 1997, 67–81.
- [152] R. A. L. VALLEE, W. PAUL und K. BINDER. *Single molecule probing of the glass transition phenomenon: Simulations of several types of probes*. Journal of Chemical Physics **127**: 154903, 2007.
- [153] H. GUO, G. BOURRET, M. K. CORBIERRE, S. RUCAREANU, R. B. LENNOX, K. LAAZIRI, L. PICHE, M. SUTTON, J. L. HARDEN und R. L. LEHENY. *Nanoparticle Motion within Glassy Polymer Melts*. Physical Review Letters **102**: 075702, 2009.
- [154] R. L. LEHENY. *XPCS: Nanoscale motion and rheology*. Current Opinion in Colloid & Interface Science **17**: 3–12, 2012.
- [155] L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ. *Theory of Elasticity*. Elsevier, 1986.
- [156] C. HOHENEGGER und M. FOREST. *Two-bead microrheology: Modeling protocols*. Physical Review E **78**, 2008.
- [157] S. ASAKURA und F. OOSAWA. *On Interaction Between 2 Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules*. Journal of Chemical Physics **22**: 1255–1256, 1954.
- [158] H. N. W. LEKKERKERKER und R. TUINIER. *Colloids and the Depletion Interaction*. Springer, 2011.
- [159] A. SONN-SEGEV, A. BERNHEIM-GROSWASSER, H. DIAMANT und Y. ROI-CHMAN. *Viscoelastic Response of a Complex Fluid at Intermediate Distances*. Physical Review Letters **112**: 088301, 2014.
- [160] L. STARRS und P. BARTLETT. *One- and two-point micro-rheology of viscoelastic media*. Journal of Physics-Condensed Matter **15**: S251–S256, 2003.
- [161] J. LIU, M. L. GARDEL, K. KROY, E. FREY, B. D. HOFFMAN, J. C. CROCKER, A. R. BAUSCH und D. A. WEITZ. *Microrheology Probes Length Scale Dependent Rheology*. Physical Review Letters **96**: 118104, 2006.
- [162] I. SRIRAM, E. M. FURST, R. J. DEPUIT und T. M. SQUIRES. *Small amplitude active oscillatory microrheology of a colloidal suspension*. Journal of Rheology **53**: 357–381, 2009.
- [163] L. G. WILSON und W. C. POON. *Small-world rheology: an introduction to probe-based active microrheology*. Physical Chemistry Chemical Physics **13**: 10617–10630, 2011.

-
- [164] M. T. VALENTINE, L. E. DEWALT und H. D. OU-YANG. *Forces on a colloidal particle in a polymer solution: a study using optical tweezers*. Journal of Physics: Condensed Matter **8**: 9477, 1996.
- [165] M. GARDEL, M. VALENTINE und D. WEITZ. *Microrheology*. In: Microscale Diagnostic Techniques. Springer, 2005, 1–50.
- [166] T. PAUST. „New Methods for Passive and Active Microrheology“. Diss. Ulm: Universität Ulm, 2012.
- [167] C.-C. CHIANG, M.-T. WEI, Y.-Q. CHEN, P.-W. YEN, Y.-C. HUANG, J.-Y. CHEN, O. LAVASTRE, H. GUILLAUME, D. GUILLAUME und A. CHIOU. *Optical tweezers based active microrheology of sodium polystyrene sulfonate (NaPSS)*. Optics Express **19**: 8847–8854, 2011.
- [168] J. G. H. CIFRE, S. HESS und M. KRÖGER. *Linear Viscoelastic Behavior of Unentangled Polymer Melts via Non-Equilibrium Molecular Dynamics*. Macromolecular Theory and Simulations **13**: 748–753, 2004.
- [169] P. J. DAIVIS, M. L. MATIN und B. D. TODD. *Nonlinear shear and elongational rheology of model polymer melts by non-equilibrium molecular dynamics*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics **111**: 1–18, 2003.
- [170] R. KUBO. *Fluctuation-Dissipation Theorem*. Reports on Progress in Physics **29**: 255–&, 1966.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle ist das Herr Professor Dr. W. Paul, der mir mit dieser Arbeit die Chance gegeben hat, mich in das Gebiet der Molekulardynamik-Simulationen einzuarbeiten und diese auf das sehr interessante Thema der Mikrorheologie anzuwenden. Dies hat mir viel Freude bereitet und den Wunsch gefestigt, auch weiterhin mit solchen Methoden zu arbeiten. Die Betreuung während der letzten Jahre war hervorragend, fachlich wie menschlich.

Auch alle anderen derzeitigen und ehemaligen Mitglieder der Fachgruppe Theoretische Polymerphysik hatten durch ihre Offenheit für Diskussionen einen positiven Einfluss auf meine Arbeit. Vor allem mit Dr. M. Solar und B. Werlich gab es regen Austausch über Theorie, technische Umsetzung und nützliche Programme (und Verpflegung mit Naschwerk). Auch Dr. T. Michael hatte immer ein offenes Ohr für Probleme aller Art und gute Ratschläge auf Lager.

Neben der eigenen wissenschaftlichen Arbeit, hatte ich die Gelegenheit in verschiedenen Seminaren Wissen an Studenten weiterzugeben. Dabei hatte ich jede Menge Unterstützung von den jeweiligen Professoren und den erfahreneren Mitarbeitern. Dies waren, neben Professor Dr. W. Paul, Herr Professor W. Hergert, Herr Professor S. Trimper, Dr. W. Seifert und Dr. S. Stepanow.

Ein weiterer Dank geht an meine Mentorin Frau Professor T. Schilling, mit der ich über alles, vom Fachspezifischen über Karrierestrategien bis zum Familienleben, offen reden kann, und die mir darüber Mut gemacht hat, den nächsten Schritt zu tun.

Auch nicht unerwähnt bleiben soll Dr. A. Galuschko, der mir bereitwillig Fragen über das Schreiben der Dissertation beantwortet hat.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie. Sie ist die beste, die es gibt, in guten und in schweren Zeiten. Den Ehrenplatz am Schluss bekommt mein Freund Nico, der Tag für Tag an meiner Seite ist und ein besonderes Talent hat, mich immer wieder zum Lachen zu bringen.

Angaben zur Person

Name	Anja Kuhnhold
Geburtsdatum	08.12.1986
Geburtsort	Bad Frankenhausen
Geschlecht	weiblich
Adresse	Hafenstraße 40, 06108 Halle
Staatsangehörigkeit	deutsch

Studium

10/2005 - 03/2011	Studium der Medizinischen Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
01/2008	Vordiplom
03/2011	Diplomprüfungen und Diplomarbeit zum Thema „Methoden zur Analyse von Phasensynchronisation in medizinischen Langzeitmessungen“

Erklärung

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

Halle, den 02.07.2014

Anja Kuhnhold