

Tieftemperaturverhalten minimalistischer Polymermodelle

Der Fakultät für Physik und Geowissenschaften

der Universität Leipzig

eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl. Phys. Stefan Schnabel

geboren am 13.02.1980 in Leipzig

Leipzig, den 11.06.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Faltungskanäle in einem minimalistischen Proteinmodell	10
2.1	Einführung	10
2.2	Modell, Sequenzen, Overlappparameter und Simulationsmethode .	12
2.3	Definitionen und Nomenklatur	12
2.3.1	Das AB Modell	13
2.3.2	Sequenzen	14
2.3.3	Gyrationsradius	16
2.3.4	Overlappparameter	16
2.3.5	Simulationsmethode	17
2.4	Ergebnisse der Simulationen	17
2.4.1	Globale Energieminima (GEM)	17
2.4.2	Allgemeine Thermodynamik	21
2.4.3	Faltungsverhalten	25
2.5	Zusammenfassung	38
3	Kristallisation eines flexiblen, elastischen Homopolymers	40
3.1	Einführung	40
3.2	Vorbetrachtungen	42
3.2.1	Modell	42
3.2.2	Eine Übersicht über die Physik von atomaren Lennard-Jones-Clustern	43
3.2.3	Klassifikation kristallartiger Konformationen	52
3.3	Ergebnisse	58
3.3.1	Grundzustände	58
3.3.2	Thermodynamik der Polymere mit $N = 13, 55, 147, 309$.	64
3.3.3	Bindungen im Ikosaeder bei $T = 0$	70
3.3.4	Stärke der Bindungen	74
3.3.5	Kristallisationsprozess für nicht-magische Kettenlängen .	76
3.3.6	Nicht-ikosaedrische Grundzustände und das Problem gebrochener Ergodizität	81
3.3.7	Das Polymer der Länge $N = 85$ und der Einfluss der Bindungen	86
3.4	Zusammenfassung	89

4	Methoden	91
4.1	Einführung	91
4.2	Von der Mastergleichung zu detailliertem Gleichgewicht und Akzeptanzwahrscheinlichkeit	91
4.3	Kanonische Monte Carlo Algorithmen	93
4.3.1	Metropolis [56]	93
4.3.2	Simulated Tempering [58]	94
4.3.3	Parallel Tempering [59]	96
4.4	Die multikanonische Methode	99
4.4.1	Ursprüngliche Formulierung und Verwandtschaft zu Simulated Tempering	99
4.4.2	Alternative Formulierung mit Gewichtsfunktion $W(E)$	101
4.4.3	Simple Iteration zur Gewichtsbestimmung	102
4.4.4	Fehlergewichtete Akkumulation	103
4.4.5	Wang-Landau Methode	104
4.4.6	Verzögerte Gewichtsmodifikation I	106
4.4.7	Verzögerte Gewichtsmodifikation II	108
4.4.8	Effektivität verschiedener Methoden	109
4.4.9	Analyse	109
4.4.10	Erweiterungen und Kombinationen	113
4.5	Updates	114
4.5.1	Lokales Update für flexible Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster	115
4.5.2	Update für Polymere mit fester Bindungslänge	117
4.5.3	Monomer-Sprung-Update für Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster	119
4.5.4	Update zur Änderung der Systemgröße für Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster	122
4.5.5	Bindungstausch-Update für flexible Polymere mit variabler Bindungslänge	123
5	Zusammenfassung	126

Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Zur Definition und Bestimmung der Torsionswinkel.</i>	13
2.2	<i>Grundzustand eines Polymers mit zwei homogenen Sequenzabschnitten.</i>	15
2.3	<i>Konfigurationen minimaler Energie der Sequenzen F13, F21, F34 und F55.</i>	18
2.4	<i>Grundzustände der Sequenzen 20.1-4.</i>	19
2.5	<i>Grundzustände der Sequenzen 20.5-7.</i>	20
2.6	<i>Grundzustand der Sequenz 20.8.</i>	21
2.7	<i>Gyrationsradien der Polymere der Länge $N = 20$.</i>	22
2.8	<i>Wärmekapazität und Temperaturableitung der partiellen Gyrationsradien der Sequenzen 20.1-4.</i>	22
2.9	<i>Wärmekapazität und Temperaturableitung der partiellen Gyrationsradien der Sequenzen 20.5-8.</i>	23
2.10	<i>Kanonische Verteilung der Paare von Bindungs- und Torsionswinkeln der Sequenz 20.3 bei verschiedenen Temperaturen.</i>	26
2.11	<i>Kanonische Verteilung der Paare von Bindungs- und Torsionswinkeln der Sequenz 20.7 bei verschiedenen Temperaturen.</i>	27
2.12	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.8</i>	30
2.13	<i>Freie Energie der Sequenz 20.8</i>	30
2.14	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.1</i>	31
2.15	<i>Freie Energie der Sequenz 20.1</i>	31
2.16	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.3</i>	32
2.17	<i>Freie Energie der Sequenz 20.3</i>	32
2.18	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.5</i>	33
2.19	<i>Freie Energie der Sequenz 20.5</i>	33
2.20	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.4</i>	35
2.21	<i>Freie Energie der Sequenz 20.4</i>	35
2.22	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.7</i>	36
2.23	<i>Freie Energie der Sequenz 20.7</i>	36
2.24	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.2</i>	37
2.25	<i>Freie Energie der Sequenz 20.2</i>	37
2.26	<i>Kanonische Verteilungen des Overlappparameters für Sequenz 20.6</i>	38
2.27	<i>Freie Energie der Sequenz 20.6</i>	38
3.1	<i>Das FENE-Homopolymer.</i>	42
3.2	<i>Das Bindungspotential $V_{\text{FENE}}(x)$ und das abgeschnittene Lennard-Jones-Potential $V_{\text{LJ}}^{\text{mod}}(X)$.</i>	44

3.3	<i>Anti-Mackay und Mackay-Hülle auf einem ikosaedrischen Kern aus 13 Atomen.</i>	45
3.4	<i>Flächenzentriert-kubischer Grundzustand des 38-Atom-Clusters.</i>	46
3.5	<i>Anti-Mackay und Mackay-Hülle auf einem ikosaedrischen Kern aus 55 Atomen.</i>	46
3.6	<i>Anti-Mackay- (a) und Mackay-Packung (b) auf einer Facette eines Ikosaeders aus 147 Atomen.</i>	47
3.7	<i>Nicht-ikosaedrische Grundzustände für Lennard-Jones-Cluster mit $N = 75, 98, 102$.</i>	48
3.8	<i>Erster Peak in der Paarverteilungsfunktion von ikosaedrischem und nicht-ikosaedrischem Minimum des Clusters mit 98 Atomen.</i>	49
3.9	<i>Anti-Mackay und Mackay-Hülle auf einem ikosaedrischen Kern aus 147 Atomen.</i>	50
3.10	<i>Wärmekapazitäten für kleine Lennard-Jones-Cluster mit $13 \leq N \leq 147$. Abb. aus [44], Copyright ©2006 American Institute of Physics.</i>	51
3.11	<i>Wärmekapazität des Lennard-Jones-Clusters mit 309 Atomen.</i>	52
3.12	<i>Mögliche Konformationen der 12 Nachbaratome eines inneren Atoms und unvollständige ikosaedrische Zelle.</i>	53
3.13	<i>Cluster aus 179 Atomen in Mackay-Konformation und Atome entlang einer Symmetrieachse des Kerns.</i>	54
3.14	<i>Cluster aus 178 Atomen in Mackay-Konformation und Atome entlang einer Symmetrieachse des Kerns.</i>	55
3.15	<i>Cluster aus 177 Atomen in anti-Mackay-Konformation und Atome entlang einer Symmetrieachse des Kerns.</i>	56
3.16	<i>Verschiedene Darstellungen einer tetraedrischen Konformation des Clusters aus 234 Atomen.</i>	58
3.17	<i>Verschiedene Darstellungen einer tetraedrischen Konformation des Clusters aus 561 Atomen.</i>	59
3.18	<i>Nicht-ikosaedrische Polymerkonfigurationen mit minimaler Energie, $N = 38, 87, 98$.</i>	59
3.19	<i>Dekaedrische Konformationen für Polymere der Länge 75, 76 und 77.</i>	62
3.20	<i>Dekaedrische Konformationen für Polymere der Länge 102, 103 und 104.</i>	63
3.21	<i>Minimumsenergien E_{\min} aus großmultikanonischen Simulationen.</i>	63
3.22	<i>Ikosaedrische Konfigurationen mit minimaler Energie.</i>	65
3.23	<i>Dekaedrische Konformationen für Polymere der Länge 192 und 238.</i>	67
3.24	<i>Zustandsdichte für Polymere, die komplette Ikosaeder bilden.</i>	67
3.25	<i>Typische Konformationen aus den drei Zuständen des Polymers mit $N = 309$.</i>	68
3.26	<i>Wärmekapazität für Systeme, die komplette Ikosaeder bilden.</i>	69
3.27	<i>Temperaturableitung der normalisierten Gyrationradien für Ketten, die komplette Ikosaeder bilden.</i>	69
3.28	<i>Kanonischen Verteilungen in E am flüssig-fest Übergang.</i>	70
3.29	<i>Bindungstypen im Ikosaeder.</i>	71
3.30	<i>Bindungslängen des 309mers in der Konformation minimaler Energie.</i>	71
3.31	<i>Wärmekapazitäten für das 55mer mit verschiedenen Federkonstanten K.</i>	75

3.32	<i>Bindungslängen der Konformation mit der tiefsten erreichten Energie mit sehr steifen Bindungen ($N = 55, K = 60000$).</i>	75
3.33	<i>Wärmekapazitäten für kurze Polymere.</i>	77
3.34	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 31$.</i>	78
3.35	<i>Wärmekapazitäten für Polymere mit $55 \leq N \leq 147$.</i>	78
3.36	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 81, 82, 85$.</i>	79
3.37	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 90, 100, 110$.</i>	79
3.38	<i>Schematische Darstellung einer möglichen Energielandschaft.</i>	82
3.39	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 38$.</i>	83
3.40	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 75$.</i>	84
3.41	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 98$ und verschiedene Cutoff-Radien.</i>	85
3.42	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 102$ und verschiedene Cutoff-Radien.</i>	85
3.43	<i>Wärmekapazität, Gyrationradius und Verhalten von n_{ic} für $N = 87$.</i>	86
3.44	<i>Anti-Mackay- und Mackay-Zustand des Polymers $N = 85$.</i>	87
3.45	<i>Wärmekapazität und Verhalten von n_{ic} für $N = 85$ und $r_c = \infty$.</i>	88
4.1	<i>Inverse Temperatur β und logarithmische Gewichte α als Funktion der Energie E im Rahmen einer multikanonischen Simulation. Die Werte entstammen Ref. [62].</i>	100
4.2	<i>Histogramme und Gewichte verschiedener Einzelsimulationen einer Iteration zur Bestimmung multikanonischer Gewichte.</i>	105
4.3	<i>Normierte Wärmekapazitäten der FENE-Homopolymere am flüssig-fest-Übergang als Resultat einer großmultikanonischen Simulation.</i>	115
4.4	<i>Maximale Updateschrittweite $\rho(E)$ für FENE-Homopolymer mit $N = 55$.</i>	117
4.5	<i>Beispiel für Änderung einer Konfiguration mit Update für feste Bindungslänge.</i>	118
4.6	<i>Zwei Konformationen, zwischen denen effektiv mit dem Monomer-Sprung-Update gewechselt werden kann.</i>	120
4.7	<i>Monomer-Sprung-Update und Definition lokaler Koordinaten.</i>	120
4.8	<i>Update zur Änderung der Systemgröße.</i>	123
4.9	<i>Das erste Bindungstausch-Update.</i>	124
4.10	<i>Das zweite Bindungstausch-Update.</i>	125

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Fibonacci-Sequenzen</i>	14
2.2	<i>Sequenzen der Länge $N = 20$</i>	15
2.3	<i>Grundzustandsenergien der Sequenzen der Länge $N = 20$.</i>	19
2.4	<i>Minimalenergien der Fibonacci-Sequenzen.</i>	20
3.1	<i>Anzahl der Kontakte in ikosaedrischen und nicht-ikosaedrischen Konformationen für alle Cluster mit $N \leq 147$ und nicht-ikosaedrischem Grundzustand.</i>	48
3.2	<i>Klassifikation von Konformationen anhand der Menge vollständiger und unvollständiger ikosaedrischer Zellen, n_{ic}.</i>	57
3.3	<i>Minimalenergien aller untersuchten Polymere. Ein * indiziert, dass sich die Konformation vom Grundzustand des Lennard-Jones-Clusters unterscheidet.</i>	60
3.4	<i>Fortsetzung von Tab. 3.3.</i>	61
3.5	<i>Symmetriegruppen der Konformationen aus Abb. 3.22.</i>	66
3.6	<i>Längen der Bindungstypen aus Abb. 3.29.</i>	72
4.1	<i>Laufzeiten verschiedener Einzelläufe zur Bestimmung multikanonischer Gewichte.</i>	110

Kapitel 1

Einleitung

Polymere existieren in zahlreichen Formen und spielen auf Grund ihrer mannigfaltigen Eigenschaften eine wichtige Rolle in Wissenschaft und Technik. Bei Polymeren handelt es sich um chemische Verbindungen aus sich wiederholenden Einheiten, sogenannten Monomeren. Sind diese identisch, dann spricht man von Homopolymeren. Gibt es verschiedene Typen, so werden sie Hetero- oder Copolymeren genannt. Polymere treten als einzelne Ketten auf, können sich aber auch verzweigen oder im Fall eines Ringpolymers geschlossen sein. Sie werden häufig bei der Herstellung von Kunststoff verwendet, prominente Beispiele sind Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen, Polyester, Polystyrol (Styropor) oder Polyamide (z.B. Nylon). Weitere technische Anwendungsfelder sind Solarzellen, Akkumulatoren oder Brennstoffzellen, wo die elektrischen Eigenschaften bestimmter Polymere genutzt werden. In der Biotechnologie wird versucht, vielfachverzweigte, kugelförmige Polymere, sogenannte Dendrimere, als molekulare Kapseln zum Transport von Chemikalien einzusetzen.

Für lebenden Organismen übernehmen Biopolymere essentielle Funktionen. Informationen werden in der Desoxyribonukleinsäure (DNS) gespeichert und von der Ribonukleinsäure (RNA) transportiert bzw. zur Synthese von Proteinen genutzt. Proteine sind ihrerseits ebenfalls Biopolymere und erfüllen zahlreiche unterschiedliche Aufgaben. Sie sind hoch spezialisiert und durch ihre charakteristische dreidimensionale Struktur auf die jeweilige Funktion zugeschnitten. Die Gestalt der Proteine wird jedoch nicht durch äußere Objekte erzeugt – der Prozess der Strukturbildung, die Proteinfaltung, wird durch sogenannte Chaperone lediglich unterstützt, jedoch nicht verursacht, – sondern ist das Resultat des komplexen Zusammenspiels der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilen des Proteins und der Interaktion mit der Umgebung. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Aminosäuresequenz, die sogenannte Primärstruktur. Durch sie ist festgelegt, an welchen Stellen das Protein besonders flexibel ist oder wo sich Sekundärstrukturen wie α -Helices oder β -Faltblätter bilden. Außerdem folgt aus der Sequenz in welcher Häufigkeit polare und hydrophobe Aminosäuren auftreten und welche Bereiche des Proteins deswegen stärker oder schwächer mit der Umgebung wechselwirken. Im Zuge der Ausbildung von tertiärer Struktur werden polare oder hydrophile Regionen der Umgebung exponiert, während sich im Zentrum der Struktur ein hydrophober Kern ausbildet.

Auf diese Weise entstehen aus nur 20 verschiedenen Aminosäuren alle Proteine des Organismus.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird mit Hilfe von Monte-Carlo-Computersimulationen ein minimalistisches Proteinmodell betrachtet, das diesen Effekt nachbildet. Ausführlich wird der von effektiver hydrophober Interaktion getriebene Faltungsprozess diskutiert und die Beschaffenheit des Zustandsraumes bei tiefen Energien untersucht. Es wird dabei der Frage nachgegangen, ob das Modell geeignet ist, komplexes Faltungsverhalten zu erzeugen.

Die Individualität des Grundzustandes und dessen Abhängigkeit von der Sequenz der Aminosäuren sind Effekte, die naturgemäß bei Homopolymeren nicht beobachtet werden können. Diese bilden bei tiefen Temperaturen oft kristalline Strukturen und durchlaufen flüssig-fest Übergänge. Letztere sind allerdings seltener Gegenstand numerischer Untersuchungen gewesen, ganz im Gegensatz zum Kollaps-Übergang, der bei höheren Temperaturen stattfindet und mit dem sich in zahlreichen theoretischen und numerischen Studien befasst wurde und wird.

Im zweiten Teil wird daher das Tieftemperaturverhalten und die Kristallisation von flexiblen, elastischen Homopolymeren im Rahmen eines minimalistischen bead-spring-Modells mit kontinuierlichen Freiheitsgraden betrachtet. Besondere Beachtung wird den kristallartigen Strukturen gewidmet, die bei tiefen Temperaturen auftreten, und detailliert wird auf Übergänge zwischen diesen eingegangen. Effekte, die durch die endliche Ausdehnung der Systeme entstehen (finite-size-effects), werden diskutiert. Die betrachteten Polymere sind zwar zu klein, als dass aus ihrer Untersuchung neue Erkenntnisse über den Kollaps-Übergang zu gewinnen wären, doch wird überprüft werden, ob für das betrachtete Modell flüssig-fest- und Kollaps-Übergang auch im thermodynamischen Limes getrennt voneinander bestehen.

Die Computerwissenschaft ist noch jung und es liegt in der Natur der Sache, dass numerische Berechnungen und Simulationen erst durchgeführt werden, seit elektronische Rechenmaschinen verfügbar sind, d.h. seit einigen Dekaden. Im Laufe dieser Zeit sind Computer immer billiger geworden, während ihre Leistungsfähigkeit exponentiell zunahm. Gleichzeitig wurden numerische Algorithmen entwickelt und verbessert, so dass immer mehr Probleme erfolgreich mit Computersimulationen bearbeitet werden konnten. Heute ist die Computerphysik als dritter Teilbereich neben experimenteller und theoretischer Physik etabliert und unverzichtbar geworden. Mit Computern werden makroskopische Objekte wie Galaxien, Sterne, die Atmosphäre oder soziologische Systeme simuliert und mikroskopische Systeme wie Atom- und Molekülorbitale, Spinsysteme oder Elementarteilchen untersucht. Auch die computergestützte Erforschung der Dynamik von Makromolekülen blickt auf eine lange Tradition zurück.

Das Verhalten von Biomolekülen wird oft mit sogenannten Molekular-Dynamik-Verfahren (MD) durch numerische Lösung der Bewegungsgleichungen analysiert. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurden jedoch Monte-Carlo-Algorithmen (MC) verwendet, wodurch der gesamte Zustandsraum der Systeme untersucht werden konnte. Seit einigen Jahren sind mehrere sehr leistungsfähige Monte-Carlo-Methoden bekannt und weit verbreitet, doch sind diese eher allgemeine Konzepte als exakte Handlungsanweisungen. Die Effektivität einer

Simulation und somit die Güte der produzierten Daten, kann verbessert werden, wenn den Eigenheiten des zu untersuchenden Systems Rechnung getragen wird. Die hier verwendeten Methoden sind deswegen unter Berücksichtigung der aufgetretenen Probleme modifiziert und erweitert worden, wodurch ihre Leistungsfähigkeit verbessert werden konnte. Daher gehört zu dieser Arbeit ein umfangreiches Kapitel, in dem die angewendeten Methoden beschrieben werden. Dieses befindet sich am Schluss, da es zum Verständnis der einzelnen Maßnahmen hilfreich ist, die System zu kennen, auf welche die modifizierten Algorithmen angewendet werden sollen.

Kapitel 2

Faltungskanäle in einem minimalistischen Proteinmodell

2.1 Einführung

Eines der zentralen Anliegen der gegenwärtigen Forschung im Bereich der Lebenswissenschaften ist das Verständnis und die Modellierung der Prozesse, die an der Faltung von Proteinen beteiligt sind. Proteine sind als funktionale Makromoleküle für alle biologischen Abläufe von essentieller Bedeutung. Sie bilden die Struktur von Zellen und Geweben, detektieren Botenstoffe, katalysieren chemische Reaktionen, ermöglichen Transportprozesse oder regulieren Ionenkanäle, um das chemische Gleichgewicht im Inneren von Zellen zu erhalten. Diese und andere Funktionen können Proteine nur erfüllen, da sie in einer ihnen eigentümlichen dreidimensionalen Struktur vorkommen, dem natürlichen, gefalteten Zustand. In manchen Fällen existieren mehrere Zustände, zwischen denen das Protein wechseln kann und die jeweils eine eigene Funktion erfüllen. Wird ein Protein durch Änderung der Umgebungsbedingungen entfaltet, so vermag es den natürlichen Zustand wiederzufinden [1]. D.h. die Struktur der Proteine ist kein Ergebnis des Syntheseprozesses, sondern wird thermodynamisch begünstigt und der gefaltete ist Zustand das globale Minimum der freien Energie. Allerdings sind Proteine lange kettenförmige Moleküle und es ist keineswegs selbstverständliche, dass es für derartige Objekte nur einen einzigen stabilen oder einige wenige dominante Zustände gibt. Vielmehr sind im Laufe der biologischen Evolution Aminosäuresequenzen gefunden worden, die diese Eigenschaft besitzen. Während viele gefaltete Strukturen durch Röntgenspektroskopie und NMR detailliert erforscht sind, lässt sich der Faltungsvorgang nur schlecht im Experiment beobachten. Computersimulationen sind daher in den letzten Jahrzehnten auch auf diesem Feld zu einem unentbehrlichen Instrument geworden. Es ergeben sich allerdings zahlreiche Probleme. So bestehen Proteine mittlerer Größe aus einigen hundert Aminosäuren und somit aus mehreren tausend Atomen, zu denen noch ähnlich viele Atome des umgebenden Lösungsmittels, im einfachsten Fall handelt es sich dabei um Wasser, hinzu kommen.

Molekular-Dynamik-Algorithmen, in denen bereits klassische Näherungen Verwendung finden, vermögen derartige Systeme nur über einen Zeitraum von wenigen Nanosekunden zu simulieren, während die Dauer des Faltungsvorgangs im Bereich von Millisekunden bis Sekunden liegt. Monte-Carlo-Simulationen sind für diese all-atom-Systeme ebenfalls nur schwer zu bewerkstelligen, da durch die willkürlichen Änderungen der Konformation sehr häufig zwei Atome zu nahe beieinander sind, weswegen sehr viel Updates abgelehnt werden. Dies zu vermeiden hieße, sich nur auf sehr kleine Änderungen zu beschränken, wodurch die Simulation ebenfalls ineffektiv wird, da der Zustandsraum nur langsam durchgemessen werden kann.

Um dennoch auf Monte Carlo Simulationen zurückgreifen zu können, werden die zu untersuchenden System weiter vereinfacht. Es wird auf die explizite Modellierung des Lösungsmittels verzichtet und die intramolekularen Wechselwirkungen werden modifiziert, um Effekte zu erzeugen, die dem Wirken des Lösungsmittels ähneln. Konkret wirken dann attraktive Kräfte zwischen hydrophoben Aminosäuren, wodurch diese dazu tendieren sich im Inneren des Moleküls zu sammeln – ein Verhalten das eigentlich durch die Anziehung zwischen hydrophilen Aminosäuren und Wassermolekülen, sowie zwischen Wassermolekülen untereinander hervorgerufen wird. Mit dieser Näherung ist es möglich das Verhalten von Peptide mit ca. 20 Aminosäuren zu untersuchen und gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erzielen [2, 3].

Noch einfachere Modelle berücksichtigen nicht mehr alle Atome oder Freiheitsgrade des Proteins, sondern behandeln ganze Atomgruppen als starre Objekte oder als punktförmige Residuen mit effektiven Wechselwirkungen. Die radikalste Variante, die gleichzeitig weit verbreitet ist und zahlreiche Anwendungen gefunden hat, ist sicherlich das HP-Gitter-Modell [4]. Das Molekül wird durch einen sich nicht überschneidenden Pfad auf einem meist kubischen Gitter repräsentiert und zwei Typen von Residuen, die sich auf den Gitterpunkten befinden, stehen für hydrophobe (H) und hydrophile (P) Bereiche des Proteins. Befinden sich zwei hydrophobe Monomere auf benachbarten Gitterplätzen, erzeugen sie einen negativen Energiebeitrag. Die Formation von Sekundärstrukturen kann mit diesem Modell selbstverständlich nicht beobachtet werden, da diese hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Atomen des Backbones erzeugt und stabilisiert werden, die in dem HP-Modell keine Entsprechung haben. Das Augenmerk liegt auf der Interaktion mit Wasser, die zur Bildung der Tertiärstruktur führt.

Der Schritt vom Gitter zu kontinuierlichen Koordinaten führt zum hier betrachteten AB-Modell, das derselben Philosophie folgt und auf hydrophober Wechselwirkung beruht. Hinzugekommen ist lediglich die Biegeenergie, welche die eingeschränkte Flexibilität des Proteins modellieren soll.

Das HP-Modell auf dem einfach-kubischen Gitter erlaubt für kurze Ketten mit bis zu 20 Monomeren die exakte Behandlung durch Enumeration aller möglichen Konformationen [5]. Mit Hilfe moderner chain-growth Algorithmen [6, 7] kann das komplette thermodynamische Verhalten von HP-Polymeren der Länge 100 mit großer Genauigkeit simuliert werden [8]. Ist man nur am Hochtemperaturverhalten interessiert, so sind für Homopolymere sogar Ketten mit mehreren 10000 Monomeren nicht zu lang [9]. Die kontinuierlichen Freiheits-

grade des AB-Modells erhöhen die Komplexität beträchtlich und da das Hauptinteresse dem Faltungsverhalten also der Thermodynamik sehr tiefer Temperaturen gilt, werden hier, um höchste Genauigkeit zu erzielen, hauptsächlich relativ kurze AB-Polymere betrachtet. Ausgehend von einer früheren Untersuchung von Bachmann, Arkin und Janke [10], in welcher sechs Sequenzen der Länge 20 (d.h. 20 Monomere) und die Fibonacci-Sequenzen [11] der Länge 13, 21, 34 und 55 betrachtet wurden, werden für diese und weitere Sequenzen die thermodynamischen Eigenschaften reproduziert und mit Hilfe eines auf Winkeln basierenden Overlappparameters [10] das Verhalten bei tiefen Temperaturen und die Struktur des Zustandsraumes im Bereich sehr niedriger Energie untersucht.

Nachdem zunächst das Modell zu definieren ist, werden die verwendeten Sequenzen gegeben und der Overlappparameter eingeführt. Es folgt eine Diskussion der Grundzustandskonformationen, gefolgt von Betrachtungen über das allgemeine thermodynamische Verhalten. Anschließend wird das Faltungsverhalten untersucht und zuletzt werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.

2.2 Modell, Sequenzen, Overlappparameter und Simulationsmethode

2.3 Definitionen und Nomenklatur

Die Koordinaten der einzelnen Monomere werden mit \mathbf{r}_i , $1 \leq i \leq N$ bezeichnet. Der Index ist für Polymere durch die Position vorgegeben, Polymerbindungen werden durch Vektoren \mathbf{b}_i beschrieben:

$$\mathbf{b}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i, \quad 1 \leq i \leq N - 1. \quad (2.1)$$

Es sei angemerkt, dass die Bindungen \mathbf{b}_i allein den Zustand des Polymers hinreichend beschreiben, da in Ermanglung weiterer Objekte (andere Polymere, Oberflächen, externe Felder, etc.) die absolute Position keine Rolle spielt, d.h. der Raum homogen ist.

Der Bindungswinkel Θ_i ist definiert als der Winkel zwischen zwei aufeinander folgenden Bindungen:

$$\Theta_i = \arccos \left(\frac{\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_{i+1}}{|\mathbf{b}_i| |\mathbf{b}_{i+1}|} \right), \quad 1 \leq i \leq N - 2. \quad (2.2)$$

Auf eine etwas kompliziertere Art und Weise erhält man die Torsionswinkel Φ_i (Fig .2.1). Man projiziert die Bindungen \mathbf{b}_i und \mathbf{b}_{i+2} auf eine Ebene senkrecht zu \mathbf{b}_{i+1} und findet Φ_i in dem Winkel zwischen den Projektionen. Es ist

$$\Phi_i = \pm \arccos(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_{i+2}) \quad \text{mit} \quad 1 \leq i \leq N - 3, \quad (2.3)$$

wobei

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{b}'_i}{|\mathbf{b}'_i|} \quad \text{und} \quad \mathbf{a}_{i+2} = \frac{\mathbf{b}'_{i+2}}{|\mathbf{b}'_{i+2}|}, \quad (2.4)$$

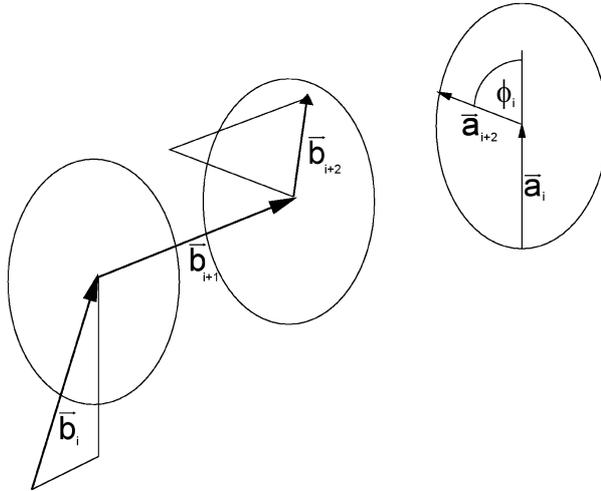


Abbildung 2.1: Zur Definition und Bestimmung der Torsionswinkel.

mit \mathbf{b}'_i und \mathbf{b}'_{i+2} als den Projektionen der Bindungen \mathbf{b}_i und \mathbf{b}_{i+2} auf eine zu \mathbf{b}_{i+1} senkrecht Ebene:

$$\mathbf{b}'_i = \mathbf{b}_i - \left(\mathbf{b}_i \cdot \frac{\mathbf{b}_{i+1}}{|\mathbf{b}_{i+1}|} \right) \frac{\mathbf{b}_{i+1}}{|\mathbf{b}_{i+1}|}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{b}'_{i+2} = \mathbf{b}_{i+2} - \left(\mathbf{b}_{i+2} \cdot \frac{\mathbf{b}_{i+1}}{|\mathbf{b}_{i+1}|} \right) \frac{\mathbf{b}_{i+1}}{|\mathbf{b}_{i+1}|}. \quad (2.6)$$

Das Vorzeichen von Φ_i in (2.3) kann z.B. bestimmt werden, indem man den Ausdruck

$$\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{b}_{i+1} \times \mathbf{a}_{i+2})$$

berechnet und dessen Vorzeichen übernimmt.

Bindungswinkel und Torsionswinkel definieren nun die Orientierung einer Bindung relativ zu den vorangegangenen. Zusammen mit den Bindungslängen bestimmen sie also den Zustand des Polymers vollständig. Für feste Bindungslängen sind sogar die Winkel allein ausreichend. Im Gegensatz zu den Bindungsvektoren \mathbf{b}_i kann aus diesen Information die absolute Orientierung der Kette im Raum nicht mehr bestimmt werden. Diese ist aber wie die absolute Position für den Zustand des Polymers unwichtig, denn der Raum ist isotrop.

2.3.1 Das AB Modell

Dieses Modell wurde von Stillinger et al. [12] eingeführt und ursprünglich in 2 Dimensionen untersucht. Es existieren zwei Arten von Monomeren hydrophobe (A) und hydrophile (B), welche Sequenzen σ bilden, mit $\sigma_i \in \{A, B\}$ und $1 \leq i \leq N$. Die zwischen den Monomeren bestehende Lennard-Jones-Wechselwirkung bewirkt für mittlere und große Abstände zwischen Paaren gleichartiger Monomere Attraktion, wohingegen sich Monomere unterschiedlichen Typs abstoßen. Außerdem verhindert das Potential durch Abstoßung bei

Bez.	Sequenz	# A
F13	AB ₂ AB ₂ ABAB ₂ AB	5
F21	BABAB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ AB	8
F34	AB ₂ AB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ AB	13
F55	BABAB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ ABAB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ ABAB ₂ AB ₂ ABAB ₂ AB	21

Tabelle 2.1: *Fibonacci-Sequenzen* $i = 7, \dots, 10$.

kleinen Abständen, dass sich zwei Monomere überlappen. Obwohl sie im Modell nur punktförmig auftreten, symbolisieren sie doch Aminosäuren oder ganze Sekundärstrukturen, die viele Atome beinhalten und räumlich ausgedehnt sind. Die Attraktion zwischen zwei Monomeren des Typs A ist größer als zwischen Monomeren des Typs B. Dadurch wird die Tendenz der hydrophober Elemente, sich im Kern zu sammeln und von hydrophilen Teilen des Makromoleküls gegen das Lösungsmittel abgeschirmt zu werden, modelliert. Die einzelnen Bindungen können beliebige Orientierungen im Raum einnehmen, besitzen aber konstante Länge $|\mathbf{b}_i| = 1$. Der zweite Energieterm ist die Biegeenergie und kann als ferromagnetische Kopplung zwischen den Bindungen verstanden werden. Deswegen entspräche ein Polymer ohne Lennard-Jones Wechselwirkungen, das also nur durch die Biegeenergie bestimmt ist, dem eindimensionalen Heisenberg Spin-Modell. Der Grundzustand wäre dann die gestreckte Kette mit parallelen Bindungen.

Die Gesamtenergie des Polymers ist:

$$E = E_{\text{bb}} + E_{\text{LJ}}, \quad (2.7)$$

$$E_{\text{bb}} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{N-2} (1 - \cos \Theta_k), \quad (2.8)$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{k=1}^{N-2} (1 - \mathbf{b}_k \mathbf{b}_{k+1}), \quad (2.9)$$

$$E_{\text{LJ}} = 4 \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N \left(\frac{1}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_I(\sigma_i, \sigma_j)}{r_{ij}^6} \right), \quad (2.10)$$

$$C_I(\sigma_i, \sigma_j) = \begin{cases} +1 & : \sigma_i, \sigma_j = \text{A} \\ +0.5 & : \sigma_i, \sigma_j = \text{B} \\ -0.5 & : \sigma_i \neq \sigma_j \end{cases} \quad (2.11)$$

2.3.2 Sequenzen

Die Fibonacci-Sequenzen [11] wurden bereits bei den Untersuchungen von Stillingner und Head-Gordon [12, 13] in zwei Dimensionen verwendet. Es handelt sich um eine Folge von Sequenzen f_i , wobei gilt $f_1 = \text{A}$ und $f_2 = \text{B}$. Für jede folgende Sequenz ist $f_i = f_{i-2} \oplus f_{i-1}$, dabei bedeutet \oplus einfaches Aneinanderhängen (Tab. 2.1). Man erhält dieselben Sequenzen aber auch, wenn man

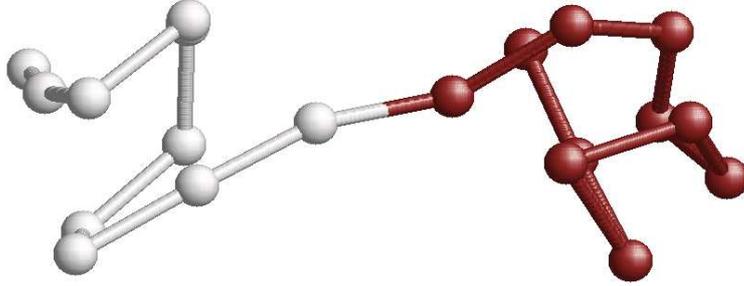


Abbildung 2.2: Grundzustand eines Polymers mit zwei homogenen Sequenzabschnitten.

Bezeichnung	Sequenz	# A
20.1	$BA_6BA_4BA_2BA_2B_2$	14
20.2	$BA_2BA_4BABA_2BA_5B$	14
20.3	$A_4B_2A_4BA_2BA_3B_2A$	14
20.4	$A_4BA_2BABA_2B_2A_3BA_2$	14
20.5	$BA_2B_2A_3B_3ABABA_2BAB$	10
20.6	$A_3B_2AB_2ABAB_2ABABABA$	10
20.7	$AB_2AB_2A_3BA_2BAB_2ABAB$	10
20.8	$AB_6AB_4AB_2AB_2A_2$	6

Tabelle 2.2: Untersuchte Sequenzen der Länge $N = 20$.

$f_1 = A$ vorgibt und alle f_i mit ($i > 1$) erzeugt, indem man in f_{i-1} jedes A durch B und jedes B durch AB ersetzt.

Man kann leicht zeigen, dass in derartigen Sequenzen A-Monomere nur einzeln und B-Monomere höchstens paarweise auftreten, wodurch längere Sequenzabschnitte mit nur einem Monomertyp vermieden werden. Dies ist von Vorteil, da derartige Bereiche des Polymers dazu tendieren, sich bedingt durch die abstoßende Interaktion zwischen heterogenen Monomerpaaren in der 3-dimensionalen Struktur zu separieren (Abb. 2.2). Ein hydrophober Kern umgeben von einer hydrophilen Hülle kann dann nicht erzeugt werden.

Die Anzahl der Monomere in der Sequenz f_i ist gleich der i ten Fibonacci-Zahl, die Anzahl der A-Monomere entspricht der $i - 2$ ten und die Anzahl der B-Monomere der $i - 1$ ten Fibonacci-Zahl. Folglich strebt die Hydrophobizität, d.h. der Anteil hydrophober A-Monomere, in dieser Folge von Sequenzen gegen $1 - g$, wobei g den goldenen Schnitt bezeichnet ($g \approx 0.618$).

Die ersten sechs der in Tab. 2.2 gelisteten Sequenzen entstammen einer Untersuchung von Irbäck et al [14], wo diese Sequenzen mit einem verwandten Modell untersucht wurden. Sequenz 20.7 ist eine weitere zufällige Sequenz mit paritären Monomeranteilen und Sequenz 20.8 ist die invertierte Sequenz 20.1.

2.3.3 Gyrationradius

Der Gyrationradius r_{Gyr} ist ein relativ leicht zu berechnender Parameter, der Information über die Gestalt eines Vielteilchensystems liefert. Er ist definiert als die Quadratwurzel des mittleren quadratischen Abstandes der einzelnen Teilchen zum Schwerpunkt \mathbf{r}_{SP} . Bei der Bestimmung des Schwerpunktes wird hier allen Monomeren die gleiche Einheitsmasse zugeordnet.

$$\mathbf{r}_{SP} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i, \quad (2.12)$$

$$r_{gyr} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_{SP} - \mathbf{r}_i)^2}. \quad (2.13)$$

2.3.4 Overlappparameter

Um das Faltungsverhalten der Polymere zu untersuchen, wird der Overlappparameter [8] auf Basis von [16] verwendet, welcher anzeigt, wie stark sich zwei verschiedene Konfigurationen eines Heteropolymers ähneln. Zur Berechnung werden ausschließlich Torsions- und Bindungswinkel verwendet, da diese relativ leicht mit Hilfe der Orts- und Bindungsvektoren bestimmt werden können. Der Overlappparameter $\tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$ ist:

$$\tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = \frac{k_t + k_b - d(\mathbf{X}, \mathbf{X}')}{k_t + k_b}, \quad (2.14)$$

$$d(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = \frac{1}{\pi} \left[\sum_{i=1}^{k_t} d_t(\Phi_i, \Phi'_i) + \sum_{i=1}^{k_b} d_b(\Theta_i, \Theta'_i) \right], \quad (2.15)$$

$$d_t(\Phi_i, \Phi'_i) = \min(|\Phi_i - \Phi'_i|, 2\pi - |\Phi_i - \Phi'_i|), \quad (2.16)$$

$$d_b(\Theta_i, \Theta'_i) = |\Theta_i - \Theta'_i|. \quad (2.17)$$

k_b und k_t bezeichnen die Anzahl der Bindungs- respektive Torsionswinkel, also ist $k_b = N - 2$ und $k_t = N - 3$. Nach der Definition folgt $\tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') \in (0, 1]$, allerdings verlangt der Fall $\tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') \approx 0$ das nur Bindungswinkel $\Theta \approx 0$ und $\Theta' \approx \pi$ (oder umgekehrt) auftreten. Aus Simulationen geht hervor, dass gemeinhin $\tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') > 0.2$. Es gibt immer eine von der Referenzkonformation abhängende untere Schranke Q_{\min} , die nicht unterschritten werden kann. Für die Konformation \mathbf{X}_{\min} mit minimalem Overlap zu \mathbf{X}_{ref} findet man:

$$\Phi_k^{\min} = \begin{cases} \Phi_k^{\text{ref}} - \pi & : \Phi_k^{\text{ref}} > 0 \\ \Phi_k^{\text{ref}} + \pi & : \Phi_k^{\text{ref}} < 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

und

$$\Theta_k^{\min} = \begin{cases} 0 & : \Theta_k^{\text{ref}} > \frac{\pi}{2} \\ \pi & : \Theta_k^{\text{ref}} < \frac{\pi}{2} \end{cases}, \quad (2.19)$$

Es ist

$$\tilde{Q}_{\min} = \tilde{Q}(\mathbf{X}_{\min}, \mathbf{X}_{\text{ref}}) = \frac{N - 2 - \sum_{k=1}^{N-1} \max(\Theta_k^{\text{ref}}, \pi - \Theta_k^{\text{ref}})}{2N - 5}. \quad (2.20)$$

Bei der obigen Definition des Overlaps wird zwischen einer Konfiguration \mathbf{X}' und ihrem Spiegelbild \mathbf{X}'_S unterschieden. D.h. im Allgemeinen ist $\tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') \neq \tilde{Q}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'_S)$. Allerdings hat das System keine Händigkeit, d.h. bei der Simulation einzelner Polymere sind eine Konfiguration und ihr Spiegelbild thermodynamisch betrachtet identisch. Um gespiegelte Konfigurationen auch in Bezug auf den Ordnungsparameter als identisch zu behandeln, verwendet man den spiegelsymmetrischen Overlap:

$$Q(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = \frac{k_t + k_b - d_S(\mathbf{X}, \mathbf{X}')}{k_t + k_b}, \quad (2.21)$$

$$d_S(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = \frac{1}{\pi} \left\{ \max \left[\sum_{i=1}^{k_t} d_t^+(\Phi_i, \Phi'_i), \sum_{i=1}^{k_t} d_t^-(\Phi_i, \Phi'_i) \right] + \sum_{i=1}^{k_b} d_b(\Theta_i, \Theta'_i) \right\}, \quad (2.22)$$

$$d_t^+(\Phi_i, \Phi'_i) = \min(|\Phi_i - \Phi'_i|, 2\pi - |\Phi_i - \Phi'_i|), \quad (2.23)$$

$$d_t^-(\Phi_i, \Phi'_i) = \min(|\Phi_i + \Phi'_i|, 2\pi - |\Phi_i + \Phi'_i|), \quad (2.24)$$

$$d_b(\Theta_i, \Theta'_i) = |\Theta_i - \Theta'_i|. \quad (2.25)$$

Hierbei wird zwischen der Konfiguration \mathbf{X}' und ihrem Spiegelbild \mathbf{X}'_S (mit Torsionswinkeln $-\Phi'$) verglichen und der größere Overlap gewählt.

2.3.5 Simulationsmethode

Alle hier dargelegten Simulationsergebnisse entstammen multikanonischen Simulationen (Kap. 4.4), wobei der Produktionslauf aus $10^9 N$ bis $10^{10} N$ Updates bestand. Die Gewichte wurden zuvor durch fehlergewichtete Akkumulation (Kap. 4.4.4) oder verzögerte Gewichtsmodifikation (Kap. 4.4.6 und Kap. 4.4.7) bestimmt. Für ausgewählte Sequenzen wurden die Ergebnisse sowohl mit Resultaten aus Parallel-Tempering (Kap. 4.3.3) Simulationen als auch mit kombinierten Daten kanonischer Metropolis-Simulationen (Kap. 4.3.1) verglichen, um die Resultate durch Redundanz abzusichern.

2.4 Ergebnisse der Simulationen

2.4.1 Globale Energieminima (GEM)

Für die Fibonacci-Sequenzen entsprechen die Konfigurationen minimaler Energie dem erwarteten Bild. Die hydrophoben A-Monomere befinden sich im Zentrum und sind von den hydrophilen B-Monomeren umgeben, die sich wiederum auf der Oberfläche des Kerns nahe aneinander positionieren (Abb. 2.3). Lediglich bei F55 gibt es eine Abweichungen, ein A-Monomer befindet sich in der Peripherie, was durch die besondere Struktur der Fibonacci-Sequenzen zu erklären ist. Da jedem hydrophoben A-Monomer zwei B-Monomeren benachbart sind, kann kein beliebig großer nur aus A-Monomeren bestehender sphärischer Kern gebildet werden. Ab einer bestimmten Ausdehnung übersteigt die Distanz

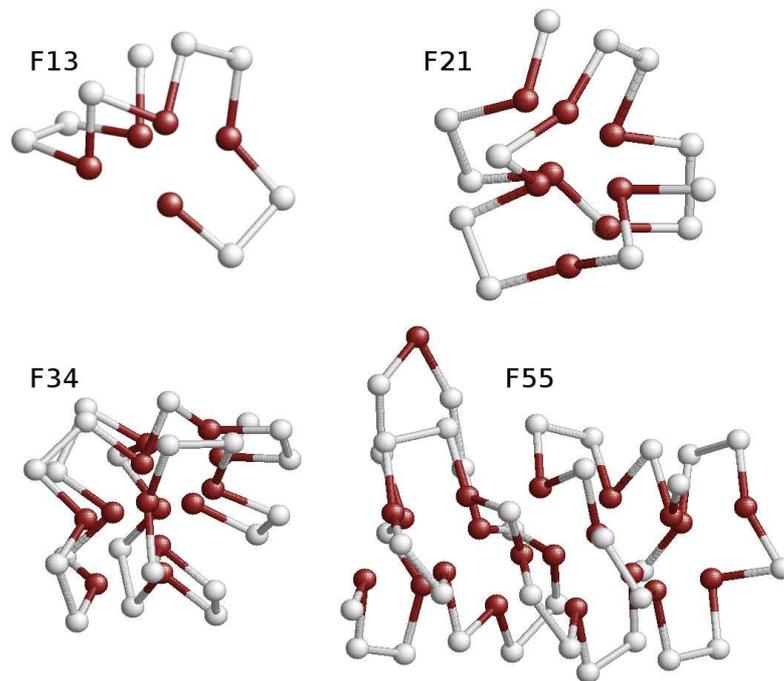


Abbildung 2.3: Konfigurationen minimaler Energie der Sequenzen F13, F21, F34 und F55.

vom Zentrum des Kerns zur hydrophilen Hülle eine Bindungslänge, d.h. dann befänden sich ein oder mehrere hydrophile B-Monomere im Kern und kämen in Kontakt mit zahlreichen A-Monomeren, was energetisch ungünstig ist. Es wird also mit zunehmender Länge schwieriger, einen einzelnen Kern zu bilden. Die Gestalt des Kerns und damit des Polymers wird exzentrisch und hat für F34 eine abgeflachte und bei F55 eine längliche Form. Es kann davon ausgegangen werden, dass für längere Ketten globale Energieminima mit mehreren hydrophoben Domänen existieren. Für F55 ist dies noch nicht der Fall, die in Abb. 2.3 präsentierte Struktur stellt nicht den Grundzustand dar, in anderen Arbeiten [17, 18] wurden Konformation mit tieferen Energien gefunden, die alle hydrophoben Monomere in einem einzigen Kern versammeln.

Die Grundzustände der Sequenzen 20.1-4, die alle jeweils 14 A-Monomere und 6 B-Monomere beinhalten, sind gleichermassen durch einen dominanten hydrophoben Kern bestimmt (Fig 2.4). Die wenigen B-Monomere befinden sich nahe am Kern, wenn sie zu Sequenzabschnitten gehören die beidseitig durch A-Monomere begrenzt sind. Befinden Sie sich hingegen am einem Ende der Kette (Sequenzen 20.1 und 20.2), so wirkt allein die Abstoßung des Kerns und das Kettenende zeigt dann vom Kern weg und ermöglicht so maximale Distanz.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Sequenzen 20.5-7 mit geringerer Hydrophobizität. Der Kern ist natürlich etwas kleiner, dafür befinden sich mehr B-Monomere an der Oberfläche und die Hülle ist ausgedehnter. B-Monomere an den Enden werden nun von anderen B-Monomeren angezogen und befinden

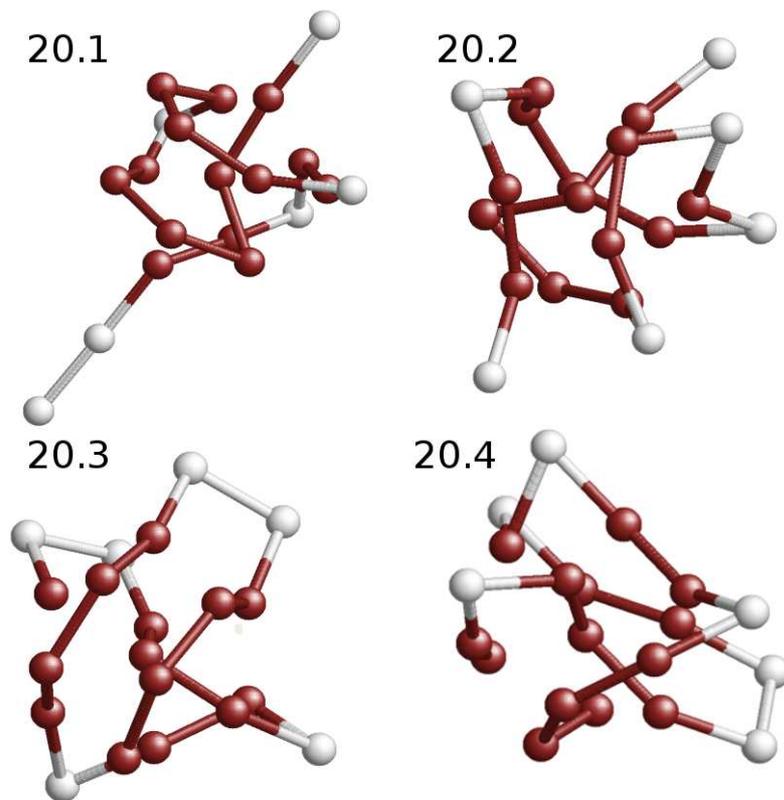


Abbildung 2.4: Grundzustände der Sequenzen 20.1-4.

Sequenz	E_{\min}
A_{20}	-56.9019
20.1	-33.8422
20.2	-33.9434
20.3	-33.608
20.4	-34.524
20.5	-19.6603
20.6	-19.3438
20.7	-18.8585
20.8	-11.3985
B_{20}	-13.603

Tabelle 2.3: Grundzustandsenergien der Sequenzen der Länge $N = 20$.

Sequenz	E_{\min}
F13	-4.9696
F21	-12.3256
F34	-25.331
F55	-42.9392

Tabelle 2.4: *Minimalenergien der Fibonacci-Sequenzen.*

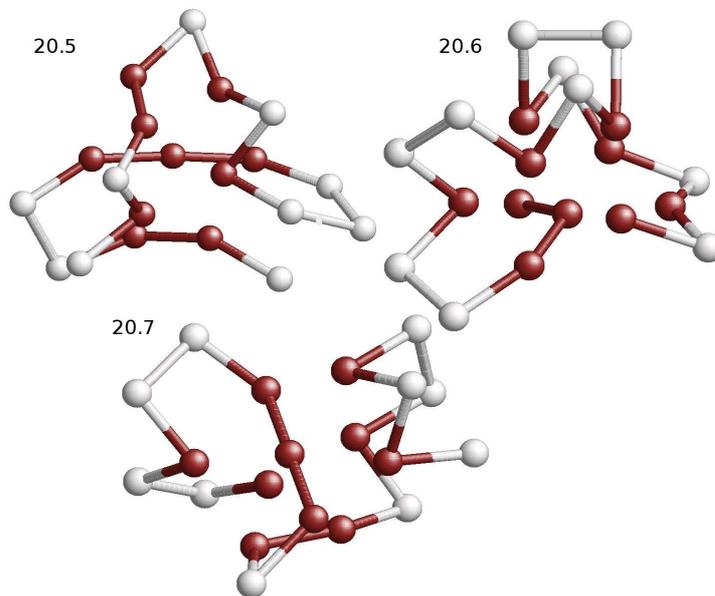


Abbildung 2.5: *Grundzustände der Sequenzen 20.5-7.*

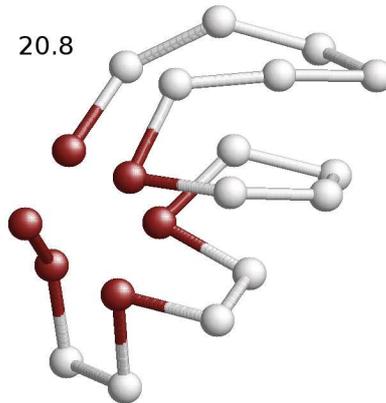


Abbildung 2.6: Grundzustand der Sequenz 20.8.

sich daher näher am Kern.

Für die Sequenz 20.8 wird das Bild von hydrophobem Kern und hydrophiler Hülle nicht mehr erfüllt. Zwar bilden die vorhandenen A-Monomere einen hydrophoben Bereich, da aber längere Abschnitte des Polymers nur aus B-Monomeren bestehen, können sich diese ihrerseits zusammenballen (Abb. 2.6) und sind so weniger stark der Umgebung exponiert.

2.4.2 Allgemeine Thermodynamik

Neben dem spezifischen Faltungsverhalten der einzelnen Heteropolymere liegt das Interesse natürlich auch auf dem thermodynamischen Verhalten und strukturellen Übergängen. Bei diesen handelt es sich allerdings nicht um Phasenübergänge im physikalischen Sinn, da die untersuchten Systeme sehr klein sind und finite-size Effekte dementsprechend dominant. Stattdessen finden sich mehr oder weniger scharf begrenzte Temperaturbereiche, in welchen bestimmte Klassen von Konformationen vorherrschen. Die Veränderungen thermodynamischer Größen sind in diesen Bereichen lediglich gering, wohingegen sie in Übergangsbereichen größer ausfallen. Daher können diese aktiven Übergangsbereiche durch Extrema in den Temperaturableitungen der dieser Größen identifiziert werden. Hier betrachtet wird aus diesem Grund die Ableitung der mittleren Energie, d.h. die Wärmekapazität

$$C(T) = \frac{d\langle E \rangle_T}{dT}, \quad (2.26)$$

die Gyrationradien r_{gyr} und die Ableitung der Gyrationradien von hydrophoben $\frac{dr_{\text{gyr}}^A}{dT}$ und hydrophilen $\frac{dr_{\text{gyr}}^B}{dT}$ Monomeren. Bei der Berechnung letzterer wird der Schwerpunkt des gesamten Heteropolymers benutzt und nicht der jeweilige gemeinsame Schwerpunkt aller A- bzw. B-Monomere.

Bei der Betrachtung der Gyrationradien der Polymere der Länge 20 (Abb. 2.7), stellt sich heraus, dass alle Kurven mit steigender Temperatur gegen ähnliche Werte streben. Dies ist ganz selbstverständlich, da bei $T = \infty$ die Energie keine Rolle mehr spielt und die Polymere nicht mehr von der Monomerse-

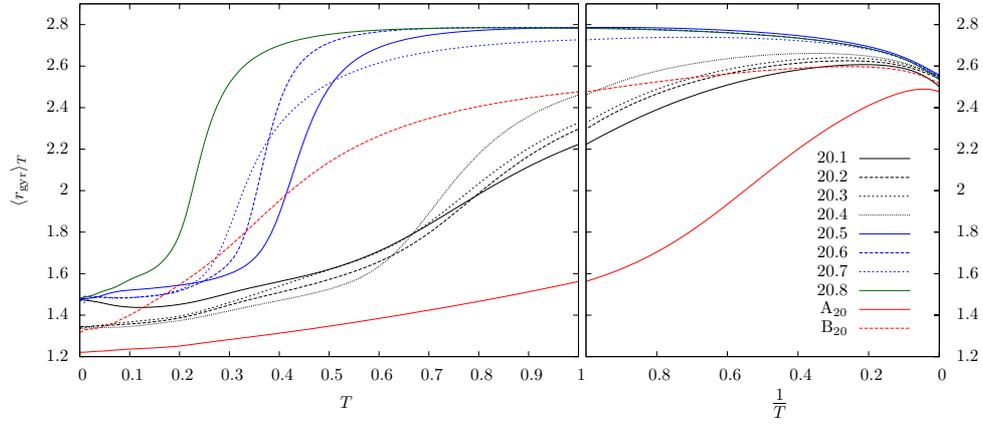


Abbildung 2.7: Gyrationenradien der Polymere der Länge $N = 20$.

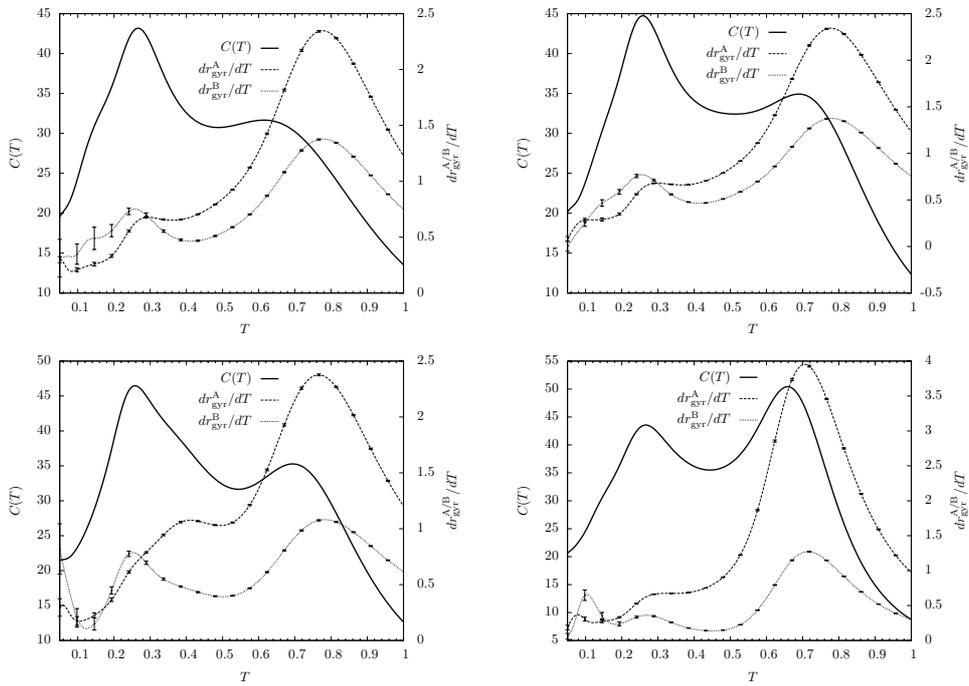


Abbildung 2.8: Wärmekapazität und Temperaturableitung der partiellen Gyrationenradien der Sequenzen 20.1-4.

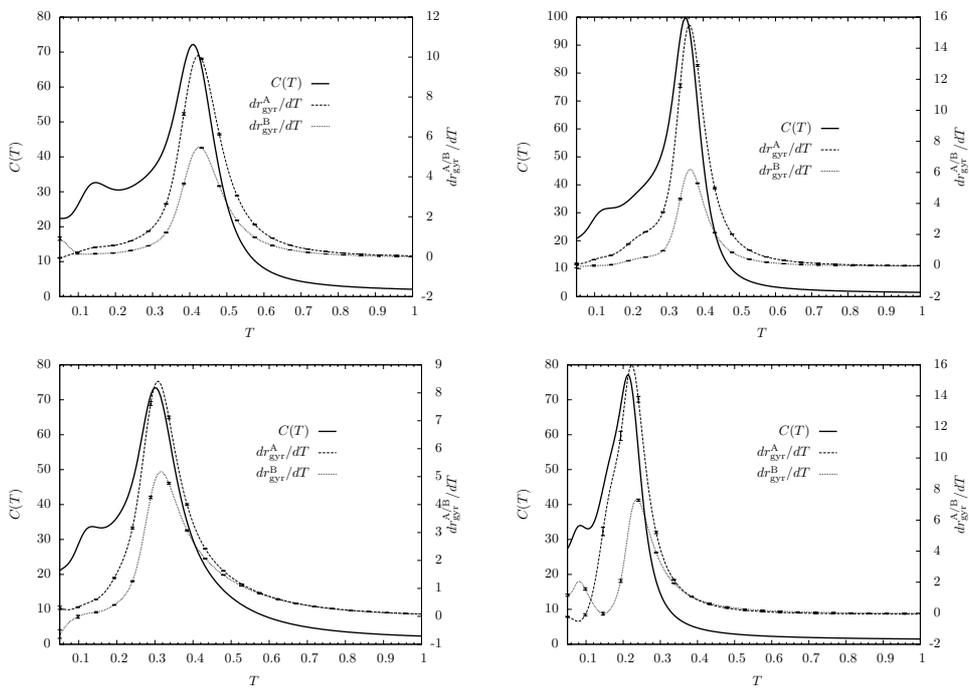


Abbildung 2.9: Wärmekapazität und Temperaturableitung der partiellen Gyrationradien der Sequenzen 20.5-8.

quenz beeinflusst werden. Kanonische Simulationen bei unendlicher Temperatur (simple sampling) zeigen, dass für Polymere mit 20 Residuen $\langle r_{\text{gyr}} \rangle_{T=\infty} \approx 2.55$. Die Abweichungen in Abb. 2.7 bei $1/T = 0$ sind systematische Fehler, die bei sehr hoher Temperatur entstehen, weil in multikanonischen Simulationen eine obligatorische obere Energieschranke den Zustandsraum begrenzt. Mit sinkender Temperatur steigt der Gyrationradius in fast allen Fällen zunächst leicht an, was daraufhinweist, dass zunächst der Biegeenergieterm das bestimmende Moment ist und gestreckte Konformationen begünstigt. Lediglich im Fall des A-Homopolymer, das nur aus stark attraktiven A-Monomeren besteht, nimmt der Gyrationradius im gesamten Temperaturbereich mit der Temperatur ab. Für alle anderen Sequenzen findet man ein Maximum des Gyrationradius, unterhalb dessen die Lennard-Jones Anziehung an Bedeutung gewinnt und immer dichtere Konformationen erzeugt.

Für alle Sequenzen lässt sich ein Temperaturintervall ausmachen, in dem der Gyrationradius besonders stark mit der Temperatur abfällt. Dieser Übergang hat Ähnlichkeit mit dem Θ -Kollaps von Polymeren im thermodynamischen Limes. Der Einfluss der Hydrophobizität auf diesen Übergang wird evident, wenn man sich ins Gedächtnis ruft, dass die Sequenzen 20.1-4 14 hydrophobe A-Monomere besitzen, die Sequenzen 20.5-7 hingegen 10 und Sequenz 20.8 nur 6. Die Gyrationradien zeigen, dass erstere bereits bei hohen Temperaturen $T_K \approx 0.75$ dem stark attraktiven Einfluss der A-Monomere unterliegen, während für die Sequenzen 20.5-8 und das B-Homopolymer der Gyrationradius dort einen konstant hohen Wert hat. Weniger hydrophobe Monomere bewirken offensichtlich eine Tendenz zu tieferen Übergangstemperaturen. Sind wie bei den Sequenzen 20.5-7 die Anteile an A- und B-Monomeren ausgeglichen, dann ist die Übergangstemperatur $T_K \approx 0.35$ und für die Sequenz 20.8 mit nur 6 A-Monomeren wird $T_K \approx 0.2$. Dieses Verhalten ist leicht zu verstehen. Da sich Paare von A-Monomere am stärksten anziehen, kollabiert das Heteropolymer bereits bei hohen Temperaturen, wenn es viele solche Paare, also viele A-Monomere gibt. Die Übergangstemperatur sinkt überproportional stark mit abnehmender Anzahl der A-Monomere, weil zu der reduzierten Attraktion der A-Monomer-Paare die Repulsion der A-B-Paare kommt, die für ein ausgeglichenes A zu B Verhältnis (Seq. 20.5-7) maximal wird. Für weiter sinkende Hydrophobizität fallen die Änderungen geringer aus, da die nun abnehmende A-B Abstoßung einen Kollaps bei höheren Temperaturen begünstigt und die ebenfalls abnehmende Anziehung der A-Monomere kompensiert. Nimmt die Hydrophobizität weiter ab, so kehrt sich der Trend um und das B-Homopolymer, dessen Monomere sich alle gegenseitig anziehen kollabiert daher wieder bei einer höheren Temperatur.

Derselbe Effekt hat zur Folge das auch bei $T = 0$ das A-Homopolymer den kleinsten Gyrationradius also den dichtesten Grundzustand hat. Mit zunehmenden Anteil an B-Monomeren nimmt der Gyrationradius der Konformationen minimaler Energie erst zu, erreicht ein Maximum für die Sequenzen 20.6-8 mit einer Hydrophobizität von 0.3-0.5 und fällt wieder stark ab, so dass der Grundzustand des B-Homopolymers dichter ist als die Grundzustände der Sequenzen 20.1-4.

Aus Abb. 2.8 geht klar hervor, dass sich für die 4 Polymere mit 14 A-

Monomeren bei $T \approx 0.25$ ein weiterer Übergangsbereich ergibt, die Wärmekapazitäten aller vier Sequenzen weisen bei dieser Temperatur ein prägnantes Maximum auf. Die Ableitung der Gyrationradien der A- und B-Monomere unterscheiden sich nur noch in geringem Maße, d.h. die Bildung des hydrophoben Kerns ist bei dieser Temperatur nahezu abgeschlossen. Die deutliche Energie-reduktion, welche an den Maxima der Wärmekapazitäten zu erkennen ist, wird begleitet von einem Maximum in der Temperaturableitung des Gyrationradius der B-Monomere, das eine weitere Verdichtung anzeigt. Bei noch tieferen Temperaturen verbleiben nur relativ wenige mögliche Konformationen, die miteinander wetteifern. Wie später genauer beleuchtet werden wird, hängt das konkrete Faltungsverhalten von der Anzahl und der Energie dieser Konformationen ab.

Für die Sequenzen 20.5-7 finden die größten Veränderungen in Geometrie und Energie in einem kleinen Temperaturintervall in der Nähe von $T = 0.35$ statt. Unterhalb des Kollaps des Polymers treten nur geringen Änderungen der Gyrationradien auf. Allen drei Sequenzen ist allerdings auch ein schwächeres Signal in der Wärmekapazität bei $T \approx 0.15$ gemein, welches den glasartigen Übergang zu einem Ensemble gefalteter Strukturen andeutet.

Die verbleibende Sequenz 20.8 zeigt ein ähnliches Verhalten. Auch hier findet sich ein zentraler Peak in der Wärmekapazität und den Ableitungen der Gyrationradien, der den Kollaps des Polymers anzeigt. Wie oben bereits beschrieben, verschiebt die abnehmende Hydrophobizität den Übergang zu tieferen Temperaturen. Neu sind die negativen Werte der Temperaturableitung des Gyrationradius der A-Monomere $d\langle r_{\text{gr}}^A \rangle / dT$ bei $T \approx 0.08$. Der Abstand der A-Monomere zum Schwerpunkt steigt mit sinkender Temperatur, da sich die B-Monomere außerhalb des hydrophoben Kerns selbst zu einer kompakteren Struktur formieren (Abb. 2.6) und so der Schwerpunkt aus dem hydrophoben Kern der A-Monomere wandert. In der Wärmekapazität gibt es an dieser Stelle ebenfalls einen kleinen Peak, der den durch diese Umstrukturierung erzeugten Energiegewinn anzeigt.

2.4.3 Faltungsverhalten

Widmen wir uns nun der Frage nach dem Verhalten bei tiefen Temperaturen und insbesondere dem Faltungsprozess also dem Weg des Polymers zum Grundzustand. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, gibt es neben dem Kollaps einen weiteren Übergang bei tieferer Temperatur, durch welchen das Polymer an Struktur gewinnt. Der hydrophobe Kern ist so dicht wie möglich und die hydrophilen B-Monomere befinden sich an seiner Oberfläche nahe beieinander. Es gibt noch mehrere Konformationen, die diese Bedingungen erfüllen, allerdings sind diese nun teilweise getrennt durch Barrieren in der freien Energie, die mit sinkender Temperatur an Höhe gewinnen. Der Übergang hat in dieser Hinsicht Ähnlichkeit mit dem Glasübergang bei Spingläsern. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Minima und deren Temperaturabhängigkeit bestimmen das Faltungsverhalten. In Abb. 2.10 und 2.11 sind für zwei Sequenzen die Auftretswahrscheinlichkeiten der Bindungswinkelpaare für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die durch zahlreiche sehr scharfe Peaks geprägten Verteilungen bei

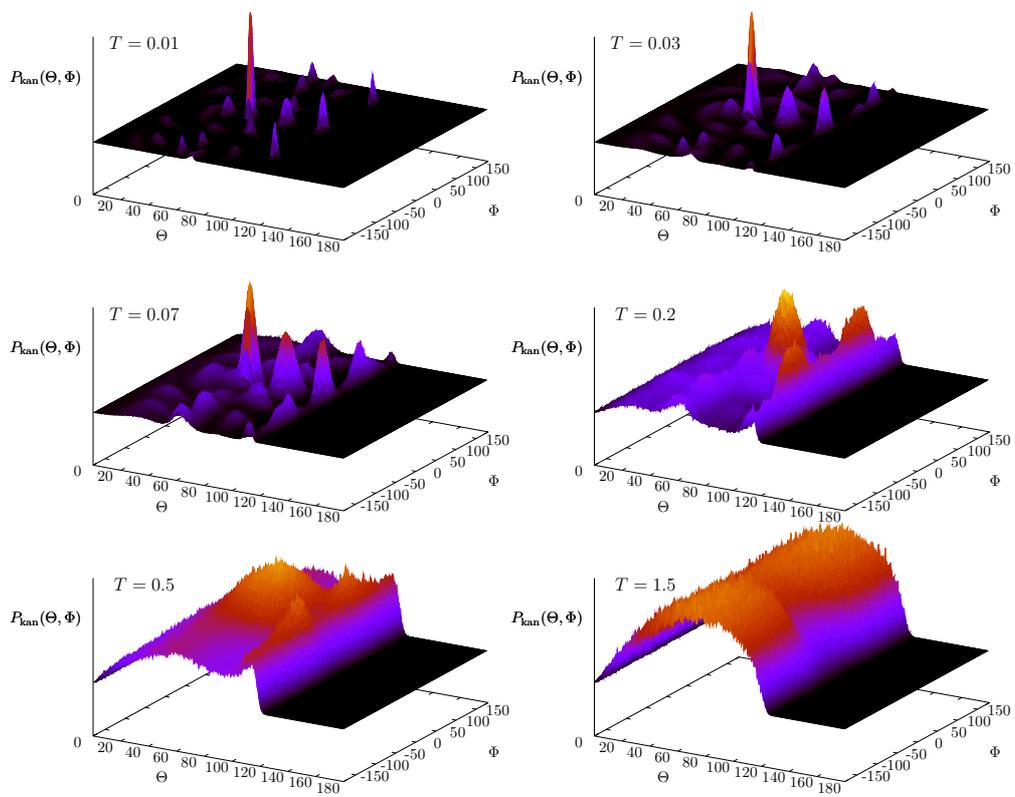


Abbildung 2.10: Kanonische Verteilung der Paare von Bindungs- und Torsionswinkeln der Sequenz 20.3 bei verschiedenen Temperaturen.

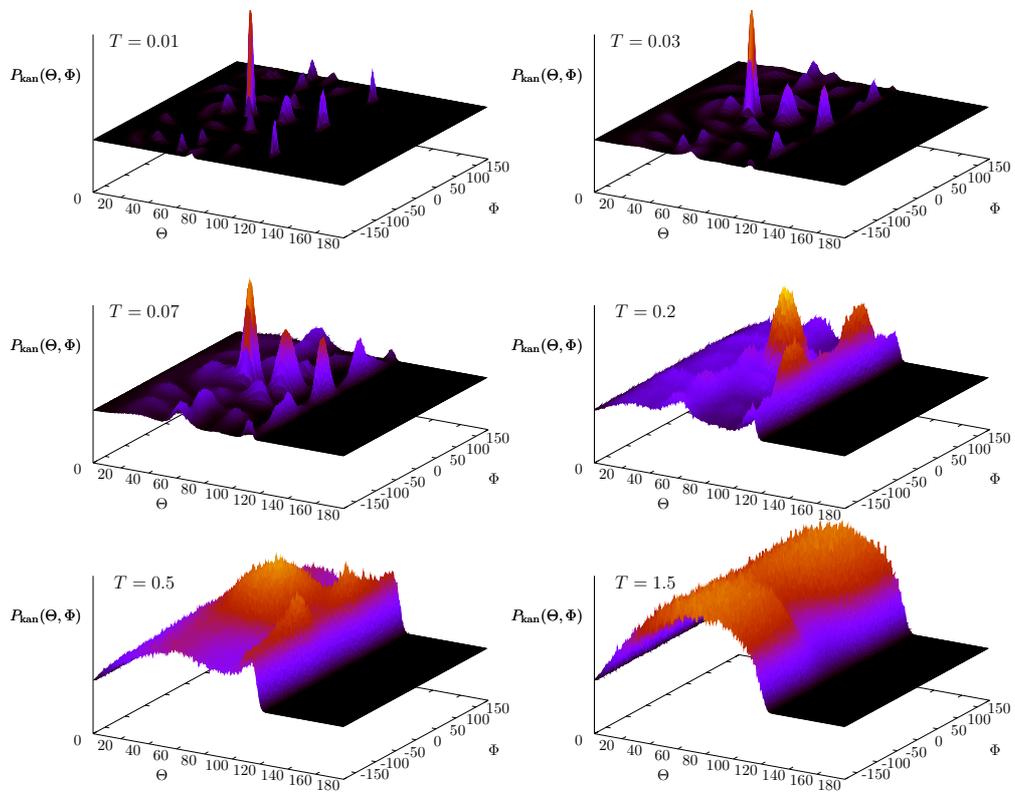


Abbildung 2.11: Wie Abb. 2.10 für Sequenz 20.7.

tiefen Temperaturen zeigen unter anderem, dass den Polymeren nur noch wenig Bewegungsspielraum verbleibt und dieser mit abnehmender Temperatur weiter eingeschränkt wird. Dabei bleibt die Verteilung für allen Temperaturen spiegelsymmetrisch um $\Phi = 0$, da die Energiefunktionen invariant unter Koordianteninversion sind und eine Änderung der Vorzeichen aller Torsionswinkel einer Spiegelung des Polymers entspricht. Es ändert sich mit der Temperatur nicht bloß die Breite, sondern auch das relative Volumen der einzelnen Peaks, manche Maxima der Verteilung verschwinden mit sinkender Temperatur ganz. Das relative Volumen wiederum entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass die dem Peak zugehörigen Winkelpaarungen bei Konformationen im kanonischen Ensemble bei der entsprechenden Temperatur auftreten und da einzelne Konformationen durch ihre Winkel festgelegt sind, bedeuten Verschiebungen in der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel Veränderungen in der Auftrittswahrscheinlichkeit einzelner Konformationen. Es wird also deutlich, dass sich bei den erreichten Temperaturen bereits Änderungen in den Populationen dieser Mikrozustände vollziehen, d.h. dass der Faltungsprozess demnach im Gange ist. Die entstehenden Verteilungen sind zudem bei tiefen Temperaturen charakteristisch für die jeweilige Sequenz. Man sieht also bereits an dieser Stelle, dass die Statistik der Winkel ein geeignetes Instrument zu sein scheint, um die Besetzung der bei tiefen Temperaturen vorhandenen Mikrozustände zu untersuchen.

Gleichwohl sind die Winkelverteilungen in Abb. 2.10 und Abb. 2.11 noch unbefriedigend, da die Zuordnung zu einzelnen Minima der freien Energie unmöglich ist. Der oben eingeführte Overlapparameter hingegen erlaubt es, jeder möglichen Konformation in Bezug auf eine Referenzstruktur einen Wert zuzuweisen und sie so von anderen Konformationen des Ensembles zu unterscheiden. Zwar geht bei der Abbildung eines höher dimensional Zustandsraumes auf $\mathbb{R} \cap [0, 1]$ Information verloren mit der Konsequenz, dass sehr verschiedene Konformationen denselben Overlap mit der Referenzkonformation haben können, da aber mit sinkender Temperatur auch die Anzahl der besetzten Zustände abnimmt sollte, umgekehrt die Übersichtlichkeit zunehmen. Als Referenzkonformation wurde der Grundzustand gewählt, da zur Untersuchung des Faltungsprozesses von Bedeutung ist, wie sehr sich Konformationen von dem Grundzustand unterscheiden, d.h. wie weit der Weg zum globalen Energie Minimum noch ist. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Refs. [19, 20] veröffentlicht.

Im Folgenden sind die kanonischen Verteilungen $P_{\text{kan}}(E, T)$ der Sequenzen der Länge 20 in einem kontinuierlichen Temperaturintervall als dreidimensionale Graphen dargestellt. Es ist

$$P_{\text{kan}}(Q, T) = \frac{p(Q, T)}{\int_0^1 dQ p(Q, T)}, \quad (2.27)$$

wobei

$$p(Q, T) = \int dE H_{\text{muca}}(E, Q) \frac{e^{-E/T + \beta_S E}}{W(E)}. \quad (2.28)$$

Hier ist $W(E)$ die multikanonische Gewichtsfunktion, β_S die inverse thermische Energie bei der Simulationstemperatur T_S (Üblicherweise ist $\beta_S = 0$, d.h. $T_S =$

∞ .) und $H_{\text{muca}}(E, Q)$ das zweidimensionale Histogramm der multikanonischen Simulation (siehe Kap. 4.4) über Energie und Overlap der Konformation \mathbf{X}_t mit dem Grundzustand \mathbf{X}_{min} :

$$H_{\text{muca}}(E, Q) = \sum_t \delta_{E, E(\mathbf{X}_t)} \delta_{Q, Q(\mathbf{X}_t, \mathbf{X}_{\text{min}})}. \quad (2.29)$$

In allen Fällen besteht die Verteilung bei höheren Temperaturen $T \geq 0.2$ aus einem einzelnen Maximum bei $Q \approx 0.8 \pm 0.05$. Das System ist in einem denaturierten Makrozustand, der bei $T \approx 0.15$ aus vielen gleichberechtigten Konformationen besteht, die untereinander nur geringe Ähnlichkeit haben. Die Verteilung über Q ist die Summe der Werte für diese Konformationen. Das GEM ist bei diesen Temperaturen nicht ausgezeichnet und sein kanonisches Gewicht ist gegenüber dem der Gesamtheit der erlaubten Konformationen noch vernachlässigbar. Mit sinkender Temperatur nimmt jedoch die Anzahl der erlaubten Konformationen ab und die Verteilung gewinnt an Struktur. Einzelne Minima der freien Energie abseits des Hauptarms entstehen und es ergeben sich die folgende Szenarien.

Kontinuierliche Faltung

Das Polymer mit der Sequenz 20.8 faltet sich mit sinkender Temperatur in einem kontinuierlichen Prozess. Alle besetzten Bereiche der $Q - E$ -Ebene sind verbunden und es gibt entlang des Faltungspfades keine Barrieren in der freien Energie. Lediglich ein weiteres Minimum existiert bei $Q \approx 0.84$, ist aber bei allen Temperaturen schwächer besetzt als der zum GEM führende Hauptarm. In Abb. 2.13 ist die freie Energie, $F_T(Q)$, als Funktion des Overlappparameters für verschiedene Temperaturen dargestellt. Diese ist definiert als

$$F_T(Q) = -T \ln P_{\text{kan}}(Q, T). \quad (2.30)$$

Mit abnehmender Temperatur bewegt sich das Minimum stetig zu höheren Werten des Overlappparameters Q , d.h. die Konformationen im kanonischen Ensemble werden dem GEM in einem gleichmäßigen Prozess zunehmend ähnlicher. Der diesem Faltungsverhalten zugrundeliegende Zustandsraum ist in der Umgebung des GEM trichterförmig, d.h. das GEM wirkt sich bereits bei relativ hohen Temperaturen ($T \approx 0.1$) auf das Verhalten des Polymers aus.

Faltung mit zwei Zuständen

Die Sequenzen 20.1, 20.3 und 20.5 zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten, das sich von dem der Sequenz 20.8 unterscheidet. Bei höheren Temperaturen befindet sich das System im Hauptzweig mit signifikanten Unterschieden zur Grundzustandskonformation ($Q < 0.88$). Kühlt man die Systeme ab, springen sie bei einer Übergangstemperatur ($T_c^{20.1} \approx 0.08$, $T_c^{20.3} \approx 0.08$ und $T_c^{20.5} \approx 0.05$) in das zum jeweiligen globalen Energieminimum gehörende Tal der Energielandschaft. Bei den T_c zeigen die Verteilungen in Q zwei separate Peaks, die durch ein tiefes Tal (die Darstellungen von $P_{\text{kan}}(Q, T)$ sind logarithmisch!) getrennt sind. Der Übergang erinnert an einen Phasenübergang erster Ordnung

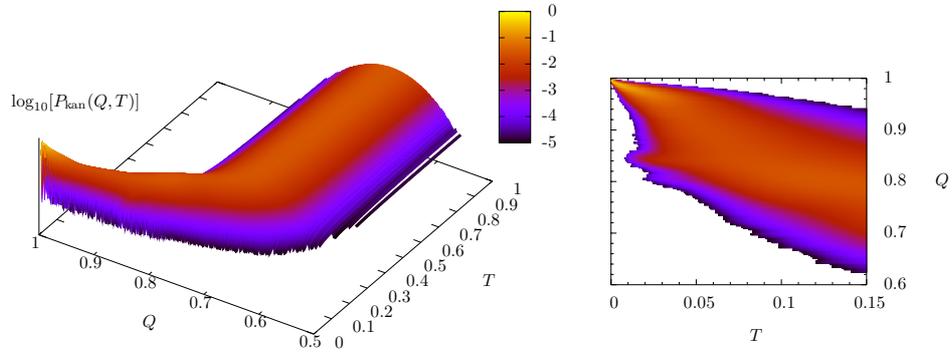


Abbildung 2.12: Temperaturabhängigkeit der Verteilung des Overlaps mit der Konformation minimaler Energie, $P_T(Q)$ für die Sequenz 20.8.

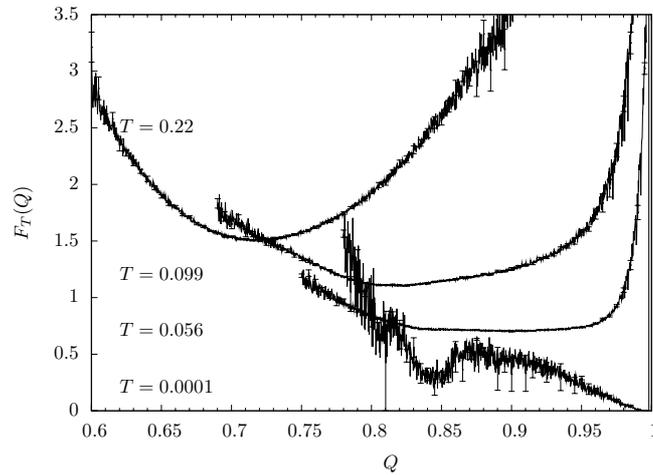


Abbildung 2.13: Freie Energie der Sequenz 20.8 als Funktion des Overlappparameters für 4 Temperaturen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Kurven vertikal verschoben.

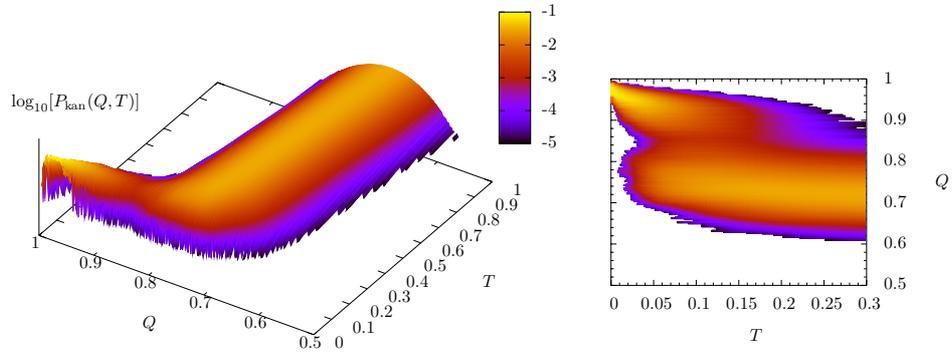


Abbildung 2.14: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.1.

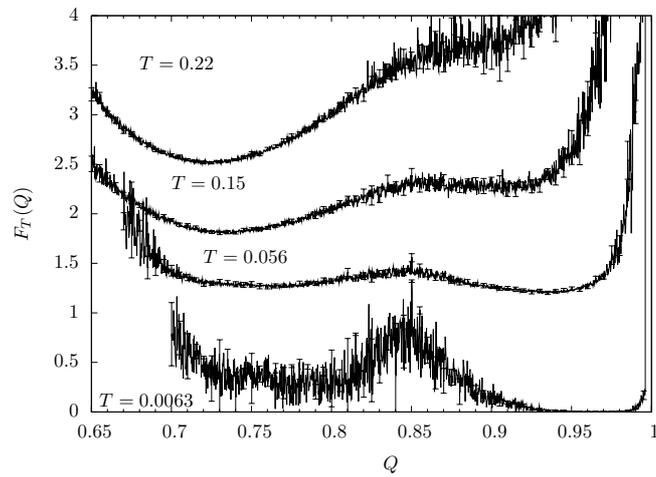


Abbildung 2.15: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.1.

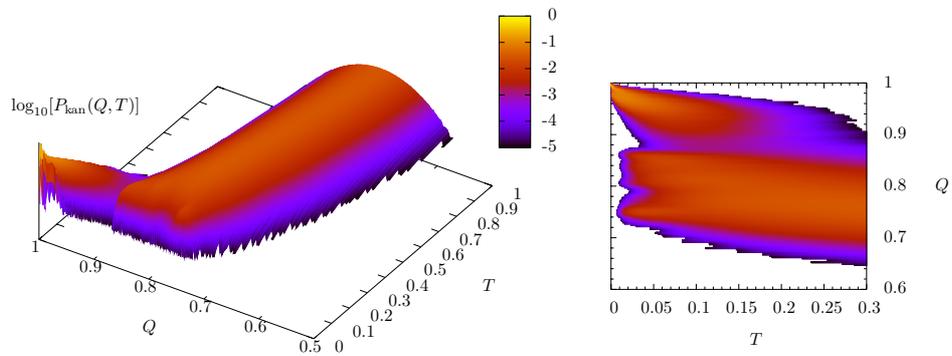


Abbildung 2.16: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.3.

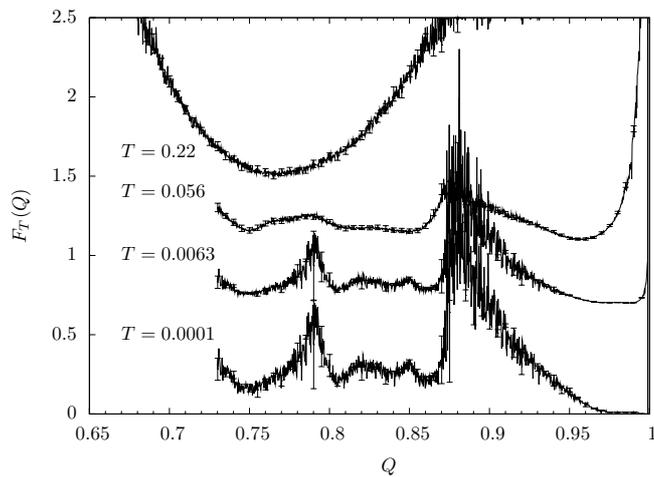


Abbildung 2.17: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.3.

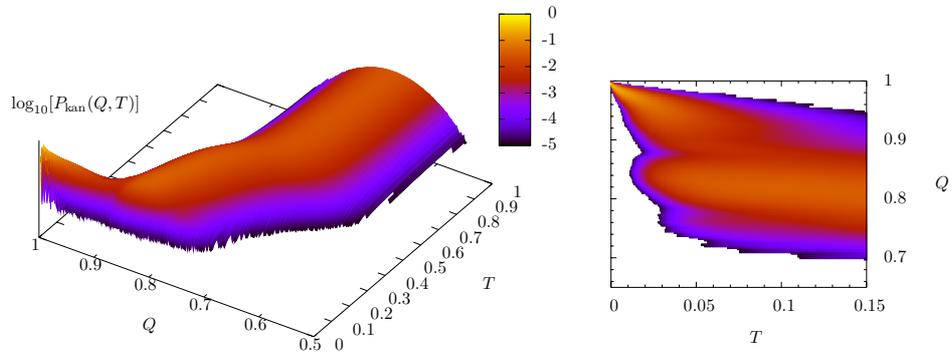


Abbildung 2.18: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.5.

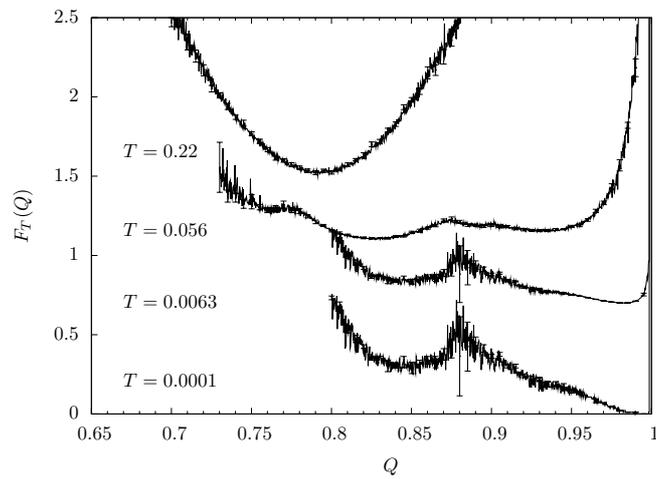


Abbildung 2.19: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.5.

und man findet typisches two-state-folding Verhalten. Es existieren nur zwei Makrozustände, die bei verschiedenen Temperaturen besetzt werden. Auf welche Weise die dazwischenliegende Barriere überwunden wird, kann allerdings mit den hier verwendeten Methoden, die eine „unphysikalische“ Dynamik erzeugen, allerdings nicht bestimmt werden.

Dem Polymer mit der Sequenz 20.3 wurde in [19, 20] noch ein metastabiles Verhalten zugeordnet. Durch die Verbesserung der Simulationsmethode und insbesondere durch die energieabhängige Schrittweite für das Polymerupdate mit fester Bindungslänge (Kap. 4.5.1 und 4.5.2) konnte einerseits die Identität des GEM verifiziert und tiefere Energien erreicht werden, während andererseits die Effizienz der Simulation erheblich verbessert und die Autokorrelationszeit deutlich reduziert wurde. Es stellte sich heraus, dass das System auch in diesem Fall unterhalb der Übergangstemperatur hauptsächlich das GEM besetzt, auch wenn in der freien Energie mehrere andere Minima existieren, in die sich der Hauptarm aufgespalten hat. Obwohl der Zustandsraum dieses Polymers von relativ komplexer Gestalt ist, wird es hier als Two-state-folder geführt, da diese Kategorie dem Faltungsverhalten am besten entspricht.

Faltung durch Zwischenzustand

Deutliche Unterschiede zum eben beschriebenen Verhalten finden sich für die Sequenz 20.4. Das System besetzt bei $T \approx 0.06$ einen zweiten Zustand, der durch eine Barriere der freien Energie vom Hauptarm getrennt ist. Es handelt sich dabei nicht um den Grundzustand, auch wenn ein Overlappparameter von $Q \approx 0.9$ auf Ähnlichkeit mit diesem hinweist. Der Zwischenzustand ist in jenem Temperaturintervall ($0.03 < T < 0.2$) besetzt, in dem das System auch in den Grundzustand wechselt. Die Übergangsraten zwischen den Zuständen können mit Monte Carlo Simulationen zwar nicht bestimmt werden, doch kann davon ausgegangen werden, dass der Zwischenzustand als „Zwischenstation“ des Faltungsprozesses in der Dynamik eine wichtige Rolle spielt. Die für diesen Weg erforderlichen Sprünge im Overlapraum über $\Delta Q \approx 0.05$ treten vermutlich öfter auf als Sprünge über $\Delta Q \approx 0.25$, die für den alternativen Pfad vom Hauptarm direkt zum GEM nötig sind.

Metastabilität

Für die verbleibenden Sequenzen gibt es keinen dominanten Grundzustand. Man findet zwar eine Konformation tiefster Energie, allerdings bestehen zusätzlich andere Zustände, die nur minimal angeregt sind, d.h. die fast identische Energiewerte aufweisen. Dies tritt z.B. bei der Sequenz 20.7 in Erscheinung (Abb. 2.22 und Abb. 2.23). Der Hauptarm setzt sich dort bis zu sehr tiefen Temperaturen fort. Selbst bei $T = 0.0001$ sind die Minima der freien Energie etwa gleich tief. Zwischen den Konformationen bestehen dabei erhebliche Unterschiede ($Q \approx 0.825$). In einem solchen Fall von mehreren gleich tiefen Minima der freien Energie, d.h. von konkurrierenden Zuständen, spricht man von Metastabilität.

Das Polymer mit der Sequenz 20.2 zeigt ebenfalls über einen weiten Tem-

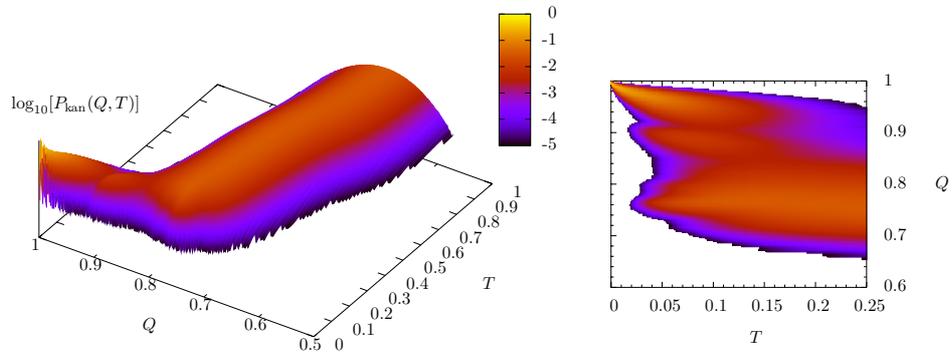


Abbildung 2.20: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.4.

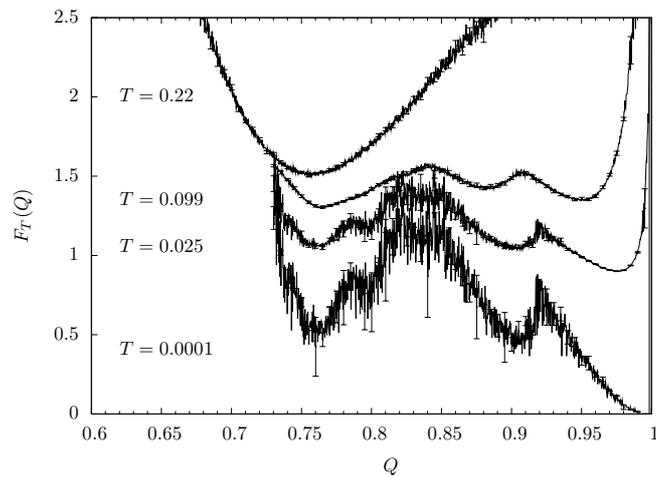


Abbildung 2.21: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.4.

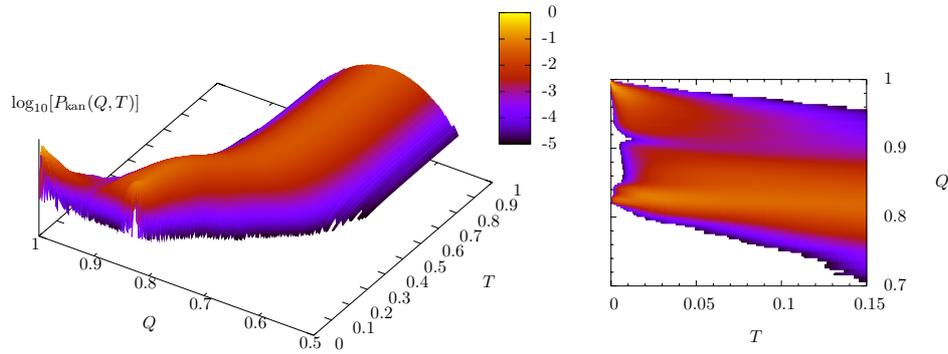


Abbildung 2.22: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.7.

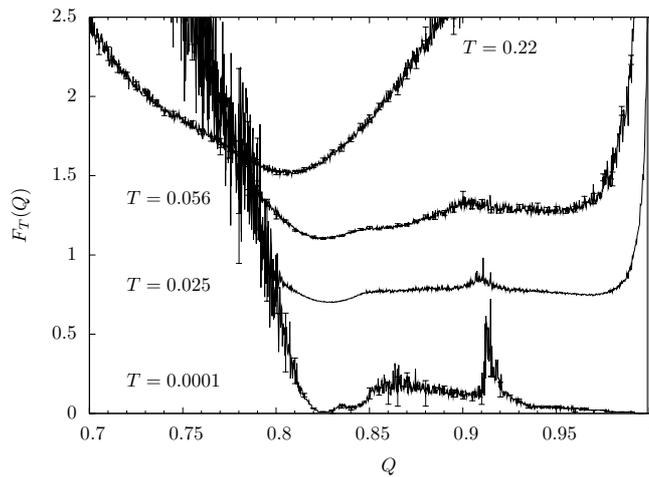


Abbildung 2.23: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.7.

peraturbereich metastabiles Verhalten. In den Darstellungen Abb. 2.24 und Abb. 2.25 wird deutlich, dass bei sehr tiefer Temperatur ($T = 0.0001$) das GEM zwar dominiert, aber auch, dass bereits bei $T = 0.02$ einem zweiten Zustand mit $Q \approx 0.8$ eine nicht zu vernachlässigende Besetzungswahrscheinlichkeit zukommt.

Auch für das Polymer mit der Sequenz 20.6 findet man neben dem GEM andere ähnlich tiefe Energieminima. Allerdings sind diese nun so dominant, dass dem Grundzustand im kanonischen Ensemble auch bei tiefen Temperaturen ($T \approx 0.01$) kaum thermodynamische Bedeutung zukommt. Globales Minimum der Energie und globales Minimum der freien Energie sind in diesem Fall nicht identisch. Zwar wird auch hier selbstverständlich bei $T = 0$ nur noch das GEM besetzt sein, aber schon bei leichter Anregung wird sich das System mit sehr ho-

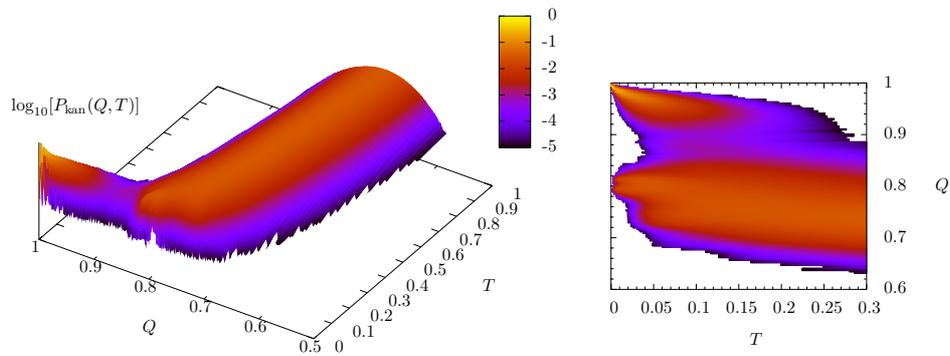


Abbildung 2.24: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.2.

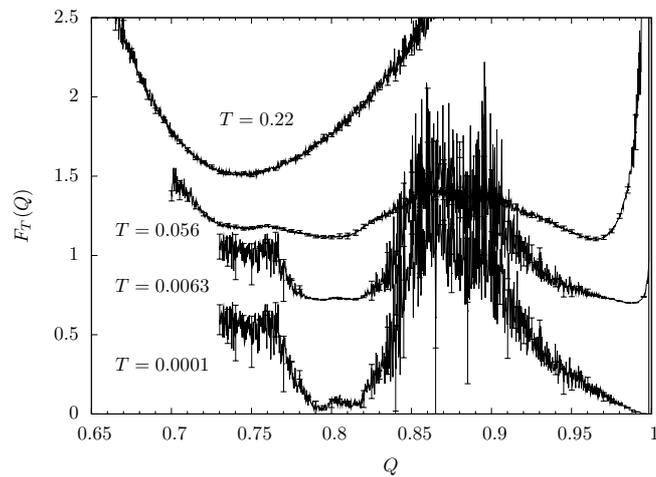


Abbildung 2.25: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.2.

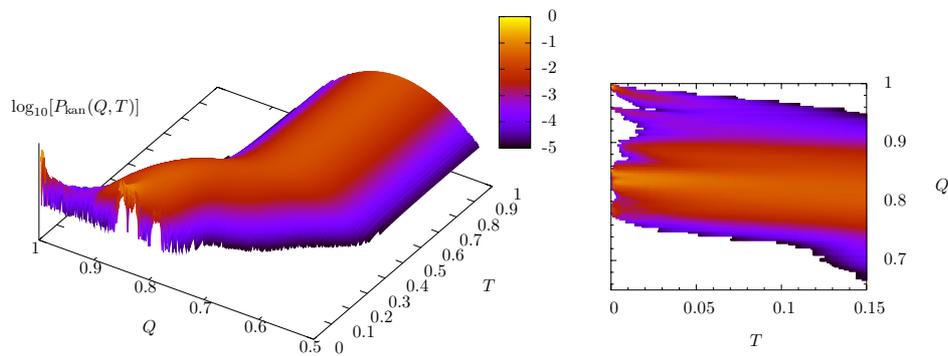


Abbildung 2.26: Wie Abb. 2.12 für die Sequenz 20.6.

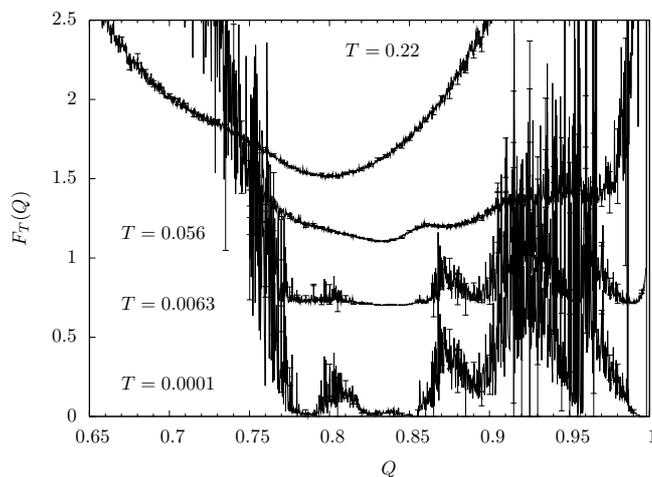


Abbildung 2.27: Wie Abb. 2.13 für die Sequenz 20.6 als Funktion des Overlappparameters für 4 Temperaturen. Die einzelnen Kurven sind vertikal verschoben.

her Wahrscheinlichkeit in einem anderen Zustand befinden. Dass es sich bei der Referenzkonformation tatsächlich um das GEM handelt, ist sehr wahrscheinlich, da inzwischen mehrere unabhängige Arbeiten [10, 20, 21] dieselbe Struktur als Zustand tiefster Energie identifiziert haben.

2.5 Zusammenfassung

Es wurden für mehrere AB-Heteropolymere thermodynamische Eigenschaften wie Wärmekapazität, kanonische Mittelwerte von Gyrationradien sowie deren Temperaturableitungen bestimmt. Ein struktureller Overlappparameter diente

zur Visualisierung und Klassifizierung der Faltungspfade von Heteropolymeren der Länge 20.

Bei $T = \infty$ sind die Polymere komplett zufällig, während bei endlichen, hohen Temperaturen die Biegeenergie gestreckte Konformationen begünstigt. Wird weiter abgekühlt, nimmt der Gyrationradius ab und es schließt sich ein Kollaps-Übergang an, dessen Temperatur wesentlich von der Hydrophobizität des Polymers abhängt. Systeme mit hohem Anteil an hydrophoben Monomeren kollabieren bei höheren Temperaturen und globuläre unstrukturierte Konformationen dominieren das Ensemble bei mittleren Temperaturen. Nach unten ist dieser Bereich durch einen weiteren glasartigen Übergang begrenzt, der zu gefalteten Strukturen überleitet. Ist die Hydrophobizität geringer, so kollabiert das Polymer bei tieferer Temperatur, die beiden Übergänge sind näher beieinander und weniger klar unterscheidbar.

Das Faltungsverhalten ist trotz des minimalistischen Modells erstaunlich vielfältig. Obwohl die acht betrachteten Sequenzen nicht unter diesem Aspekt ausgewählt wurden, ergeben sich vier unterschiedliche charakteristische Verhaltensweisen. Das Polymer mit der Sequenz 20.8 findet mit sinkender Temperatur den Weg zum globale Energieminimum in einem stetigen Prozess ohne Sprünge oder Diskontinuitäten. Für drei andere Sequenzen (20.1, 20.3 und 20.5) ist der Grundzustand durch eine Barriere in der freien Energie von einem Ensemble denaturierter Konformationen bei höheren Temperaturen getrennt, so dass der Faltungsprozess einem Phasenübergang erster Ordnung ähnelt. In einem weiteren Fall (20.4) befindet sich auf dem Faltungsweg ein Zwischenzustand, der sowohl vom Grundzustand als auch vom Zustand denaturierten Konformationen durch Barrieren der freien Energie geschieden ist. Die verbleibenden Heteropolymere (20.2, 20.6 und 20.7) sind bei tiefen Temperaturen metastabil, d.h. es gibt keinen ausgezeichneten Zustand, kein dominantes Minimum in der freien Energie.

Diese Verhaltensweisen sind vergleichbar mit dem bekannten Faltungseigenschaften von realen Proteinen und Peptiden. Da mit komplexen Modellen, die alle Atome einbeziehen, vergleichbare Studien an realistischen Makromolekülen wegen des immensen Rechenaufwandes nicht möglich sind, erscheint das AB-Modell als geeignete minimalistische Alternative um qualitative Einsichten in Faltungsprozess kettenförmiger Moleküle zu gewinnen.

Kapitel 3

Kristallisation eines flexiblen, elastischen Homopolymers

3.1 Einführung

Zum thermodynamischen Verhalten von Polymeren in Lösung sind in der Vergangenheit viele experimentelle und theoretische Untersuchungen sowie zahlreiche Computersimulationen durchgeführt worden. Man weiß, dass bei hoher Temperatur oder in gutem Lösungsmittel die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Bereichen eines Polymers eine untergeordnete Rolle spielen. Ist nämlich die Temperatur sehr hoch, so ist der Einfluss der Energie niedrig, während in einem guten Lösungsmittel (z.B. niedriger pH-Wert) die umgebenden Moleküle mit aktiven Bereichen des Polymers wechselwirken und diese gegeneinander abschirmen. Entropiebedingt werden daher zufällige, ausgedehnte Konformationen, sogenannte „random coils“, begünstigt. Dies ändert sich am kritischen Θ -Punkt, wo sich das Polymer wie ein Gaußscher Zufallsweg verhält und sich die Anziehung zwischen den Residuen des Polymers genau die Waage hält mit der effektiven Abstoßung, die durch das ausgeschlossene Volumen erzeugt wird. Ein Polymer ist ein räumlich ausgedehntes Objekt, das sich mit sich selbst nicht überschneiden kann und zwischen dessen Bereichen deswegen eine scheinbare, repulsive Wechselwirkung besteht. Unterhalb des Θ -Punktes ist das Polymer in einem kollabierten Zustand, dichte Konformationen ohne ausgezeichnete innere Struktur herrschen hier vor, d.h. die Entropie spielt auch in diesem Temperaturbereich eine bedeutsame Rolle. Es gibt daher einen zweiten Übergang zu weniger stark degenerierten, geordneten Zuständen bei tiefen Temperaturen.

Der Θ -Übergang zwischen dem globulären Zustand und der Hochtemperaturphase ist für flexible Polymere ein Phasenübergang zweiter Ordnung, für den logarithmische Korrekturen zum Gaußschen Skalenverhalten vorhergesagt sind [23, 24]. Allerdings ist es bisher nicht gelungen, diese in Experimenten oder Computersimulationen nachzuweisen. Wahrscheinlich sind die mit Monte-Carlo-Methoden untersuchten Polymere mit $N < 10^6$ zu kurz, bzw. die Korrekturterme zu klein.

Unlängst wurde in einer Untersuchung [25, 26] gezeigt, dass für bestimmte

Modelle beide Phasenübergänge im thermodynamischen Limes zusammenfallen können. Bestimmende Größen hierfür sind die Steifigkeit des Polymers und die Reichweite der Monomer-Monomer Wechselwirkung. Dies ist jedoch keinesfalls eine generelle Eigenschaft und das hier verwendete Modell wird auch unter diesem Aspekt betrachtet werden.

Der Tieftemperaturübergang ist verglichen mit dem Θ -Kollaps seltener Gegenstand detaillierter Untersuchungen gewesen. Es wird angenommen, dass es sich in Analogie zu Vielteilchensystemen um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt und bimodale kanonische Energieverteilungen [9, 27–29] belegen dies. Es wurde auch darauf verwiesen, dass für flexible Polymere mit kontinuierlichen Freiheitsgraden in der flüssigen und festen Phase eine Verwandtschaft zu atomaren Clustern besteht, ohne dass die Gemeinsamkeiten und Unterschiede bisher näher beleuchtet wurden. Daher soll in diesem Kapitel für ein derartiges Polymermodell das Tieftemperaturverhalten untersucht und detailliert auf die Bedeutung, welche der Systemgröße zukommt, eingegangen werden.

Nachdem zunächst das Modell eingeführt wird, folgt ein längerer Abschnitt über die Physik von atomaren Lennard-Jones-Clustern, deren Kenntnis das Verständnis des Verhaltens der Polymere erheblich erleichtert. Der Begriff des „Kontaktes“ zwischen Atomen oder Monomeren spielt an dieser und an folgenden Stellen eine zentrale Rolle und soll deswegen hier definiert werden. Bei tiefen Temperaturen existieren in der radialen Paarverteilungsfunktion, d.h. in der Verteilung aller Monomer-Monomer Abstände, zahlreiche scharfe Maxima. Der erste Peak befindet sich dabei in der Nähe der Minimumsdistanz des Wechselwirkungspotentials. Wenn der Abstand zweier Monomere oder Atome in diesem Maximum liegt, so bilden diese einen Kontakt¹. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde eine maximale Kontaktlänge r_{kon} festgelegt, die größer ist als die Minimumsdistanz des Potentials und die den ersten Peak der Paarverteilungsfunktion überdeckt. Kontakte werden von allen Monomer- oder Atompaaren gebildet, deren Abstand r_{kon} unterschreitet. Die Anzahl der Kontakte ist ein Hinweis auf die Stabilität der Struktur, ihre Anordnung erlaubt Rückschlüsse auf deren Geometrie. Diese ist Gegenstand des nächsten Abschnitts, in welchem eine neues Verfahren beschrieben wird, den Typ einer kristallartigen Konformation eines atomaren Clusters oder eines Polymers zu bestimmen.

Daraufhin werden die Grundzustände der Polymere verschiedener Größen beschrieben und klassifiziert und für ein Beispiel die Bindungskonformation im Detail diskutiert. Für vier Polymere mit „magischen“ Größen wird dann das thermodynamische Verhalten beschrieben und gezeigt, dass eine Extrapolation zum thermodynamischen Limes nicht möglich ist und dass von „echten“ thermodynamischen Phasenübergängen daher nicht die Rede sein kann. Für das größte dieser Polymere wird die Bindungskonformation im Grundzustand daraufhin genauer untersucht. Im Anschluss wird überprüft, welchen Einfluss die Stärke des Bindungspotentials auf das Verhalten eines kürzeren Polymers hat, bevor im letzten Teil Übergänge innerhalb der festen Phase, ihre Abhängigkeit

¹Man beachte, dass nach dieser Definition zwei Monomere, die durch eine Polymerbindung verknüpft sind, nicht notwendig in Kontakt stehen.

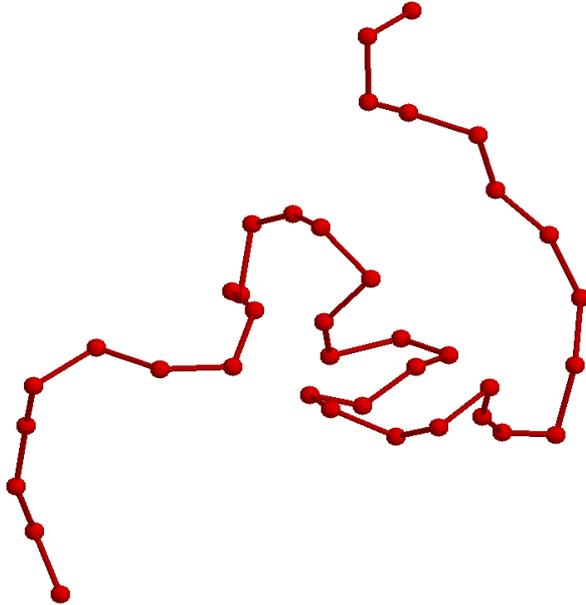


Abbildung 3.1: *Das FENE-Homopolymer.*

von der Systemgröße und der Bezug zum flüssig-fest Übergang zum Thema werden.

Für die meisten Systemgrößen existieren innerhalb der festen Phase verschiedene konkurrierende Zustände, die sich in ihrer Geometrie teilweise drastisch unterscheiden und die mitunter sehr komplizierte Energielandschaften mit zahlreichen Energiebarrieren erzeugen. Es ergeben sich eine Reihe von fest-fest Übergängen, die in den letzten Abschnitten dieses Kapitels diskutiert werden.

3.2 Vorbetrachtungen

3.2.1 Modell

Gegenstand der Analyse ist das Modell eines flexiblen elastischen Homopolymers, welches zur Klasse der sogenannten bead-spring-Modelle zu zählen ist. Monomere werden darin durch Kugeln (beads) ohne innere Struktur repräsentiert und sind durch elastische Bindungen (springs) verbunden, deren Länge in diesem Fall nach oben und unten beschränkt ist. Das Homopolymer existiert in drei kontinuierlichen Dimensionen und kann prinzipiell alle Konformationen einnehmen, die durch die Beschränkung der Bindungen zugelassen sind. Alle Monomere wechselwirken paarweise durch ein abgeschnittenes und vertikal verschobenes Lennard-Jones-Potential:

$$V_{\text{LJ}}^{\text{mod}}(x) = V_{\text{LJ}}(\min(x, r_c)) - V_{\text{LJ}}(r_c). \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet r_c den Radius, bei dem das Potential abgeschnitten wird, d.h. es gilt $V_{\text{LJ}}^{\text{mod}}(x)|_{x>r_c} = 0$. Das originale Lennard-Jones-Potential ist

$$V_{\text{LJ}}(x) = 4\epsilon[(\sigma/x)^{12} - (\sigma/x)^6]. \quad (3.2)$$

Um zu vermeiden, dass das Potential bei r_c unstetig ist, wird $V_{\text{LJ}}(r_c)$ in (3.1) subtrahiert. Bindungen werden durch das „finite extensible nonlinear elasticity“ Potential (FENE) [30] modelliert,

$$V_{\text{FENE}}(x) = -\frac{K}{2}R^2 \ln\{1 - [(x - r_0)/R]^2\}. \quad (3.3)$$

Das FENE-Potential hat ein Minimum bei r_0 und ist um diesen Wert symmetrisch. Es divergiert an den Schranken $r_0 \pm R$.

Die Gesamtenergie des Polymers ist nun

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{\text{LJ}}^{\text{mod}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^{N-1} V_{\text{FENE}}(|\mathbf{b}_i|), \quad (3.4)$$

mit \mathbf{r}_i als der Position des i ten Monomers und der Bindungslänge

$$|\mathbf{b}_i| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}|. \quad (3.5)$$

Die verwendete Parametrisierung entstammt [31, 32], es ist

$$\epsilon = 1, \quad \sigma = r_0/2^{1/6}, \quad r_0 = 0.7, \quad R = 0.3 \quad \text{und} \quad K = 40.$$

Es wurden drei verschiedene Werte für die cutoff-Distanz verwendet: $r_c = 2.5\sigma, 5\sigma, \infty$. Das modifizierte Lennard-Jones-Potential mit $r_c = 2.5\sigma = 1.56$ ist zusammen mit dem FENE-Bindungspotential in Abb. 3.2 dargestellt.

3.2.2 Eine Übersicht über die Physik von atomaren Lennard-Jones-Clustern

Wie in den nachfolgenden Kapiteln deutlich werden wird, unterscheiden sich die FENE-Homopolymere in ihren Grundzustandskonformationen und in ihrem thermodynamischen Verhalten bei tiefen und mittleren Temperaturen nur wenig von atomaren Lennard-Jones-Clustern (LJCs). Unter einem solchen Cluster versteht man eine Gruppe punktförmiger Teilchen, die untereinander paarweise interagieren:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V_{\text{LJ}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (3.6)$$

wobei $V_{\text{LJ}}(r)$ das Lennard-Jones-Potential in (3.2) bezeichnet. Üblicherweise wird $\epsilon = \sigma = 1$ gesetzt. Es wurde, um die Ähnlichkeiten beider Systemklassen auszunutzen, bei der Formulierung geeigneter Fragestellungen und bei der Analyse der Simulationsergebnisse auf das umfangreiche bereits vorhandene Wissen über Lennard-Jones-Cluster zurückgegriffen, insbesondere wurden Begriffe und

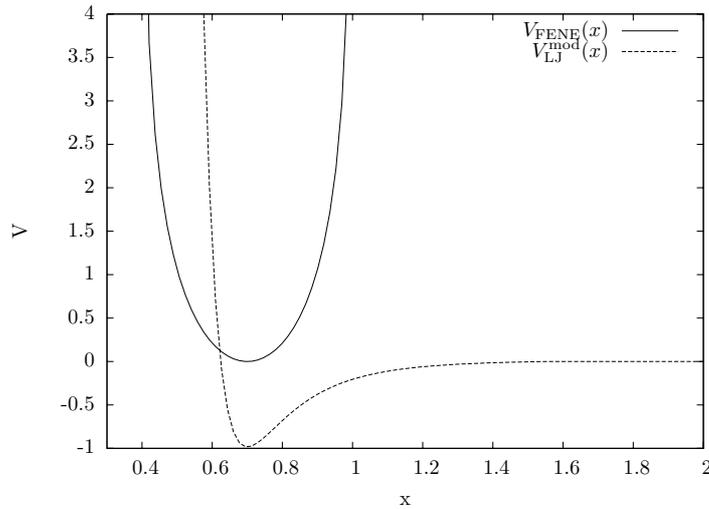


Abbildung 3.2: Das Bindungspotential $V_{\text{FENE}}(x)$ und das abgeschnittene Lennard-Jones-Potential $V_{\text{LJ}}^{\text{mod}}(X)$.

Konzepte übernommen. Daneben wurden LJs als Referenzsysteme verwendet und Unterschiede zu FENE-Homopolymeren wurden hinsichtlich ihres Ursprungs analysiert. Es ist daher sinnvoll, die wesentlichen thermodynamischen Eigenschaften von LJs hier wiederzugeben, um den Ursprung verschiedener Begriffe zu verdeutlichen und um einen Referenzrahmen bereitzustellen, mit Hilfe dessen spätere Resultate bewertet werden sollen.

Grundzustände

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der LJs durchgeführt, welche zum größten Teil der Identifikation und Klassifikation der Grundzustände gewidmet waren [33–37]. Dabei dienten die LJs oft auch als Erprobungsfeld für neue Optimierungsstrategien [38], da die Suche nach der Grundzustandskonfiguration bereits für relativ kleine Systeme (z.B. $N = 31, 38$) eine Herausforderung darstellt. Heute kann davon ausgegangen werden, dass zumindest für LJs mit $N < 300$ die Grundzustände identifiziert sind. Die gefundenen Strukturen entsprechen in den meisten Fällen einem gemeinsamen Schema. Ein Teil der Atome bildet einen Kern von ikosaedrischer² Form und Symmetrie, auf dem die verbleibenden Atome eine unvollständige äußere Hülle bilden. Auf diese Weise wird die Zahl der Kontakte zwischen den Atomen maximiert, was meist zur größten Bindungsenergie führt³. Das kleinste Ikosaeder, das gebildet werden kann besteht aus einem zentralen Atom, das umgeben ist von 12 Atomen, welche die Ecken des Ikosaeders bilden. Da-

²Ein Ikosaeder ist ein Platonischer Körper mit 20 dreieckigen Flächen, 30 Kanten und 12 Ecken.

³Dies wird gelegentlich als „Regel von Friedel“ bezeichnet, ist aber nicht identisch mit „Friedels Gesetz“ zur Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen.

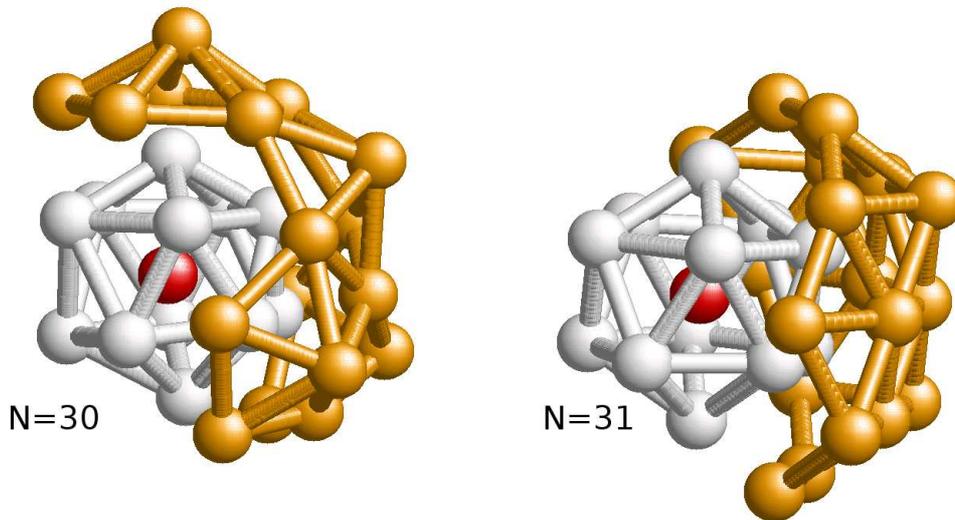


Abbildung 3.3: Verschiedene Strukturen der Hülle auf einem ikosaedrischen Kern aus 13 Atomen: anti-Mackay ($N = 30$) und Mackay ($N = 31$). Kontakte zwischen Atomen derselben Hülle sind eingezeichnet. Farben sind ohne physikalische Bedienen nur der Anschaulichkeit.

bei wird die maximale Anzahl von 42 Kontakten ermöglicht. Allerdings haben so nicht alle benachbarten Atome identischen Abstand. Der Längenunterschied zwischen einem Kontakt, an dem das zentrale Atom beteiligt ist, und einem der 30 Kontakte in der Peripherie beträgt etwa 5%. Wird der Cluster aus 13 Atomen vergrößert, besetzen die zusätzlichen Atome zunächst benachbarte Flächen des Ikosaeders. Sind die fünf Flächen, die eine Ecke des Ikosaeders umgeben besetzt, so kann auch auf der Ecke selbst ein neues Atom platziert werden. Der Grundzustand des Clusters mit 30 Atomen, der in Abb. 3.3 dargestellt ist, folgt diesem Schema sowie alle anderen Cluster mit $13 < N \leq 30$. Es ist leicht zu sehen, dass eine auf diese Weise konstruierte vollständige äußere Hülle zwar noch ikosaedrische Symmetrie besitzt, aber selbst kein Ikosaeder mehr ist. Die Atome auf den Flächen des ikosaedrischen Kerns bilden ein kleines Rhombenikositodekaeder. Sind auch die Ecken besetzt, so bilden 60 Dreiecke (5 an jeder Ecke des zentralen Ikosaeders) einen Körper mit 32 teilweise konkaven Ecken und 90 Kanten. Eine derartige Hülle bietet nur Platz für 32 Atome, was dazu führt, dass für größere Cluster eine andere Struktur favorisiert wird. In dieser bilden jeweils 6 Atome regelmäßige Dreiecke parallel zu den Flächen des zentralen Ikosaeders (Abb. 3.3 re.). Dieser Struktur entsprechen Grundzustände der Cluster mit $31 \leq N \leq 55$. Für $N = 55$ ist die Hülle vollständig und hat nun auch die Form eines Ikosaeders, die viele Kontakte, hohe Bindungsenergie und damit maximale Stabilität erzeugt.

Von diesem Konstruktionsprinzip weicht lediglich der Cluster mit $N = 38$ ab [39], dessen Grundzustandskonformation kein zentrales Ikosaeder aus 13 Atomen besitzt, sondern einem Teilstück eines flächenzentriert-kubischen (fcc) Kri-

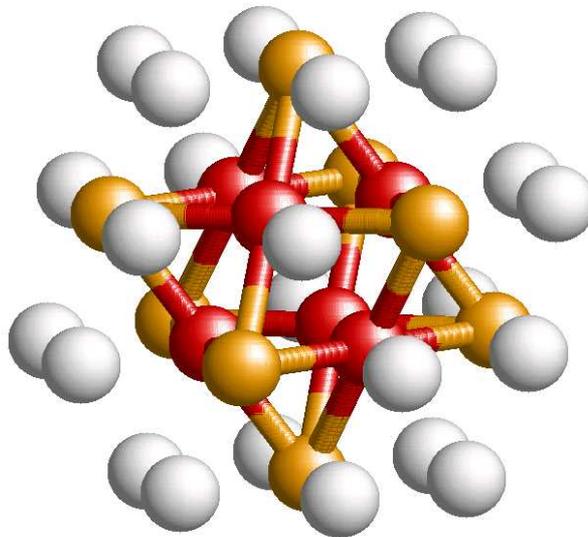


Abbildung 3.4: Die Grundzustandskonformation des Clusters aus 38 Atomen ist Teilstück eines flächenzentriert-kubischen Kristalls. Die zentrale Elementarzelle ist farbig hervorgehoben.

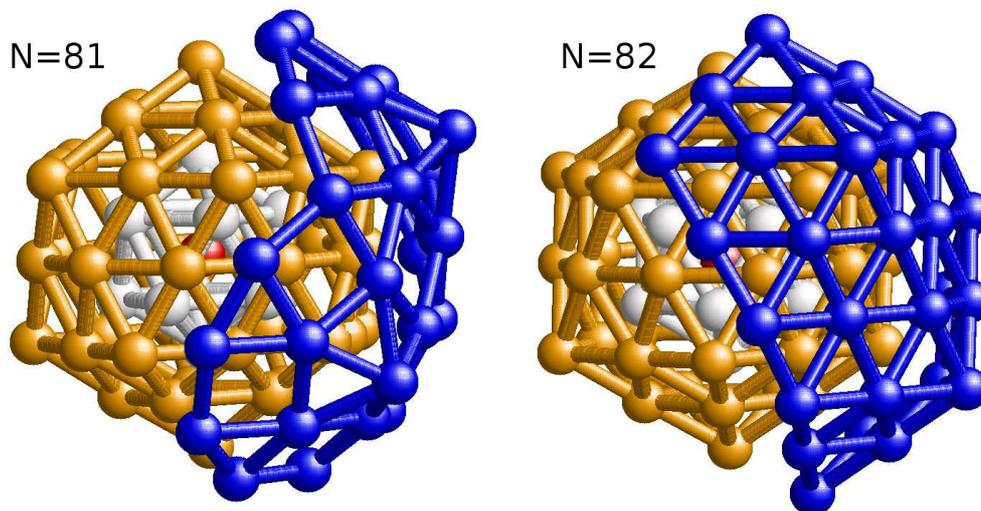


Abbildung 3.5: Verschiedene Strukturen der Hülle auf einem ikosaedrischen Kern aus 55 Atomen: anti-Mackay ($N = 81$) und Mackay ($N = 82$). Kontakte zwischen Atomen derselben Hülle sind eingezeichnet.

stalls entspricht (Abb. 3.4).

Übersteigt die Anzahl der Atome $N = 55$ bildet sich eine weitere Hülle. Dabei wird wieder zuerst der Platz auf den einzelnen Flächen des zentralen Ikosaeders optimal genutzt und es werden jeweils bis zu 3 Atome auf ihnen

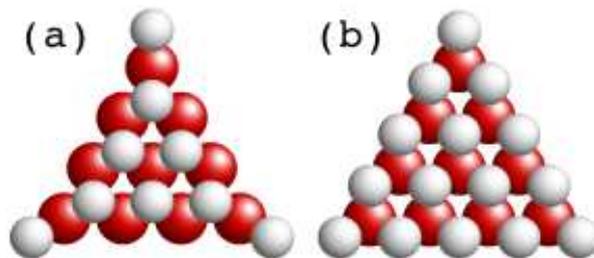


Abbildung 3.6: *Anti-Mackay- (a) und Mackay-Packung (b) auf einer Facette eines Ikosaeders aus 147 Atomen.*

platziert. Sind die fünf Flächen um eine Ecke besetzt, kann auch jetzt auf der Ecke selbst ein Atom gebunden werden. Cluster mit Größen $55 < N \leq 81$ und $N = 85$ haben fast alle im Grundzustand derartige Hüllen um einen aus 55 Atomen bestehenden ikosaedrischen Kern. Auch hier ändert sich die Hüllenstruktur für größere Cluster (Abb. 3.5), ist $N > 81$ und $N \neq 85$ nimmt die Hülle die Struktur des Kerns an, und bildet bei $N = 147$ das nächste vollständige Ikosaeder. Sucht man nach Gemeinsamkeiten der Hüllen der jeweils kleineren Cluster ($13 < N \leq 30$ und $55 < N \leq 81$) stellt sich heraus, dass die Atome an den Flächen des zentralen Ikosaeders einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) entsprechen. Im Gegensatz dazu stehen die jeweils größeren Cluster ($31 \leq N \leq 55$ und $82 \leq N \leq 147$), wo sich kubisch-flächenzentrierte Packungen finden. Ikosaeder aus einzelnen Kugeln wurden erstmalig von A. L. Mackay [40] beschrieben und werden daher auch Mackay-Ikosaeder genannt. Diesen kann man sich auch als Zusammenschluss von 20 fcc-Tetraedern vorstellen, deren Spitzen im Zentrum und auf den Ecken des Ikosaeders aufeinander liegen. Da nun für die größeren Cluster die innere fcc-Struktur in der Hülle fortgesetzt wird, heißt diese auch Mackay-Hülle. Im Fall der kleineren Cluster wird die dem Ikosaeder entsprechende Struktur an den Außenflächen durch die hcp-Ebene gewissermaßen invertiert woraus sich die Bezeichnung anti-Mackay-Hülle ableitet. In Abb. 3.6 sind beide Varianten auf einer Fläche des nächst-größeren Ikosaeders aus 147 Atomen dargestellt.

Auch im Intervall $55 < N < 147$ finden sich Grundzustände, die nicht dem ikosaedrischen Schema entsprechen (Abb. 3.7). Cluster mit 75, 76, 77, 102, 103 oder 104 bilden sogenannte dekaedrische Grundzustände [34, 35], bei denen sich die Atome um eine einzelne fünfzählige Symmetrieachse anordnen. Besteht der Cluster hingegen aus 98 Atomen, so bilden 20 von ihnen ein zentrales fcc-Tetraeder, an dessen Außenflächen eine weitere Atomlage in einer hcp-Packung gebunden wird, auf der wiederum die verbleibenden Atome binden [36]. Allen Clustern mit nicht-ikosaedrischen Grundzuständen ist gemein, dass sie sich in ihrer Atomanzahl stark von den „magischen Zahlen“ $N = 13, 55, 147, \dots$ unterscheiden, deren GEM die sehr stabilen kompletten Ikosaeder sind. D.h. die alternativen ikosaedrischen Konformationen haben mittelgroße unvollständige Hüllen, weichen daher relativ stark von der idealen sphärischen Gestalt ab und bieten im Vergleich mit kompletten Ikosaedern weniger Kontakte pro

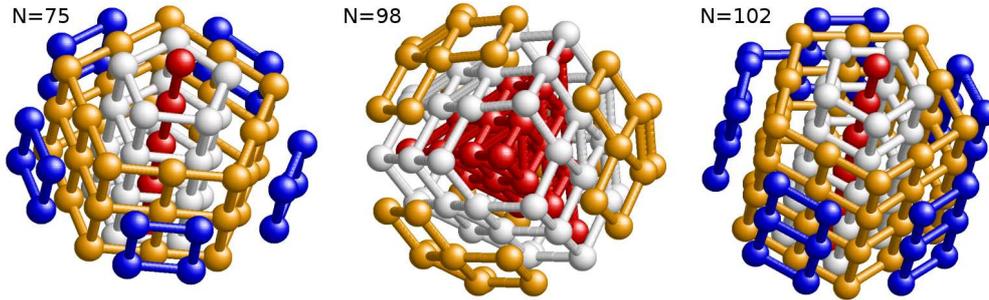


Abbildung 3.7: Nicht-ikosaedrische Grundzustände für verschiedene Clustergrößen. Kontakte zwischen Atomen mit ähnlicher Entfernung zur zentralen Symmetrieachse oder zum zentralen Tetraeder sind eingezeichnet.

N	ikosaedrisch	Grundzustand
38	147	144
75	328	319
76	333	323
77	338	328
98	437	432
102	457	449
103	462	454
104	467	459

Tabelle 3.1: Anzahl der Kontakte in ikosaedrischen und nicht-ikosaedrischen Konformationen für alle Cluster mit $N \leq 147$ und nicht-ikosaedrischem Grundzustand.

Atom. Umgekehrt unterscheiden sich die nicht-ikosaedrischen Konformationen für $N = 38, 75, 76, 77, 98, 102, 103, 104$ jeweils kaum von der optimalen Struktur mit perfekter Symmetrie, d.h. sie sind von ungefähr sphärischer Form und erlauben im Rahmen der jeweiligen Geometrie ein Maximum an Kontakten. Wie in Tab. 3.1 gezeigt wird, ist die Zahl der Kontakte für ikosaedrische Konformation immer noch deutlich größer, allerdings weichen bei diesen die einzelnen Atomabstände teilweise stark von der Gleichgewichtsdistanz des Potentials ab, was zu höherer Energie führt (Abb. 3.8). Allerdings spielen auch ikosaedrische Konformationen für diese Cluster eine Rolle. Unglücklicherweise erschweren sie die Suche nach dem Grundzustand erheblich, da die zugehörigen Täler der Energielandschaft im Vergleich zu jenen der nicht-ikosaedrischen Konformationen sehr breit sind und kanonische und multikanonische Ensemble auch bei tiefen Temperaturen bzw. Energien dominieren. Mit üblichen Monte-Carlo-Verfahren, die das detaillierte Gleichgewicht erfüllen, ist es daher nicht leicht diese Grundzustände zu finden. Es werden zumeist Optimierungsalgorithmen und generische Programme eingesetzt oder die Energielandschaft künstlich de-

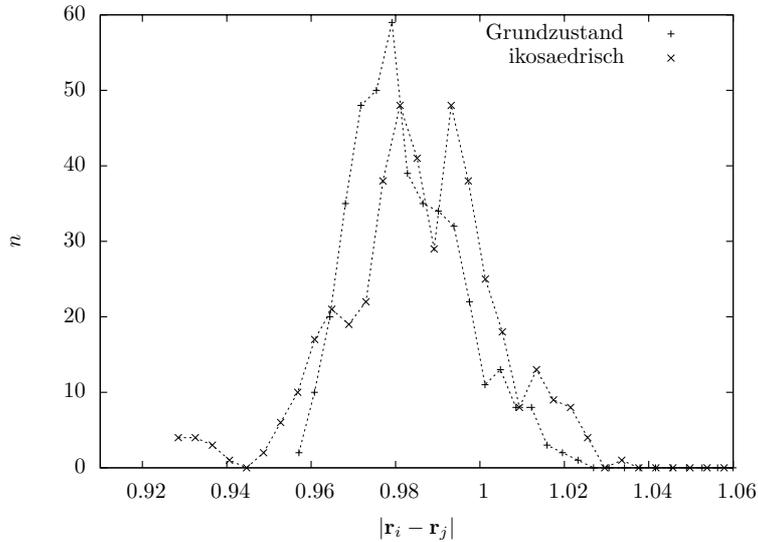


Abbildung 3.8: Erster Peak in der Paarverteilungsfunktion von ikosaedrischem und nicht-ikosaedrischem Minimum des Clusters mit 98 Atomen. Das Minimum des Potentials ist bei $r = 1$. Die ikosaedrische Geometrie erzeugt im Zentrum des Clusters starke Abweichungen zu kleineren Abständen ($r \approx 0.93$).

formiert, um dieses Problem zu bewältigen. In späteren Kapiteln wird ein neuer Algorithmus vorgestellt, der es erlaubt derartige Systeme ohne vorherige Kenntnis des Grundzustandes mit einer Simulation im Gleichgewicht zuverlässig zu finden und zu untersuchen.

Übersteigt die Systemgröße $N = 147$ die nächste Hülle nach dem bereits vertrauten Schema aufgebaut [37]. Anti-Mackay-Strukturen findet man für Cluster mit $151 \leq N \leq 168$ und $N = 177, 178$. Für $148 \leq N \leq 150$ kann zwar nicht von einer Mackay-Hülle gesprochen werden, aber die wenigen Atome, die nach der Formation des ikosaedrischen Kerns aus 147 Atomen verbleiben, werden auf Plätzen gebunden, die einer Mackay-Struktur (fcc) entsprechen. Das nächstgrößere Ikosaeder hat 309 Atome und die meisten der verbleibenden kleineren Cluster mit $168 < N \leq 309$ besitzen erwartungsgemäß Mackay-Hüllen. Es gibt aber auch Inseln ($186 \leq N \leq 192$ und $236 \leq N \leq 238$) mit dekaedrischen Grundzuständen in der Nähe der Werte von N , für die perfekte Dekaaeder konstruiert werden können ($N = 192, 238$). Strukturen, deren zentrale Atome wie für $N = 38$ oder $N = 98$ fcc-artig gepackt sind, sucht man im Intervall $147 \leq N \leq 309$ hingegen vergeblich.

Für sehr große Cluster werden ikosaedrische Konformationen keine Rolle mehr spielen. Geometrisch bedingt ungleiche Atomabstände existieren überall in ikosaedrischen Clustern und die so bedingte Energiedifferenz zum fcc-Kristall wächst deswegen ungefähr linear mit N . Der Nutzen der ikosaedrischen Gestalt liegt in der kleineren Oberfläche, durch die sich mehr Atome im Inneren befinden und mehr Kontakte bilden. Allerdings wächst die Oberfläche und mit ihr der

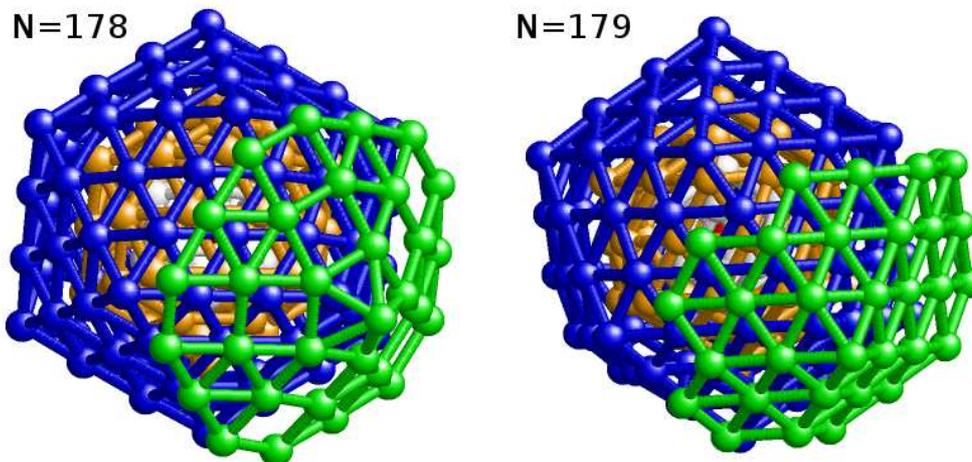


Abbildung 3.9: Verschiedene Strukturen der Hülle auf einem ikosaedrischen Kern aus 147 Atomen: anti-Mackay ($N = 178$) und Mackay ($N = 179$). Kontakte zwischen Atomen derselben Hülle sind eingezeichnet.

Energiegewinn nur mit $N^{\frac{2}{3}}$. Für atomare Lennard-Jones-Cluster erwartet man daher bei $N \approx 1600$ den Übergang zu dekaedrischen Grundzuständen und für $N > 200000$ fcc-Kristalle [41].

Thermodynamik

Dank mehrerer Studien [42–44], die in den letzten Jahren publiziert wurden und die das thermodynamische Verhalten der LJs zum Gegenstand haben, ist das Phasendiagramm für kleine LJs ($N \leq 147$) heute bekannt. In Abb. 3.10 erkennt man für alle Systemgrößen ein oder zwei Peaks in der Wärmekapazität. Der Tieftemperatur-Peak entspricht dabei dem Übergang von LJs mit einer Mackay-Grundzustandskonformation zu ikosaedrischen Konformationen mit anti-Mackay-Hülle. Für letztere ist die Hülle weniger dicht, die Atome haben mehr Bewegungsfreiheit, weswegen diese Konformationen im Zustandsraum ein größeres Volumen als die Mackay-Strukturen einnehmen. Dieser Übergang existiert für fast alle Cluster mit Mackay-Grundzustand, auch wenn er nicht immer in der Wärmekapazität klar erkennbar wird. Nähert sich die Systemgröße allerdings den „magischen“ Werten ($N = 55, 147$) verschmilzt er mit einem weiteren Übergang bei höherer Temperatur, welcher ebenfalls in der Wärmekapazität einen Peak erzeugt und für alle Clustergrößen existiert. Dieser zweite Übergang trennt ikosaedrische (anti-Mackay) Konformationen bei tieferer Temperatur von unstrukturierten tröpfchenartigen Zuständen bei höherem T . Es handelt sich daher um das Äquivalent eines flüssig-fest-Übergangs – echte Phasenübergänge treten hier nicht auf, da die Systeme endlich sind.

Für Systeme mit nicht-ikosaedrischen Grundzuständen kommt ein weiterer Übergang hinzu. Da, wie oben bereits erwähnt wurde, die GEM in diesen Fällen eine enge kaminartige Gestalt haben und sich mit wachsender Ener-

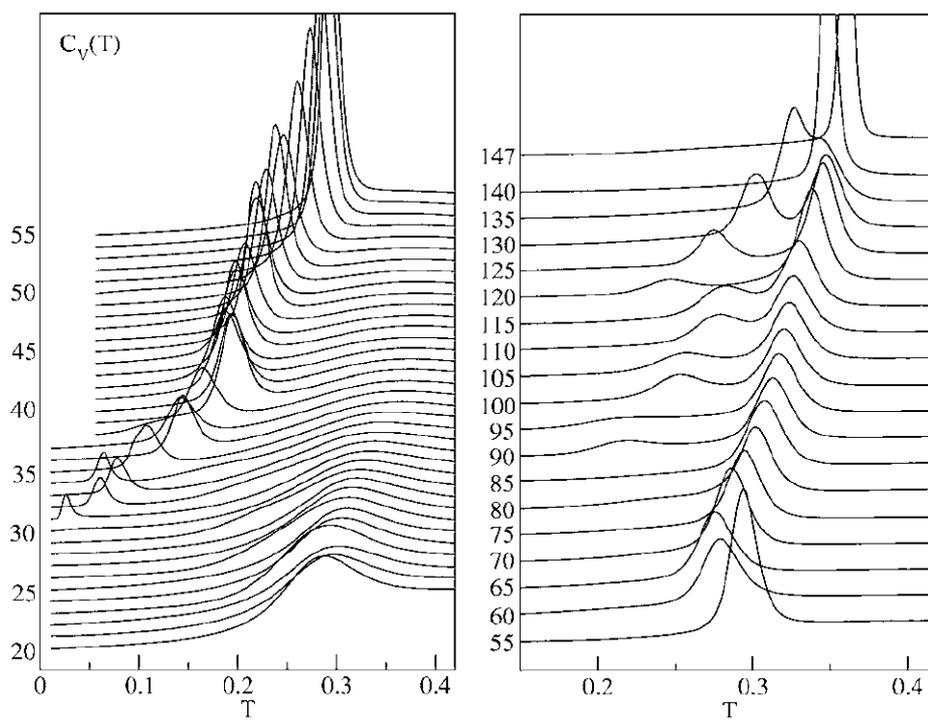


Abbildung 3.10: Wärmekapazitäten für kleine Lennard-Jones-Cluster mit $13 \leq N \leq 147$. Abb. aus [44], Copyright ©2006 American Institute of Physics.

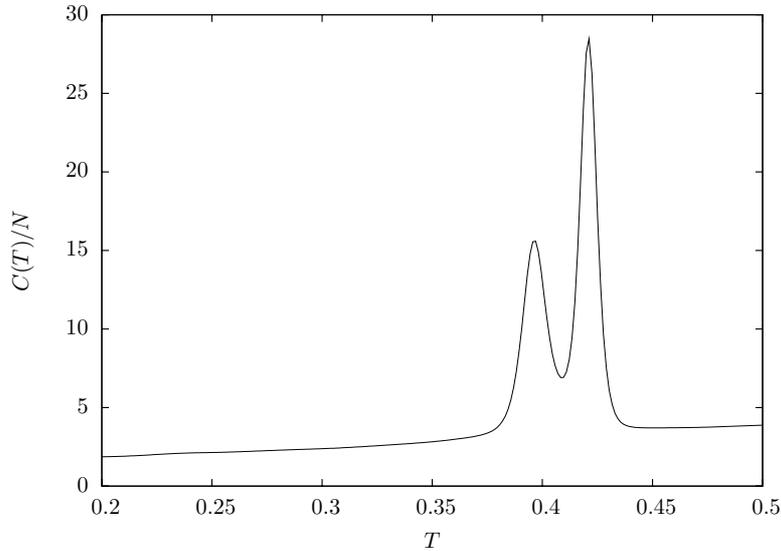


Abbildung 3.11: Wärmekapazität des Lennard-Jones-Clusters mit 309 Atomen.

gie nur langsam verbreitern, gehen die Systeme schon bei kleinen Anregungen in ausgedehntere ikosaedrische Minima über. Bereits bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet man daher einen kleinen Peak in der Wärmekapazität, der durch diesen Übergang erzeugt wird. Die Analyse mit Hilfe von Monte-Carlo-Computersimulation ist allerdings sehr schwierig, da die Energiebarrieren zwischen den Minima sehr hoch sind und das System zwischen beiden Konformationstypen nur über den Umweg der unstrukturierten Hoch-Energie-Phase wechseln kann. Neben exzessiven Parallel Tempering Simulationen [45, 46] werden daher Methoden verwendet, die auf der vorherigen Kenntnis der Grundzustände aufbauen, wie z.B. Näherungen, bei denen Energieminima von harmonischer Gestalt angenommen werden [41], oder Simulationen in künstlichen Energielandschaften [47, 48].

Eine weitere bemerkenswerte Studie [49] untersucht die Thermodynamik des Clusters mit 309 Atomen. Dieser hat wie beschrieben ein vollständiges Ikosaeder als Grundzustand und daher keinen Mackay–anti-Mackay–Übergang. Allerdings finden die Autoren trotzdem zwei Peaks in der Wärmekapazität (Abb. 3.11). Bei hohen Temperaturen dominieren erwartungsgemäß strukturlose tropfenartige Konformationen, während bei tiefen Temperaturen das Ikosaeder gebildet wird. Zwischen beiden Peaks finden sich jedoch Ikosaeder mit zahlreichen Oberflächendefekten, dekaedrische Zustände sowie Konformationen, die auf ein oder zwei zentralen Tetraedern aufbauen.

3.2.3 Klassifikation kristallartiger Konformationen

Im letzten Abschnitt ist die Bedeutung der verschiedenen Konformationstypen für das thermodynamische Verhalten der LJs deutlich gemacht worden. Um aber derartige Zusammenhänge und Abhängigkeiten überhaupt feststellen

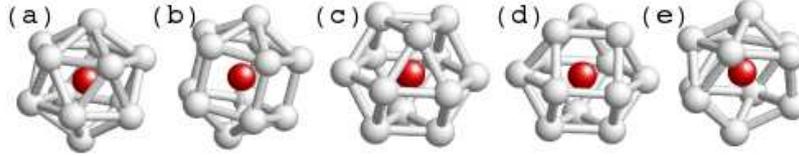


Abbildung 3.12: (a-d): Mögliche Konformationen der 12 Nachbaratome (weiß) eines inneren Atoms (rot): (a) Ikosaeder, (b) verlängerte Fünfecksbipyramide [52], (c) Kuboktaeder (fcc), (d) Dreiecksdoppelkuppel [52] (hcp). (e) Mögliche Konformation der 11 Nachbaratome eines Atoms auf einer Ecke des ikosaedrischen Kerns mit anti-Mackay-Außenhülle. Die eingezeichneten Stäbe repräsentieren Kontakte zwischen den Nachbaratomen.

zu können, ist es erforderlich, die Konformation eines Clusters hinsichtlich ihrer Geometrie zuverlässig zu klassifizieren. Mit etwas Übung ist es zwar nicht schwierig, den Typ der Außenhülle einer ikosaedrischen Konformation anhand von farbigen Darstellungen, gleich denen im vorigen Abschnitt, zu bestimmen, allerdings muss bekannt sein, welches Atom sich im Zentrum des Ikosaeders befindet, um solche Darstellungen überhaupt erzeugen zu können. Diese Aufgabe ist nicht trivial [46] und die dem Verfasser bekannten bestehenden Verfahren zu ihrer Lösung sind mathematisch aufwendig. Ein naiver Ansatz, besteht darin, das Atom zu wählen, das dem Schwerpunkt des Clusters am nächsten ist. Dies führt in vielen Fällen zum Ziel, schlägt aber fehl, wenn die Atome der Außenhülle auf einer Seite des Ikosaeders eine Kappe bilden und der Schwerpunkt des Clusters dann nicht mit dem Schwerpunkt des Ikosaeders zusammenfällt. In Abb. 3.12(a) ist die Anordnung der innersten 13 Atome eines Ikosaeders dargestellt, die natürlich ihrerseits auch einen Ikosaeder bilden und die es zu identifizieren gilt, wenn man das Zentrum finden möchte. In mehreren Arbeiten (z.B. [44–46, 50]) werden für diese und ähnliche Zwecke Bindungsorientierungsparameter Q_l [51] verwendet, für deren Berechnung die Orientierungswinkel $\{\Theta\}, \{\phi\}$ einer geeigneten Menge von N_b Bindungen als Argumente von Kugelflächenfunktionen Y_{lm} benutzt werden:

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} Y_{lm}(\Theta_i, \phi_i) \right| \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.7)$$

Eine Bindung ist hier die Verbindung zweier in Kontakt stehender Atome, wobei Atome Kontakte ausbilden, wenn ihr Abstand einen bestimmten Schwellwert unterschreitet. Um die ikosaedrische Zelle [Abb. 3.12(a)] im Zentrum des Clusters zu finden, kann man nun für alle Atome, die sich in der Nähe des Schwerpunktes des Clusters befinden, Bindungsorientierungsparameter mit Bindungen, an denen sie beteiligt sind, berechnen und mit den Werten, die der gesuchte Struktur entsprechen, vergleichen. In anderen Ansätzen werden Q_l mit allen Bindungen im Cluster berechnet, um direkt Aussagen über die Geometrie des ganzen Clusters zu erhalten.

Kugelflächenfunktionen sind sehr komplexe Funktionen, die Wurzeln, Fa-

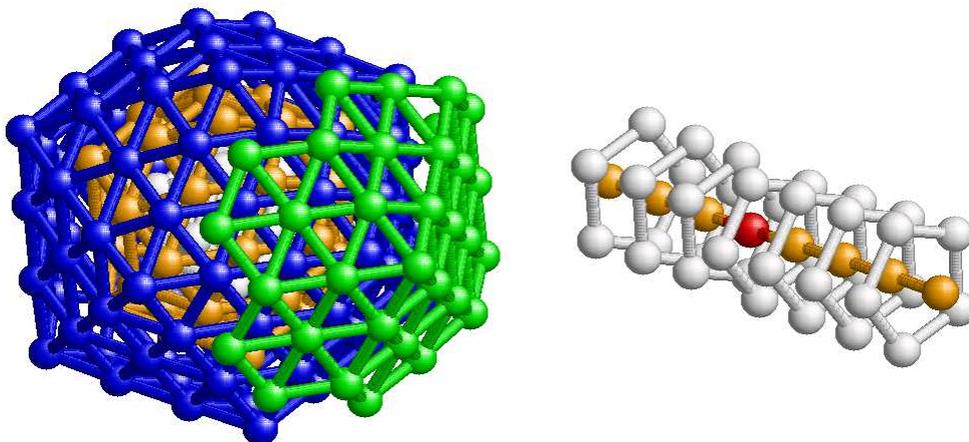


Abbildung 3.13: Cluster aus 179 Atomen in Mackay-Konformation (li.) und Atome entlang einer Symmetrieachse des Kerns (re.). Es gibt nur eine ikosaedrische Zelle.

kultäten, trigonometrische Funktionen und Exponentialfunktionen beinhalten und daher viel Rechenleistung verlangen. Es ist daher nicht praktikabel, während einer Monte-Carlo-Simulation bei jedem Update Bindungsorientierungsparameter auszurechnen, da dann die Simulation sehr langsam und ineffektiv würde. In manchen Fällen ließe sich die Dynamik der Simulation aber entscheidend verbessern, wenn zu jedem Zeitpunkt Informationen über die Geometrie des Clusters (bzw. des Polymers) verfügbar wären. Es besteht daher Bedarf an einer einfacheren aber dennoch zuverlässigen Methode der Charakterisierung. Es wäre wünschenswert, wenn sich diese ausschließlich auf die Abstände zwischen den Atomen (Monomeren) stützen würde, da diese ohnehin zur Berechnung der Energie bei jedem Schritt der Simulation aktualisiert werden müssen. Wir beschränken uns daher auf die Informationen einer Kontaktliste, in der alle benachbarten Atome bzw. Monomere verzeichnet sind. Atome bzw. Monomere gelten wieder als benachbart, wenn ihr Abstand einen Schwellwert r_{kon} unterschreitet. Dieser muss den Gleichgewichtsabstand r_0 des Lennard-Jones-Potentials überschreiten, für die im folgenden Kapiteln präsentierten Analysen und Simulationen ist $1.14 < \frac{r_{\text{kon}}}{r_0} < 1.23$. Die Anzahl der Kontakte eines Atoms ist selbst allerdings kein geeigneter Parameter zur Strukturaufklärung, da in den festen Phasen alle inneren Atome immer Kontakt zu genau 12 Nachbarn haben⁴. Die lokale Struktur spiegelt sich aber in der Anordnung dieser 12 Nachbaratome wieder und schlägt sich auch in der Anzahl der Kontakte zwischen ihnen nieder.

Abb. 3.12(a-d) zeigt alle Konformationen der 12 Nachbaratome oder -monomere, die bei tiefen Temperaturen auftreten. Kontakte der Nachbaratome sind durch Stäbe dargestellt. Die ikosaedrische Zelle in Abb. 3.12(a) ist die gesuchte Struktur, deren 30 Kontakte zwischen den Nachbaratomen den 30 Kanten

⁴Allerdings ist die Anzahl der Nachbarn ein geeigneter Indikator, der anzeigt, ob sich ein Atom an der Oberfläche des Systems befindet (siehe Kap. 4.5.3, 4.5.5).

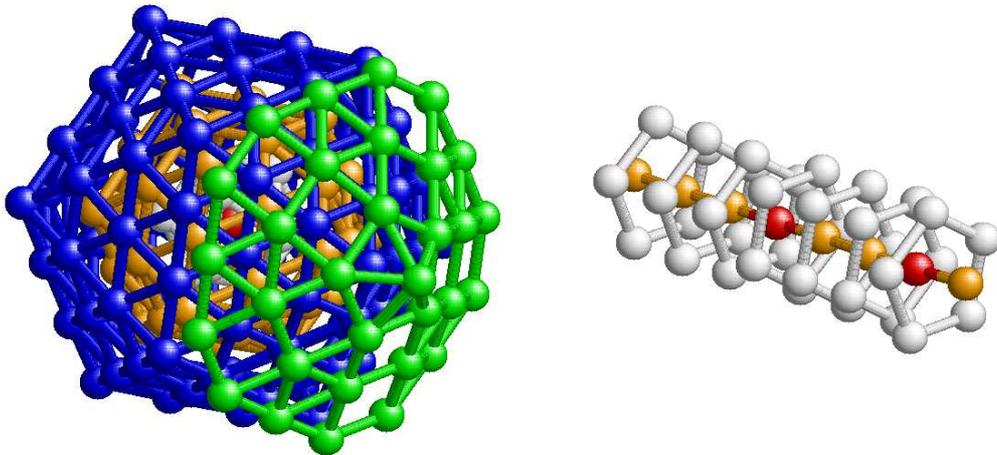


Abbildung 3.14: Cluster aus 178 Atomen in anti-Mackay-Konformation (li.) und Atome entlang einer Symmetrieachse des Kerns (re.). Es gibt zwei ikosaedrische Zellen.

eines Ikosaeders entsprechen. Es gibt bei tiefen Temperaturen keine alternative Struktur mit gleicher Zahl an Nachbar-Nachbar Kontakten, daher ist jedes Atom dessen 12 Nachbaratome untereinander 30 Kontakte bilden Zentrum einer ikosaedrischen Zelle. Im Zentrum eines jeden Ikosaeders findet sich eine solche Zelle. Existiert sie nicht, d.h. gibt es kein Atom mit 12 Nachbarn und 30 Nachbar-Nachbar Kontakten, dann kann die Konformation nicht ikosaedrisch sein! In dekaedrischen oder flächenzenriert-kubischen Strukturen treten diese Zellen nicht auf, man findet sie daher bei tiefen Temperaturen genau dann, wenn die Struktur ikosaedrische Geometrie hat.

Die Konformation mit der nächstkleineren Zahl an Nachbar-Nachbar Kontakten in Abb. 3.12(b) ist die verlängerte Fünfecksbipyramide nach Johnson [52]⁵. Im Vergleich mit dem Ikosaeder ist eines der durch die Nachbaratome gebildeten Fünfecke in seiner Ebene um $\frac{\pi}{5}$ gedreht, so dass nur noch zwei regelmäßige Fünfecke verbleiben und es zwischen diesen nur noch 5 statt 10 Kontakte gibt. Die Gesamtanzahl der Nachbar-Nachbar Kontakte reduziert sich daher auf 25. Als „Erbe“ des Ikosaeders besitzt diese Struktur fünfzählige Symmetrie. Man findet sie entlang der fünfzähligen Symmetrieachsen von ikosaedrischen und dekaedrischen Konformationen sowie in tetraedrischen Konformationen an den Kanten des zentralen Tetraeders.

Mit dem Wissen um die eben vorgestellten Strukturen lassen sich entscheidende Aspekte ikosaedrischer Geometrie verstehen. In Abb. 3.13 ist wieder der Mackay-Grundzustand des Clusters aus 179 Atomen dargestellt zusammen mit den Atome auf derjenigen Symmetrieachse des ikosaedrischen Kerns, die durch die Mackay-Kappe zeigt, sowie den Nachbarn dieser Atome. Letztere bilden zahlreiche Fünfecke, die zumeist die selbe Orientierung haben. Nur an einer Stelle sind zwei benachbarte Fünfecke gegeneinander um $\frac{\pi}{5}$ verdreht, was eine

⁵Johnson charakterisierte alle konvexen Polyeder, deren Flächen regelmäßige Polygone sind und die weder den Archimedischen noch den Platonischen Körpern zugeordnet werden können.

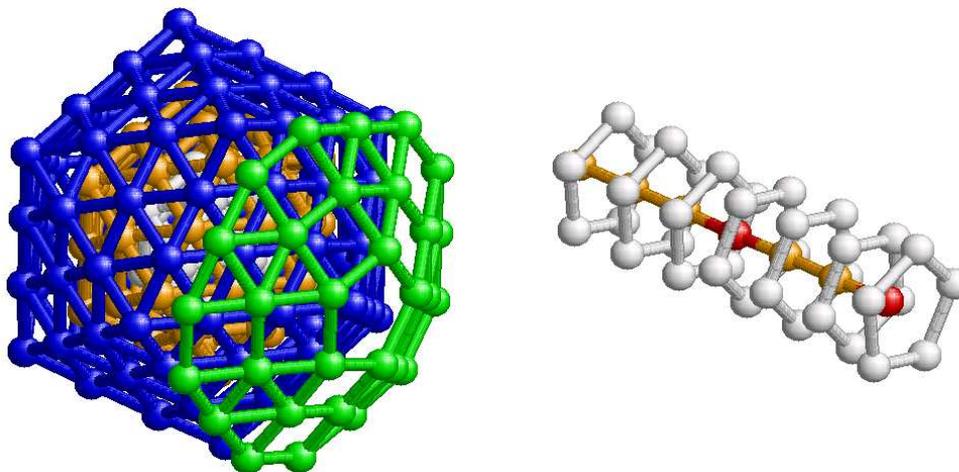


Abbildung 3.15: Cluster aus 177 Atomen in anti-Mackay-Konformation (li.) und Atome entlang einer Symmetrieachse des Kerns (re.). Neben der zentralen ikosaedrischen Zelle gibt es eine unvollständige ikosaedrische Zelle in der Peripherie.

ikosaedrische Zelle, den ikosaedrischen Kern um das Zentralatom (rot), anzeigt. Die anderen Atome auf der Achse sind, sofern sie sich nicht an den Enden der Achse befinden, Zentren von verlängerte Fünfecksbipyramiden, angezeigt durch die Fünfecke gleicher Orientierung⁶. Anders ist die Situation im Fall des Grundzustandes des Clusters aus 178 Atomen, der eine anti-Mackay-Außenhülle hat (Abb. 3.14). Da sich die Struktur an der Grenze des ikosaedrischen Kerns ändert, findet sich an dieser Stelle der Symmetrieachse eine weitere ikosaedrische Zelle. Dieser Umstand kann genutzt werden, um ikosaedrische Konformationen mit anti-Mackay-Hülle von solchen mit Mackay-Hülle zu unterscheiden. Findet man nur eine ikosaedrische Zelle, dann sind existierende Außenatome auf den Flächen des Ikosaeders in einer fcc-Packung. D.h., wenn es auf dem ikosaedrischen Kern eine größere unvollständige Außenhülle gibt, dann ist diese vom Mackay-Typ. Findet man dagegen mehr als eine ikosaedrische Zelle, dann bilden die Atome in jedem Fall einen ikosaedrischen Kern mit anti-Mackay-Hülle. Ist die Anzahl der Außenatome jedoch zu niedrig, so werden in einer anti-Mackay-Hülle die Ecken nicht besetzt (Abb. 3.15), man findet dann auf der Symmetrieachse die unvollständige ikosaedrische Zelle [Abb. 3.12(e)]. Diese kann ebenfalls leicht identifiziert werden, es ist bei tiefen Temperaturen die einzige Konformation eines Atoms mit 11 Nachbarn, die 25 Nachbar-Nachbar Kontakte erlaubt.

Als geeigneter Indikator zur geometrischen Klassifikation von Cluster- und Polymerkonformationen bei tiefen Temperaturen ergibt sich nun die Gesamtzahl von vollständigen und unvollständigen ikosaedrischen Zellen n_{ic} (Tab. 3.2).

⁶Der Verweis auf die relative Orientierung der Fünfecke ist hier nur aus Gründen der Anschaulichkeit gebracht. In der Computersimulation werden die Strukturen durch die Anzahl der Nachbar-Nachbar Kontakte identifiziert.

	Konformationstypen
$n_{ic} = 0$	nicht-ikosaedrisch
$n_{ic} = 1$	ikosaedrisch eventuell mit Mackay-Hülle
$n_{ic} > 1$	ikosaedrisch mit größerer anti-Mackay-Hülle

Tabelle 3.2: *Klassifikation von Konformationen anhand der Menge vollständiger und unvollständiger ikosaedrischer Zellen, n_{ic} .*

Diese Größe wurde in den Analysen und Simulationen, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden, zur Klassifikation der Konformation benutzt. Das bloße Zählen der Kontakte ist ein sehr einfaches Verfahren und Verbesserungen sind sehr wahrscheinlich möglich, jedoch hat sich diese Methode überraschend gut bewährt. Dies gilt nicht nur für die passive Analyse von Daten die unabhängig von n_{ic} erzeugt wurden, sondern auch für die aktive Einbindung der mit Hilfe von n_{ic} gewonnen Informationen in den Simulationsprozess zur Steigerung der Effektivität.

Es verbleiben noch zwei weitere mögliche Konformationen der 12 Nachbaratome eines inneren Atoms. In Abb. 3.12(c) ist das Kuboktaeder⁷ zu sehen, das den Grundbaustein von flächenzentriert-kubischen (fcc) Kristallen darstellt. Man findet es daher im fcc Grundzustand des Clusters mit $N = 38$ (Abb. 3.4) oder bei tetraedrischen Konformationen wie z.B. dem Grundzustand für $N = 98$ (Abb. 3.7) im Innern des zentralen Tetraeders. Außerdem in genügend großen ikosaedrischen und dekaedrischen Clustern und Polymeren, die man auch als Zusammenschluss einzelner fcc-Tetraeder auffassen kann.

Eine verwandte Struktur ist die Dreiecksdoppelkuppel nach Johnson [52] [Abb. 3.12(d)]. Sie entspricht einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp). Allerdings findet man für Lennard-Jones-Cluster und Polymere keine räumlich ausgedehnten Bereiche, in denen nur derartige Konformationen auftreten. Vielmehr existieren sie immer dort, wo zwei fcc Domänen aneinander grenzen und nahe der Oberfläche der Systeme z.B. bei anti-Mackay-Außenhüllen.

Sowohl die Dreiecksdoppelkuppel als auch das Kuboktaeder erlauben 24 Nachbar-Nachbar Kontakte, zu ihrer Unterscheidung müssen daher zusätzliche Informationen gewonnen werden. Eine naheliegende Möglichkeit ist, festzustellen, ob zwei Nachbarn des zentralen Atoms, die ihrerseits benachbart sind und demnach eine Kante bilden, beide in gemeinsamen Kontakt mit mehr als einem weiteren Nachbarn des Zentralatoms sind. Dies entspricht der Frage, ob eine Kante in Abb. 3.12 zu zwei Dreiecken gehört. Ist dies der Fall und gibt es insgesamt genau 24 Nachbar-Nachbar Kontakte, dann handelt es sich um eine Dreiecksdoppelkuppel.

In Abb. 3.16 und Abb. 3.17 ist die Anordnung der verschiedenen Zelltypen für eine tetraedrische und eine ikosaedrische Konformation dargestellt. Ihnen ist gemein, dass sich an den Kanten der fcc-Tetraeder verlängerte Fünfecksbipyramiden [Abb. 3.12(b)] befinden und die Grenzflächen der Tetraeder durch

⁷Das Kuboktaeder ist ein Archimedischer Körper, d.h. die Flächen sind regelmäßige Polygone und die Ecken sind ununterscheidbar.

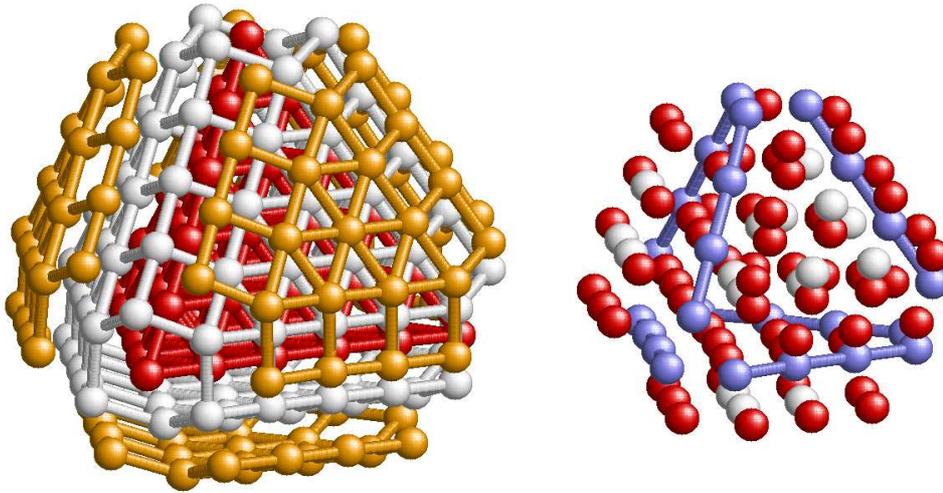


Abbildung 3.16: *Verschiedene Darstellungen einer tetraedrischen Konformation des Clusters aus 234 Atomen. Links: Atome mit ähnlichem Abstand zum zentralen Tetraeder sind untereinander verbunden und gleich gefärbt. Rechts (nur innere Atome): Zentren von verlängerten Fünfecksbipyramiden sind blau, Zentren von Kuboktaedern weiß und Zentren von Dreiecksdoppelkuppeln rot gefärbt. Die Kanten des Tetraeders sind angedeutet.*

Dreiecksdoppelkuppeln [Abb. 3.12(d)] gebildet werden. Da die Identifikation dieser Zellen sehr einfach ist und kaum Rechenleistung beansprucht, erscheinen Anwendungen möglich, die über das bloße Zählen von ikosaedrischen Zellen hinausgehen und Strukturen auch im Grenzbereich zwischen flüssigen und festen Konformationen zuverlässig identifizieren.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Grundzustände

Für die meisten Kettenlängen ähnelt die Grundzustandskonformation dem GEM des entsprechenden LJC, d.h. für die große Mehrheit der Polymere findet man ikosaedrische Grundzustände. Grund dafür ist, dass sich das Minimum des FENE-Bindungspotentials an derselben Stelle befindet wie das Minimum des modifizierten Lennard-Jones-Potentials. Die Abstände der Atome in den Cluster-Grundzustandskonformationen unterscheiden sich nur geringfügig von dieser Gleichgewichtsdistanz. Kommen Bindungen hinzu, entsteht daher nur ein unbedeutender Energiebeitrag. Der kleinste vollständige Ikosaeder wird bei $N = 13$ gebildet, mit zunehmender Kettenlänge werden die hcp-Positionen auf seinen Flächen besetzt und eine Hülle vom anti-Mackay-Typ entsteht. Wie bei LJC's setzt sich dies bis zu einer Systemgröße von $N = 30$ fort, größere Polymere mit $31 \leq N \leq 55$ haben hingegen einen Mackay-Grundzustand mit fcc-gepackten äußeren Monomeren, wobei für $N = 55$ die zweite Hülle vollständig ist und das nächste komplette Ikosaeder gebildet wird.

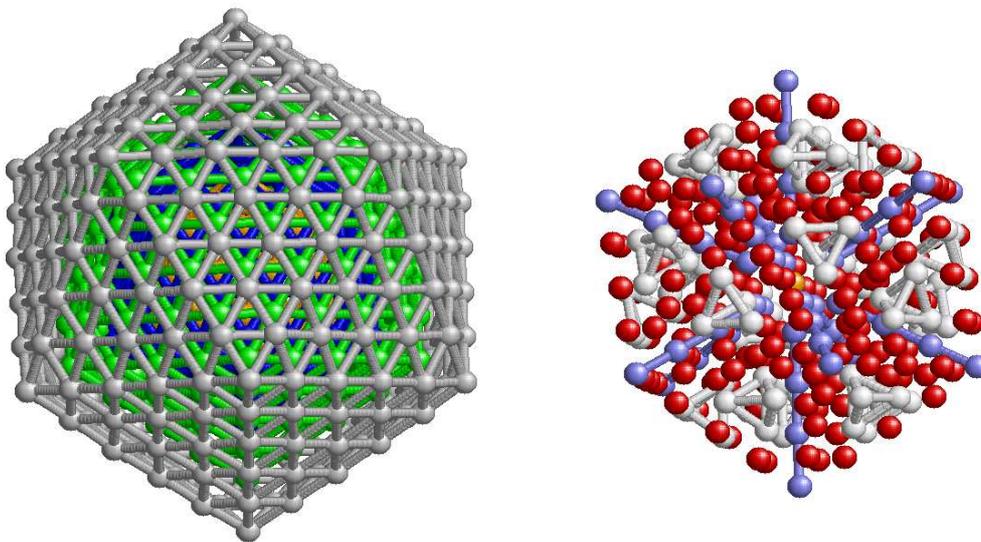


Abbildung 3.17: Verschiedene Darstellungen des ikosaedrischen Grundzustandes des Clusters aus 561 Atomen. Links: Atome in derselben Schale sind untereinander verbunden und gleich gefärbt. Rechts (nur innere Atome): Das Zentrum der ikosaedrischen Zelle ist gelb, Zentren von verlängerten Fünfecksbipyramiden blau, Zentren von Kuboktaedern weiß und Zentren von Dreiecksdoppelkuppeln rot gefärbt. Die Kanten der 20 fcc-Tetraeder, aus denen das Ikosaeder zusammengesetzt ist, sind durch die verbundenen Zentren der verlängerten Fünfecksbipyramiden angedeutet. Benachbarte Zentren von Kuboktaedern sind ebenfalls verbunden worden, um die Zentren der 20 fcc-Tetraeder zu markieren.

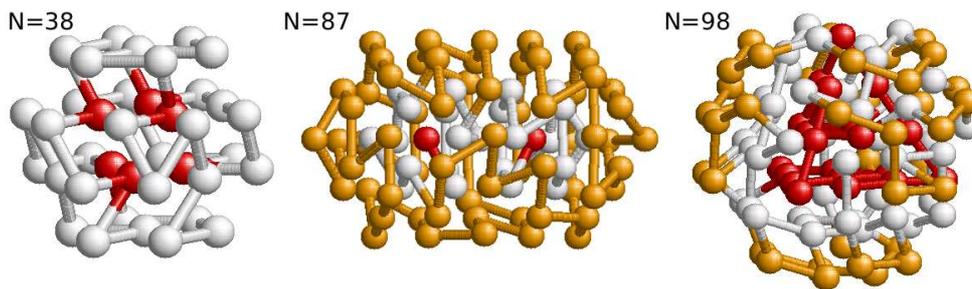


Abbildung 3.18: Nicht-ikosaedrische Konfigurationen mit minimaler Energie. Abgeschnittenes Oktaeder ($N = 38$), ikosaedrischer Doppelkern ($N = 87$) und Zustand mit tetraedrischer Symmetrie ($N = 98$).

N	E_{\min}	Beschr.	N	E_{\min}	Beschr.	N	E_{\min}	Beschr.
13	-43.0271	Mackay	63	-302.668	anti-Mackay	113	-592.731	Mackay
14	-46.3538	anti-Mackay	64	-308.317	anti-Mackay	114	-599.167	Mackay
15	-50.6249	anti-Mackay	65	-313.189	anti-Mackay	115	-605.446	Mackay
16	-54.8867	anti-Mackay	66	-318.805	anti-Mackay	116	-611.896	Mackay
17	-59.1522	anti-Mackay	67	-324.435	anti-Mackay	117	-616.791	Mackay
18	-64.0795	anti-Mackay	68	-330.018	anti-Mackay	118	-622.677	Mackay
19	-69.9466	anti-Mackay	69	-335.89	anti-Mackay	119	-628.694	Mackay
20	-74.1958	anti-Mackay	70	-342.39	anti-Mackay	120	-633.687	Mackay
21	-78.4022	anti-Mackay	71	-348.266	anti-Mackay	121	-639.87	Mackay
22	-83.231	anti-Mackay	72	-353.113	anti-Mackay	122	-646.409	Mackay
23	-88.9092	anti-Mackay	73	-358.656	anti-Mackay	123	-652.559	Mackay
24	-93.1051	anti-Mackay	74	-364.26	anti-Mackay	124	-659.107	Mackay
25	-97.7823	anti-Mackay	75	-370.17	dekaedrisch	125	-664.899	Mackay
26	-103.257	anti-Mackay	76	-375.1	dekaedrisch	126	-670.228	Mackay
27	-107.665	anti-Mackay	77	-380.802	dekaedrisch	127	-676.816	Mackay
28	-112.225	anti-Mackay	78	-386.035	anti-Mackay	128	-682.935	Mackay
29	-117.45	anti-Mackay	79	-392.477	anti-Mackay	129	-689.54	Mackay
30	-121.928	anti-Mackay	80	-398.156	anti-Mackay	130	-695.616	Mackay
31	-127.03	Mackay	81	-403.83	Mackay*	131	-702.175	Mackay
32	-132.716	Mackay	82	-409.638	Mackay	132	-707.157	Mackay
33	-137.534	Mackay	83	-415.446	Mackay	133	-713.277	Mackay
34	-142.345	Mackay	84	-420.603	Mackay	134	-719.806	Mackay
35	-147.71	Mackay	85	-426.42	Mackay*	135	-726.386	Mackay
36	-153.394	Mackay	86	-432.475	Doppelkern*	136	-732.95	Mackay
37	-158.209	Mackay	87	-438.915	Doppelkern*	137	-739.526	Mackay
38	-164.327	fcc	88	-444.632	Mackay	138	-746.11	Mackay
39	-170.347	Mackay	89	-451.081	Mackay	139	-752.643	Mackay
40	-175.16	Mackay	90	-456.9	Mackay	140	-759.232	Mackay
41	-180.025	Mackay	91	-462.712	Mackay	141	-765.802	Mackay
42	-185.386	Mackay	92	-468.511	Mackay	142	-772.356	Mackay
43	-191.051	Mackay	93	-473.673	Mackay	143	-778.939	Mackay
44	-195.923	Mackay	94	-479.469	Mackay	144	-785.514	Mackay
45	-201.558	Mackay	95	-485.291	Mackay	145	-792.062	Mackay
46	-208.018	Mackay	96	-491.001	Mackay	146	-798.642	Mackay
47	-212.884	Mackay	97	-497.164	Mackay	147	-805.309	Mackay
48	-218.562	Mackay	98	-503.489	Mackay*	148	-809.247	Mackay
49	-225.008	Mackay	99	-509.927	Mackay	149	-814.286	Mackay
50	-229.963	Mackay	100	-515.738	Mackay	150	-820.287	Mackay
51	-236.033	Mackay	101	-521.566	Mackay	151	-825.682	anti-Mackay
52	-242.525	Mackay	102	-526.772	Mackay*	152	-831.361	anti-Mackay
53	-249.011	Mackay	103	-532.604	Mackay*	153	-837.079	anti-Mackay
54	-255.522	Mackay	104	-538.409	Mackay*	154	-842.494	anti-Mackay
55	-262.033	Mackay	105	-544.073	Mackay	155	-848.417	anti-Mackay
56	-266.005	anti-Mackay	106	-550.223	Mackay	156	-854.679	anti-Mackay
57	-270.317	anti-Mackay	107	-556.565	Mackay	157	-861.248	anti-Mackay
58	-275.913	anti-Mackay	108	-563.006	Mackay	158	-866.959	anti-Mackay
59	-280.833	anti-Mackay	109	-568.805	Mackay	159	-872.651	anti-Mackay
60	-286.5	anti-Mackay	110	-574.61	Mackay	160	-877.986	anti-Mackay
61	-292.161	anti-Mackay	111	-580.298	Mackay	161	-883.9	anti-Mackay
62	-297.007	anti-Mackay	112	-586.448	Mackay	162	-890.112	anti-Mackay

Tabelle 3.3: Minimalenergien aller untersuchten Polymere. Ein * indiziert, dass sich die Konformation vom Grundzustand des Lennard-Jones-Clusters unterscheidet.

N	E_{\min}	Beschr.	N	E_{\min}	Beschr.	N	E_{\min}	Beschr.
163	-896.688	anti-Mackay	212	-1198.92	Mackay	261	-1506.01	Mackay
164	-902.393	anti-Mackay	213	-1205.55	Mackay	262	-1512.06	Mackay
165	-908.095	anti-Mackay	214	-1211.31	Mackay	263	-1518.48	Mackay
166	-913.377	anti-Mackay	215	-1217.16	Mackay	264	-1524.26	Mackay
167	-919.647	anti-Mackay	216	-1222.98	Mackay	265	-1530.77	Mackay
168	-926.219	anti-Mackay	217	-1228.62	Mackay	266	-1537.43	Mackay
169	-931.972	Mackay	218	-1234.85	Mackay	267	-1543.99	Mackay
170	-938.515	Mackay	219	-1241.42	Mackay	268	-1550.56	Mackay
171	-945.067	Mackay	220	-1247.49	Mackay	269	-1557.2	Mackay
172	-951.605	Mackay	221	-1253.77	Mackay	270	-1563.38	Mackay
173	-958.186	Mackay	222	-1260.34	Mackay	271	-1569.82	Mackay
174	-964.046	Mackay	223	-1266.62	Mackay	272	-1576.18	Mackay
175	-969.86	Mackay	224	-1273.17	Mackay	273	-1582.69	Mackay
176	-975.697	Mackay	225	-1279.47	Mackay	274	-1588.45	Mackay
177	-981.954	anti-Mackay	226	-1285.93	Mackay	275	-1595.09	Mackay
178	-987.716	anti-Mackay	227	-1292.2	Mackay	276	-1601.62	Mackay
179	-993.354	Mackay	228	-1298.72	Mackay	277	-1608.2	Mackay
180	-999.936	Mackay	229	-1304.96	Mackay	278	-1614.71	Mackay
181	-1006.01	Mackay	230	-1311.5	Mackay	279	-1621.43	Mackay
182	-1011.85	Mackay	231	-1317.33	Mackay	280	-1627.94	Mackay
183	-1017.66	Mackay	232	-1323.1	Mackay	281	-1634.17	Mackay
184	-1023.5	Mackay	233	-1328.89	Mackay	282	-1640.7	Mackay
185	-1029.35	Mackay*	234	-1335.14	Mackay	283	-1646.89	Mackay
186	-1035.86	Mackay*	235	-1341.67	Mackay	284	-1653.46	Mackay
187	-1042.03	Mackay*	236	-1347.87	Mackay*	285	-1659.28	Mackay
188	-1048.03	Mackay*	237	-1353.96	dekaedrisch	286	-1665.86	Mackay
189	-1054.34	dekaedrisch	238	-1360.52	dekaedrisch	287	-1672.4	Mackay
190	-1061.3	dekaedrisch	239	-1366.83	Mackay	288	-1679.02	Mackay
191	-1067.85	dekaedrisch	240	-1373.27	Mackay	289	-1685.57	Mackay
192	-1074.42	dekaedrisch	241	-1379.61	Mackay	290	-1692.12	Mackay
193	-1079.92	Mackay	242	-1386.19	Mackay	291	-1698.66	Mackay
194	-1086.55	Mackay	243	-1392.48	Mackay	292	-1706.21	Mackay
195	-1092.86	Mackay	244	-1398.84	Mackay	293	-1712.65	Mackay
196	-1099.4	Mackay	245	-1405.15	Mackay	294	-1719.01	Mackay
197	-1105.18	Mackay	246	-1411.75	Mackay	295	-1726.05	Mackay
198	-1111.06	Mackay	247	-1418.02	Mackay	296	-1733.24	Mackay
199	-1116.88	Mackay	248	-1424.54	Mackay	297	-1741.26	Mackay
200	-1122.7	Mackay	249	-1430.74	Mackay	298	-1747.85	Mackay
201	-1128.75	Mackay	250	-1437.27	Mackay	299	-1754.42	Mackay
202	-1135.32	Mackay	251	-1443.5	Mackay	300	-1761.06	Mackay
203	-1141.41	Mackay	252	-1450.09	Mackay	301	-1767.55	Mackay
204	-1147.45	Mackay	253	-1456.29	Mackay	302	-1774.15	Mackay
205	-1153.98	Mackay	254	-1462.86	Mackay	303	-1780.8	Mackay
206	-1160.55	Mackay	255	-1469.05	Mackay	304	-1787.38	Mackay
207	-1167.08	Mackay	256	-1475.68	Mackay	305	-1793.95	Mackay
208	-1173.35	Mackay	257	-1481.95	Mackay	306	-1800.46	Mackay
209	-1179.86	Mackay	258	-1488.46	Mackay	307	-1807.12	Mackay
210	-1186.11	Mackay	259	-1493.33	Mackay	308	-1813.66	Mackay
211	-1192.67	Mackay	260	-1499.49	Mackay	309	-1820.68	Mackay

Tabelle 3.4: Fortsetzung von Tab. 3.3.

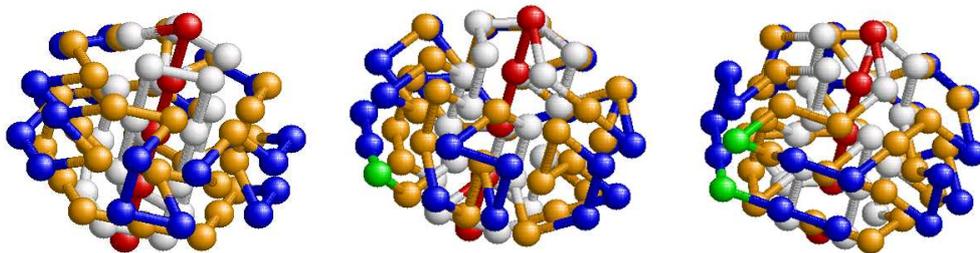


Abbildung 3.19: *Dekaedrische Konformationen für Polymere der Länge 75, 76 und 77.*

Eine Ausnahme bildet auch hier das Polymer mit $N = 38$, das bei $T = 0$ ein abgeschnittenes fcc-Oktaeder bildet (Abb. 3.18).

Die dritte Schale wird nach demselben Prinzip gebildet. Anfangs werden überschüssige Monomere auf den Flächen des zentralen Ikosaeders in einer anti-Mackay-Struktur gebunden, bis sich bei $N \approx 80$ der Übergang zu Mackay-Außenhüllen vollzieht. Ausnahmen sind auch bei den Polymeren die Größen $N = 75, 76, 77$, wo dekaedrische GEM auftreten (Abb. 3.19). Für $N > 80$ unterscheiden sich allerdings einige Grundzustände von ihren Cluster-Pendants. Wird das Lennard-Jones-Potential bei $r_c = 2.5\sigma$ abgeschnitten, so findet man ikosaedrische Polymer-Grundzustände mit Mackay-Außenhülle für $N = 81, 85, 98, 102, 103, 104$ und zwei sich überlappende ikosaedrische Kerne für $N = 86, 87$ (Abb. 3.18). Die Grundzustände der entsprechenden Lennard-Jones-Cluster sind ikosaedrisch mit anti-Mackay-Hülle ($N = 81, 85$), ikosaedrisch mit Mackay-Hülle ($N = 86, 87$), tetraedrisch ($n = 98$) bzw. dekaedrisch ($N = 102, 103, 104$). Diese Unterschiede sind ausschließlich durch die Modifikation des Lennard-Jones-Potentials bedingt, ohne cutoff ($r_c = \infty$) stimmen die Grundzustandskonformationen von Polymeren und LJC's wieder überein. Die nicht-ikosaedrischen Konformationen für $N = 98, 102, 103, 104$, die dann erzeugt werden, sind in Abb. 3.18 und Abb. 3.20 zu sehen.

Für $N > 147$ sind keine detaillierten Untersuchungen durchgeführt worden. Ergebnisse einer großmultikanonischen Simulation (Kap. 4.4.10) legen jedoch nahe, dass mit $r_c = 2.5\sigma$ anti-Mackay-Grundzustände für $N \leq 168$ und $N = 177, 178$ existieren (Tab. 3.3 und 3.4). Dies entspräche genau dem Verhalten der LJC's und ist deswegen recht wahrscheinlich, es besteht aber keine letzte Gewissheit.

Die Energie der Konfigurationen mit minimaler Energie, die aus dieser großmultikanonischen Simulation entstammen, wurde mit dem Conjugate-Gradient-Algorithmus [53] weiter minimiert und es wurde ein Polynom dritten Grades subtrahiert, um eine möglichst flache Funktion zu erzeugen und dabei lokale Extrema zu erhalten. Dieses Polynom, $e_{\min}^{\text{iko}}(E)$, verbindet die Minimumsenergien

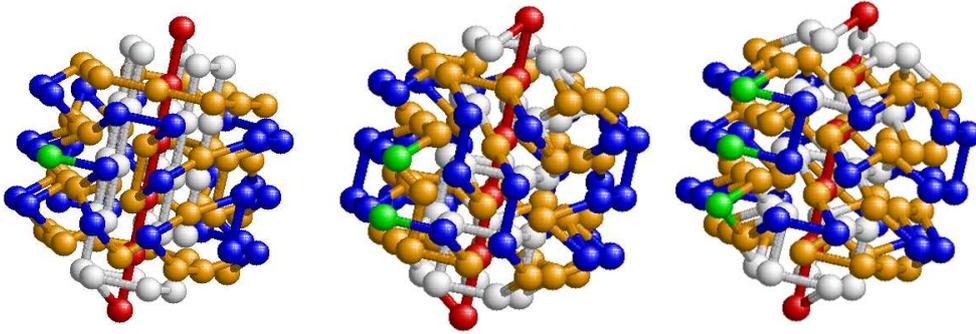


Abbildung 3.20: *Dekaedrische Konformationen für Polymere der Länge 102, 103 und 104.*

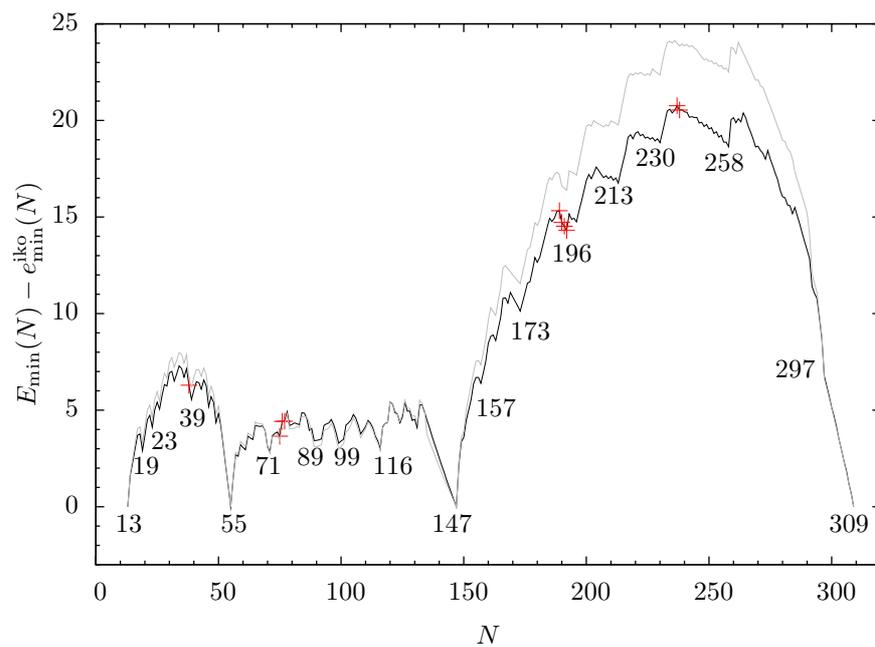


Abbildung 3.21: *Minimumsenergien E_{\min} aus großmultikanonischen Simulationen ($r_c = 2.5\sigma$). Um eine flachere Verteilung zu erhalten, wurde ein Polynom dritten Grades, $e_{\min}^{\text{iko}}(E)$, subtrahiert. Minima entsprechen besonders stabilen Grundzuständen, die entsprechenden Systemgrößen sind eingetragen. Rote Kreuze bezeichnen Systeme, für welche die Konfiguration minimaler Energie von nicht-ikosaedrischer Struktur ist. Die graue Linie zeigt den Verlauf der entsprechenden Funktion für Lennard-Jones-Cluster.*

der Polymere mit $N = 13, 55, 147, 309$ und es ist

$$e_{\min}^{\text{iko}}(E) = 1.2565 \cdot 10^{-5} N^3 + 0.00784687 N^2 + 4.72996 N - 19.7611. \quad (3.8)$$

In Abb. 3.21 ist die resultierende Funktion gezeichnet und die Systemgrößen der prägnantesten lokalen Minima sind benannt. Die ihnen zugehörigen ikosaedrischen Konformationen (Abb. 3.22) zeichnen sich durch Außenhüllen aus, in denen die Monomerpositionen näherungsweise symmetrisch⁸ sind und viele Monomer-Monomer Kontakte ermöglicht werden. Sobald mehr als eine Fläche besetzt ist, lassen alle Transformationen, die die Hülle auf sich selbst abbilden, auch den Kern invariant und deswegen gehört der gesamte Grundzustand zu derselben Symmetriegruppe wie die Hülle. In Tab. 3.5 sind diese zusammen mit einer kurzen Beschreibung der Hülle für die Konformationen aus Abb. 3.22 aufgeführt.

Es gibt wahrscheinlich auch im Intervall $147 \leq N \leq 309$ mit $r_c = 2.5\sigma$ nicht-ikosaedrische Grundzustände. Dekaedrische Konformationen haben minimale Energie bei $189 \leq N \leq 192$ und $N = 237, 238$ und somit in der Nähe der Werte $N = 192, 238$, die komplette Dekaeder ermöglichen (Abb. 3.23). Die dekaedrischen Inseln sind im Falle der LJC's größer [37]. In den Fällen $N = 185, 186, 187, 188, 236$, wo die LJC's dekaedrische GEMs bilden, gibt der relativ geringe Cutoff-Radius der Polymere den Ausschlag zugunsten ikosaedrischer Konformationen. Es wiederholt sich hier das Verhalten, dass bereits von der dritten Schale für $N = 98, 102, 103, 104$ bekannt ist.

3.3.2 Thermodynamik der Polymere mit $N = 13, 55, 147, 309$

Besondere Bedeutung kommt den Systemen $N = 13, 55, 147, 309$ zu, da deren Grundzustände komplette Ikosaeder sind. Jedes dieser Systeme wurde in langen multikanonischen Simulationen mit hoher Genauigkeit untersucht. Die aus den Simulationen resultierenden Zustandsdichten sind in Abb. 3.24 dargestellt.

Die hohe Symmetrie der Ikosaeder erlaubt viele Monomer-Monomer Kontakte und somit große Bindungsenergie. Der Tieftemperaturbereich ist daher von den sehr stabilen Ikosaedern dominiert. Mit ansteigender Temperatur wird zwar deren Struktur zunächst beibehalten, doch bilden sich Oberflächendefekte aus, insbesondere die schwächer gebundenen Eckmonomere tendieren dann dazu, auf die Flächen zu wandern [Abb. 3.25(a)]. Größere Umstrukturierungen innerhalb der festen Phase finden jedoch nicht statt.

Mit steigender Temperatur nähern sich die Systeme dem flüssig-fest Übergang im Bereich $0.3 < T < 0.5$. Dieser wird angezeigt durch Peaks in den Wärmekapazitäten (Abb. 3.26) und den Temperaturableitungen der Gyrationenradien (Abb. 3.27). Wechseln die Systeme von einer Phase in die andere, erhöhen sich Energie und Gyrationenradius sprunghaft. An der Übergangstemperatur findet man eine bimodale Energieverteilung (Abb. 3.28), die an einen Phasenübergang erster Ordnung erinnert. Die untersuchten Systeme sind

⁸Ursache für Abweichungen sind die Bindungspotentiale, die einzelne Monomer-Monomer Abstände in Richtung r_0 verschieben (s. Kap. 3.3.3).

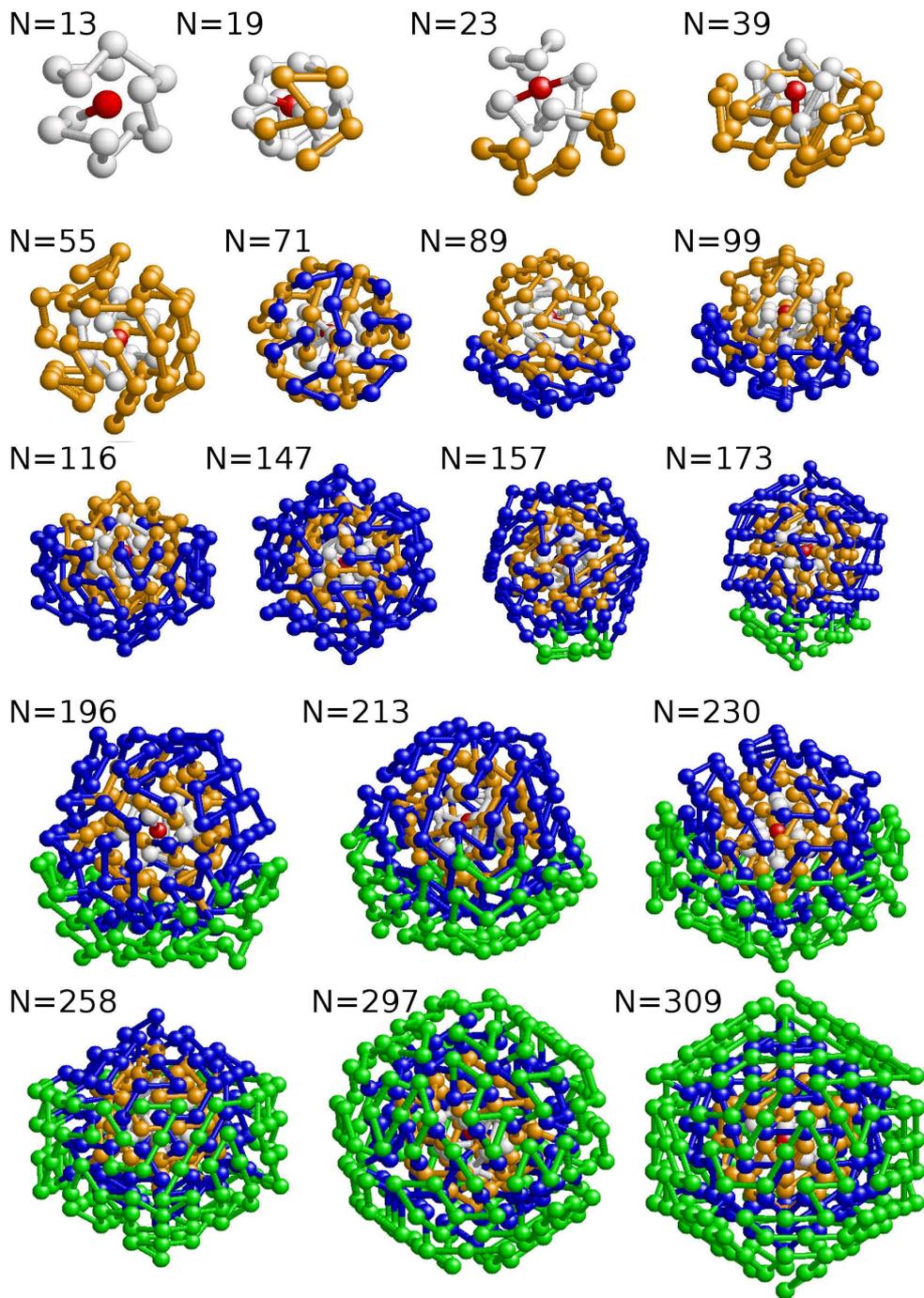


Abbildung 3.22: Icosaedrische Konfigurationen mit minimaler Energie. Dargestellt sind besonders stabile näherungsweise symmetrische Grundzustände.

N	Symmetrie	Hüllentyp	Beschreibung
13	I_h	Mackay	vollständiges Ikosaeder
19	D_{5h}	anti-Mackay	ikosaederischer Doppelkern
23	D_{3h}	anti-Mackay	ikosaederischer Dreifachkern
39	C_{5v}	Mackay	5 komplett unbesetzte Flächen
55	I_h	Mackay	vollständiges Ikosaeder
71	C_{5v}	anti-Mackay	besetzt sind 5 Flächen und eine Ecke, verwandt zu $N = 19$
89	C_{3v}	Mackay	besetzt sind 6 Flächen teilweise und eine Fläche komplett
99	C_{2v}	Mackay	besetzt sind 10 Flächen teilweise und 2 Flächen komplett
116	C_{5v}	Mackay	5 komplett unbesetzte Flächen, verwandt zu $N = 39$
147	I_h	Mackay	vollständiges Ikosaeder
157	C_{2v}	anti-Mackay	2 unvollständig besetzte Flächen
173	C_{5v}	anti-Mackay	besetzt sind 5 Flächen und eine Ecke, verwandt zu $N = 19, 71$
196	C_{2v}	Mackay	2 fast vollständig und 6 teilweise besetzte Flächen
213	C_{3v}	Mackay	besetzt sind 6 Flächen teilweise und eine Fläche komplett, verwandt zu $N = 89$
230	C_{2v}	Mackay	besetzt sind 10 Flächen teilweise und 2 Flächen komplett, verwandt zu $N = 99$
258	C_{5v}	Mackay	5 komplett unbesetzte Flächen, verwandt zu $N = 39$ und $N = 116$
297	I_h	Mackay	Ikosaeder ohne Ecken
309	I_h	Mackay	vollständiges Ikosaeder

Tabelle 3.5: *Symmetriegruppen der Konformationen aus Abb. 3.22.*

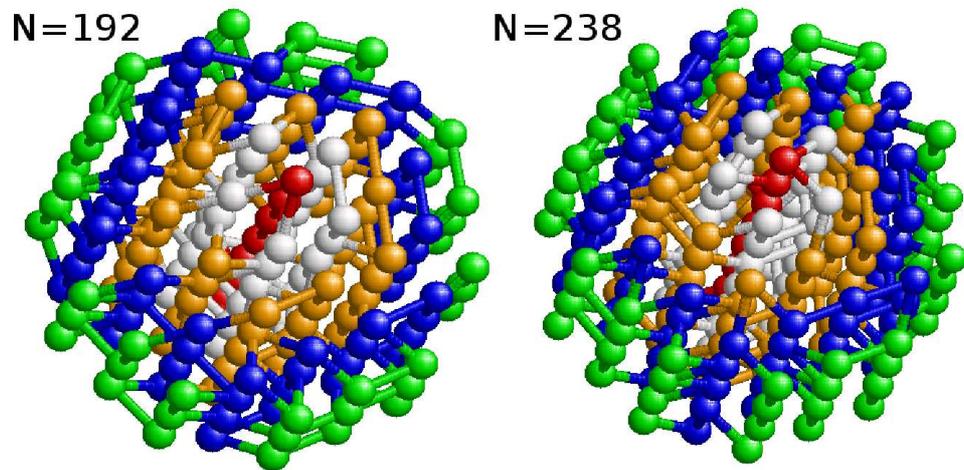


Abbildung 3.23: *Dekaedrische Konformationen für Polymere der Länge 192 und 238.*

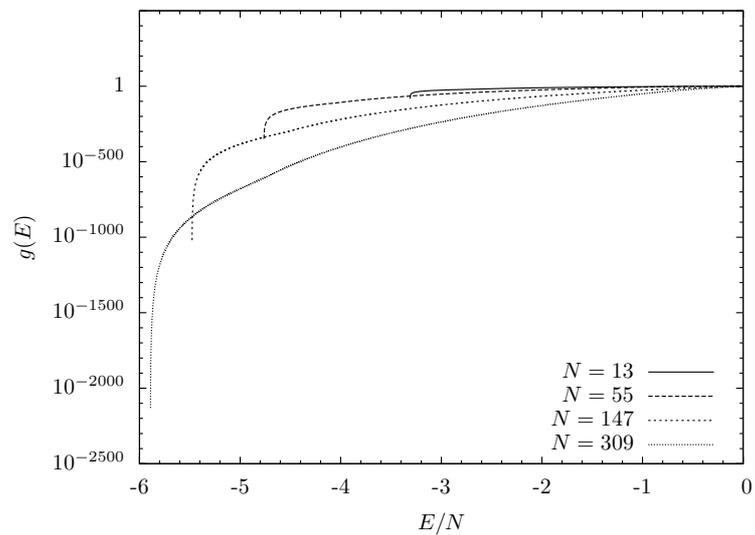


Abbildung 3.24: *Zustandsdichte für Polymere, die komplette Ikosaeder bilden.*

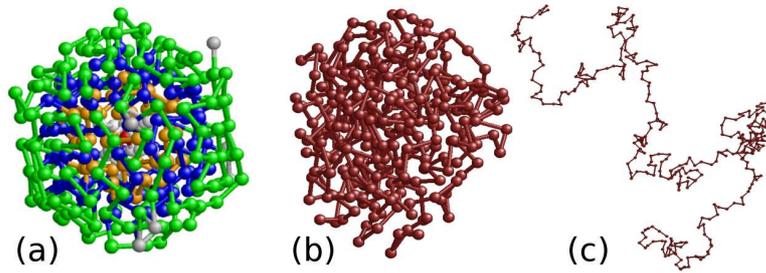


Abbildung 3.25: *Typische Konformationen aus den drei Zuständen des Polymers mit $N = 309$: (a) Icosaeder mit Oberflächendefekten in der festen Phase, (b) kompakt und unstrukturiert im kollabierten Zustand und (c) ausgedehnt und von zufälliger Gestalt im Hochtemperaturbereich.*

jedoch sehr klein und der Bezug auf „echte“ Phasenübergänge im thermodynamischen Sinn dient hier lediglich als Analogie. Hinzu kommt, dass im vorliegenden Fall die Extrapolation zum thermodynamischen Limes schon theoretisch nicht möglich ist, da davon auszugehen ist, dass für längere Ketten die ikosaedrischen Zustände an Bedeutung verlieren und bei tiefen Energien dann dekaedrische oder flächenzentriert-kubische Geometrie vorherrscht, wodurch sich das thermodynamische Verhalten ändern sollte. Bereits für den Lennard-Jones-Cluster aus 309 Atomen ist die Existenz einer Temperaturdomäne mit kristallartigen nicht-ikosaedrischen Konformationen dokumentiert [49] (siehe Kap. 3.2.2), für diese Systeme beginnt der Übergangsbereich also schon bei $N \approx 300$. Für das entsprechende Polymer findet man in der Wärmekapazität zwar nur einen Peak im Grenzbereich zwischen kristallartigen und unstrukturierten Zuständen, aber in der Energieverteilung $P_{\text{kan}}(E/N)$ bei der Übergangstemperatur (Abb. 3.28) existiert zwischen den zwei Hauptpeaks, die den beiden konkurrierenden Zuständen entsprechen, eine kleine Schulter. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um die nicht-ikosaedrischen Konformationen handelt, die im Vergleich zum Cluster gegenüber dem Icosaeder an Gewicht verloren haben. Dieser Bedeutungsverlust wird durch die geringe Reichweite des abgeschnittenen Lennard-Jones-Potentials hervorgerufen – bereits bei den Grundzuständen ist deutlich geworden, dass ikosaedrische Konformationen durch ein Potential mit kurzer Reichweite begünstigt werden, da dann die Spannung geringer ist und die zentrale Zelle weniger stark komprimiert wird.

Oberhalb des flüssig-fest Übergangs sind die Polymere in einem kollabierten, unstrukturierten Zustand [Abb. 3.25(b)]. Der Gyrationradius steigt mit der Temperatur weiter an, da die äußere Form der tröpfchenartigen Strukturen zunehmend exzentrischer wird und auch der mittlere Abstand benachbarter Monomere ansteigt.

Dieser Bereich wird zu höheren Temperaturen hin durch den sogenannten Kollaps-Übergang ($1 < T < 2$) begrenzt, bei dem sich Anziehung und Abstoßung der Monomere genau die Waage halten. Das Polymer verhält sich in erster Näherung wie ein Gaußscher Zufallsweg. Es handelt sich für flexible Polymere

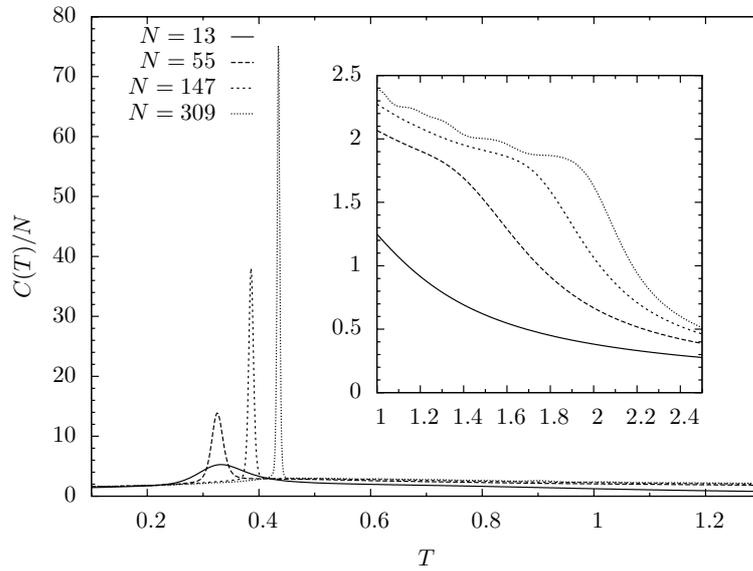


Abbildung 3.26: Wärmekapazität für Systeme, die komplette Ikosaeder bilden ($r_c = 2.5\sigma$). Peaks zeigen den flüssig-fest Übergang bei $0.3 < T < 0.5$ an. Der Kollaps der Ketten bei höheren Temperaturen $T > 1$ erzeugt im thermodynamischen Limes eine Unstetigkeit.

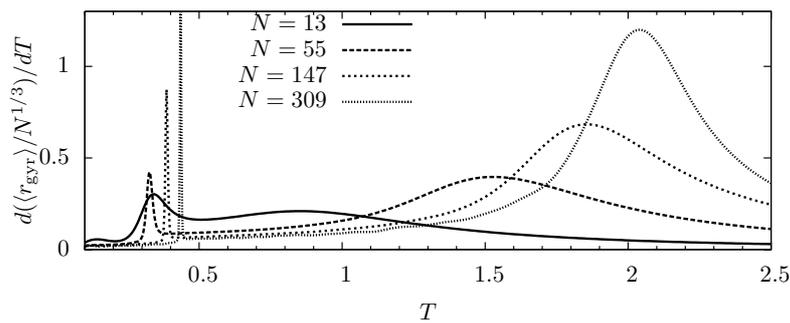


Abbildung 3.27: Die Fluktuationen der normalisierten Gyrationradien für Ketten, die komplette Ikosaeder bilden, zeigen sowohl den flüssig-fest Übergang als auch den Kollaps sehr deutlich. Mit steigender Systemgröße wächst das dazwischenliegende Temperaturintervall.

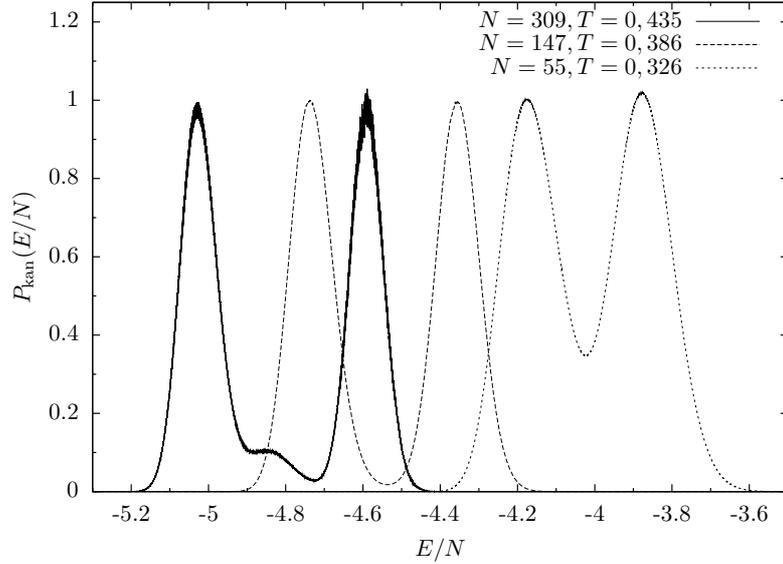


Abbildung 3.28: Die kanonischen Verteilungen über E bei den Übergangstemperaturen, zeigen zwei Peaks und erinnern an einen Phasenübergang erster Ordnung. Die kleine Schulter bei $E/N \approx -4.85$ für $N = 309$ wird von nicht-ikosaedrischen Zuständen gebildet.

um einen kontinuierlichen Phasenübergang 2. Ordnung und in der Wärmekapazität entsteht keine Singularität. Stattdessen bildet sich bei der Übergangstemperatur eine Stufe in $C(E)$. Mit zunehmender Systemgröße verläuft die Wärmekapazität bei der Übergangstemperatur immer steiler.

Bei noch höheren Temperaturen ist das System dem zunehmenden Einfluss der Entropie unterworfen. Zufällige Konformationen dominieren das Ensemble und die Gestalt der Polymere entspricht sogenannten random coils [Abb. 3.25(c)].

Für den betrachteten Polymere zeigt sich, dass das Temperaturintervall mit steigender Systemgröße schnell anwächst. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass im thermodynamischen Limes beide Übergänge zusammenfallen.

3.3.3 Bindungen im Ikosaeder bei $T = 0$

Bei sehr tiefen Temperaturen sind die Monomerpositionen durch die Grundzustandsgeometrie vorgegeben und es verbleibt den Monomeren nur sehr wenig Bewegungsfreiheit. Größere Veränderungen erfahren allerdings die Bindungen, die unterhalb des flüssig-fest Übergangs zunächst noch zufällig angeordnet sind. Da die Monomer-Monomer Abstände im allgemeinen nicht identisch sind, gibt es Bindungskonformationen, mit höherer bzw. niedrigerer Energie, wobei letzteren charakteristische Eigenheiten zukommen. Für das komplette Ikosaeder aus 309 Monomeren wurde eine weitere multikanonische Simulation für $E < -1815$ durchgeführt in der die minimale Energie von -1820.32 auf -1820.68 reduziert werden konnte. Die Zustandsdichte bei den tiefsten Energiewerten beträgt das 10^{-3000} fache von $g(E)|_{E=0}$. Es bleibt offen, ob zusätzliche Optimierungen der

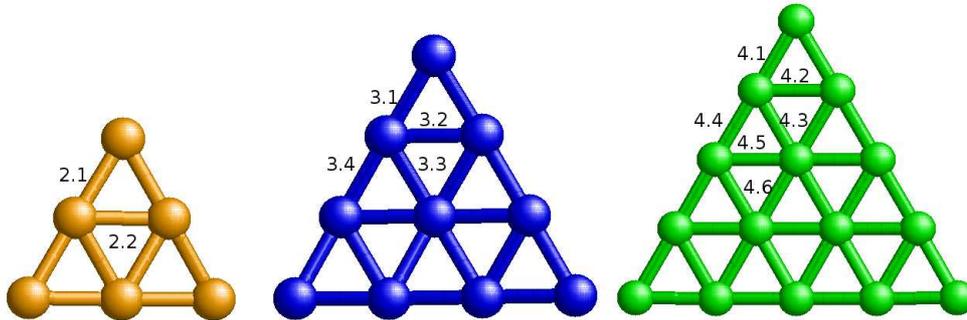


Abbildung 3.29: Bezeichnung möglicher Bindungen auf der zweiten, dritten und vierten Schale. Die Nummerierung innerhalb einer Schale steigt mit dem Abstand des Bindungsmittelpunktes zur nächsten Ecke.

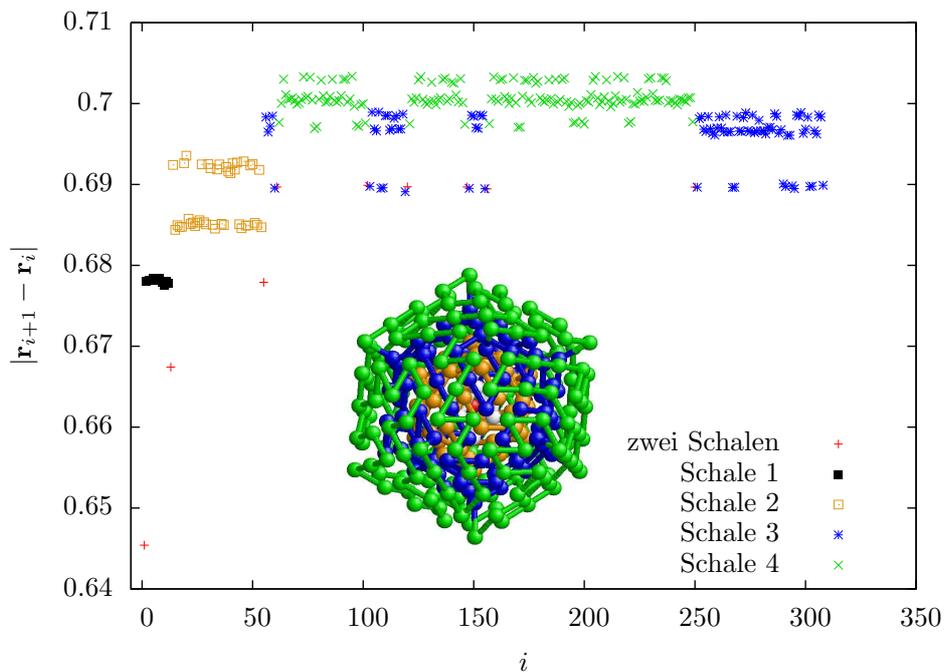


Abbildung 3.30: Bindungslängen des 309mers in der Konformation minimaler Energie.

Struktur die Energie weiter reduzieren können, die Anordnung der Bindungen in der Konformation minimaler Energie zeigt jedoch bereits mehrere signifikante Eigenschaften, die auch das GEM aufweisen muß.

Die stärkste Einschränkung, denen die Bindungen unterworfen sind, betrifft die Verbindung verschiedener Schalen des Icosaeders. Die Kanten eines

Bez.	mittlere Länge	Anzahl der Bindungen	mittlerer Abstand aller benachbarten Monomere auf entsprechenden Positionen	Anzahl vorhandener Positionen
1.1	0.67809	11	0.67628	30
2.1	0.68501	23	0.68363	60
2.2	0.69232	18	0.69139	60
3.1	0.68965	17	0.68841	60
3.2	0.69849	31	0.69828	120
3.3	0.69664	40	0.69612	120
3.4		0	0.69366	30
4.1	0.69745	18	0.69721	60
4.2		0	0.70412	120
4.3	0.70062	52	0.7008	120
4.4	0.70015	50	0.70016	60
4.5	0.70316	10	0.70391	120
4.6	0.70297	29	0.70334	60

Tabelle 3.6: Längen der Bindungstypen aus Abb. 3.29.

Ikosaeders sind um etwa 5% länger als der Abstand der Ecken zum Zentrum und da jede Schale selbst ein nur leicht deformiertes Ikosaeder darstellt, findet sich dieser Unterschied auch in den Längen möglicher Bindungen. Abstände zwischen Monomeren in verschiedenen Schalen sind kleiner als Abstände von benachbarten Monomeren innerhalb einer einzigen Schale. Die Reichweite des Lennard-Jones-Potentials entscheidet dabei, wo sich die Bindungen im Ikosaeder befinden. Ist wie im vorliegenden Fall das Potential relativ langreichweitig, so wird das Ikosaeder stärker komprimiert und der mittlere Abstand benachbarter Monomere unterschreitet die Gleichgewichtsdistanz des Potentials r_0 . Die Abstände zwischen Monomeren in benachbarten Schalen fallen dann besonders gering aus, Bindungen zwischen ihnen haben eine hohe Energie und werden deswegen unterdrückt. Mindestens eine Bindung zwischen benachbarten Schalen muss aber existieren – andernfalls wäre das Polymer nicht zusammenhängend. In Abb. 3.30 sind alle Bindungslängen des Ikosaeders mit 4 Schalen eingetragen und Bindungen zwischen verschiedenen Schalen durch rote Kreuze bezeichnet. Die ersten drei Schalen und das zentrale Monomer sind untereinander nur durch jeweils eine Bindung verbunden, ein Ende des Polymers befindet sich also im Zentrum. Diese Eigenschaft ist allen gefundenen ikosaedrischen Grundzuständen gemein. Auch im ikosaedrischen Doppelkern mit $N = 87$ (Abb. 3.18) befinden sich beide Endmonomere in den jeweiligen ikosaedrischen Zentren. Aus Abb. 3.30 wird auch deutlich, dass Bindungen zwischen verschiedenen Schalen im Vergleich zu benachbarten Bindungen deutlich kürzer sind. Erst innerhalb der dritten Schale existieren Bindungen, die eine ähnliche Länge haben wie Bindungen zwischen dritter und vierter Schale, wobei sich letztere wiederum immer an den Ecken des Ikosaeders befinden (sichtbar z.B. an der unteren Ecke der Abbildung der Grundzustandskonformation in Abb. 3.30).

Die Länge der verbleibenden Bindungen ist nicht etwa kontinuierlich verteilt, sondern fällt in relativ enge Intervalle, die sich bestimmten Bindungstypen zuordnen lassen. In Abb. 3.29 sind diese benannt, die erste Ziffer bezeichnet die Schale, in der sich die Bindung befindet, die zweite Ziffer indiziert aufsteigend den Abstand des Bindungsmittelpunktes zur nächsten Ecke. Die erste Schale ist ausgespart, da es in ihr nur einen Bindungstyp gibt, welcher mit 1.1 bezeichnet wird. In Tab. 3.6 ist für jeden Bindungstyp die durchschnittliche Länge der existierenden Bindungen und deren Anzahl eingetragen. In der vierten Spalte stehen die mittleren Abstände der Monomere, die, wenn verbunden, eine Bindung des jeweiligen Types bilden würden. Die Unterschiede zwischen beiden Längen werden durch das FENE-Bindungspotential hervorgerufen, dessen Minimum ebenfalls bei $r_0 = 0.7$ liegt. Die Länge der tatsächlichen Bindungen ist immer ein wenig näher an diesem Wert als der Abstand der unverbundenen Monomere. Wegen des geringen Gradienten des Bindungspotentials in der Nähe von r_0 ist die Abweichung jedoch gering.

Wie erwähnt verbindet die erste Bindung das zentrale Monomer mit einem Monomer der ersten Schale. In der ersten Schale gibt es nur den Bindungstyp 1.1, die Bindungen 2-12 haben deswegen etwa die gleiche Länge $\bar{l}_{1.1} \approx 0.678$. Die folgende Verbindung zu einem Kantenmonomer der zweiten Schale ist mit $l_{13} = 0.6674$ wieder deutlich kürzer.

Die Bindungen der zweiten Schale zerfallen in zwei Typen, die zwei Bändern in Abb. 3.30 entsprechen, wobei Bindungen, an denen eine Ecke der zweiten Schale beteiligt ist (Bindungstyp 2.1) kürzer sind ($\bar{l}_{2.1} \approx 0.685$). Diese Bindungen können nicht vermieden werden, da jede Ecke mit genau zwei anderen Monomeren verbunden sein muss und Umwege über andere Schalen noch ungünstiger wären – die Länge der Bindung zur dritten Schale ist $l_{55} = 0.6779$. Es besteht allein die Möglichkeit, nachdem alle Monomere der zweiten Schale verbunden sind, eine einzige Ecke mit einem Monomer der dritten Schale zu verbinden und wenigstens eine der kürzeren Bindungen zu sparen. Dies geschieht und man findet deswegen nur 23 Bindungen vom Typ 2.1.

Auch in der dritten Schale sind die kürzesten Bindungen jene, zu denen Monomere an den Ecken gehören (Typ 3.1). Allerdings sind diese nun etwa so lang wie Bindungen, welche die Ecken von dritter und vierter Schale verbinden. Deswegen kommen beide Varianten vor und die beiden äußeren Schalen der betrachteten Konformation sind sechsfach verbunden. Wieder müssen alle Ecken der dritten Schale an genau zwei dieser relativ kurzen Bindungen teilhaben, lediglich eine von ihnen kann vermieden werden, wenn das Polymer in einer solchen Ecke endet, was auch der Fall ist. Es gibt daher wieder 23 Bindungen die Ecken der dritten Schale beinhalten, sie bilden das Band bei $l_i \approx 0.6897$ in Abb. 3.30. Die nächst-längeren möglichen Bindungen der Schale 3 (Typ. 3.4) wären in der Mitte der Kanten dieser Schale zu finden. Es zeigt sich aber, dass das System die Bildung dieser Bindungen vermeiden kann – es existiert keine einzige Bindungen vom Typ. 3.3 verbinden die zentralen Monomere der Flächen der dritten Schale. Soll die dritte Schale nicht verlassen werden, muss jedes dieser Monomere an zwei derartigen Bindungen beteiligt sein und da es auf jeder der 20 Flächen genau ein zentrales Monomer gibt, findet man 40 Bindungen dieses Typs. Sie bilden das mittlere blaue Band in Abb. 3.30. Die verbleiben-

den 31 Bindungen der dritten Schale sind folgerichtig vom Typ 3.2 und haben fast optimale Länge $\bar{l}_{3.2} \approx 0.69849$.

In der äußeren Schale sind die kürzesten Bindungen wieder jene, an denen Ecken beteiligt sind, auch wenn ihre Länge jetzt mit $\bar{l}_{3.2} \approx 0.697$ aufgrund der geringen Abweichung von r_0 kaum Energiekosten verursacht. Man findet 18 derartige Bindungen, da von den 24 möglichen sechs wegen der Verbindungen zur dritten Schale wegfallen. Alle anderen Bindungstypen der vierten Schale überschreiten mit ihrer Länge den optimalen Wert, in dieser Schale sind daher die längsten Bindungen (Typ. 4.2) verboten. Die Bindungstypen 4.3 und 4.4 sind besonders zahlreich besetzt, da sie minimale Bindungsenergien erlauben. Ihnen entspricht das mittlere grüne Band. Die mit $l_i \approx 0.703$ längsten vorkommenden Bindungen gehören zu den Typen 4.5 und 4.6. Obwohl es für sie wie auch für 4.3 und 4.4 180 freie Positionen gibt, sind mit 39 gegenüber 104 deutlich seltener besetzt.

Für dekaedrische Grundzustände findet man ähnliche Effekte. So verlaufen bei $T = 0$ immer Bindungen entlang der zentralen C_5 -Achse. Allerdings gibt es deutlich mehr Bindungstypen und eine Analyse wäre weniger systematisch.

Es sei kurz darauf verwiesen, dass die Suche nach der optimalen Kettenkonformation starke Ähnlichkeit mit dem Problem des Handlungsreisenden hat. Die Monomere entsprechen dabei den zu bereisenden Städten und die Energie der Bindungen den Reisezeiten. Abweichend ist nur, dass die Monomere ihre Position mit jeder neuen Konformation leicht ändern. In der Analogie des Reisens käme diesem Umstand vielleicht die Überlegung gleich, dass auf stärker frequentierten Strecken die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass die Infrastruktur verbessert wird und die Reisezeit dadurch abnimmt. Der Reisende wird also allein durch seine Entscheidung die zukünftige Reisezeit auf der gewählten Strecke im statistischen Mittel minimal verkürzen.

3.3.4 Stärke der Bindungen

Angesichts der unterschiedlichen Bindungslängen, die in einem Ikosaeder auftreten, stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Stärke des Bindungspotentials auf das thermodynamische Verhalten hat und ob ein ikosaedrischer Grundzustand mit harten Federn als Bindungen überhaupt möglich ist. Um wenigstens einen groben Einblick in diese Zusammenhänge zu erhalten, wurde das Verhalten des Polymers $N = 55$ für sechs weitere Federkonstanten untersucht.

In Abb.3.31 sind die entsprechenden Wärmekapazitäten dargestellt und es wird deutlich, dass sich wenig ändert. Mit steigender Federkonstante verschiebt sich der flüssig-fest Übergang zu höheren Temperaturen, da in der unstrukturierten Phase die Bindungslängen die Gleichgewichtsdistanz r_0 meist übersteigen und stärkere Bindungen deswegen attraktiv auf die Monomere wirken. Bei steiferen Bindungen sind die Konfigurationen dichter und die Entropie des „flüssigen“ Zustandes geringer, so dass Koexistenz von festen und globulären Konformationen bereits bei höheren Temperaturen erreicht wird. Für sehr hohe Federkonstanten lässt sich in der Bewegung des Peaks kein Trend mehr ausmachen. Es ist aber anzumerken, dass die Simulation mit steigendem K schwieriger wird, die akzeptierten Schritte werden kleiner, die Autokorrelationszeit und die

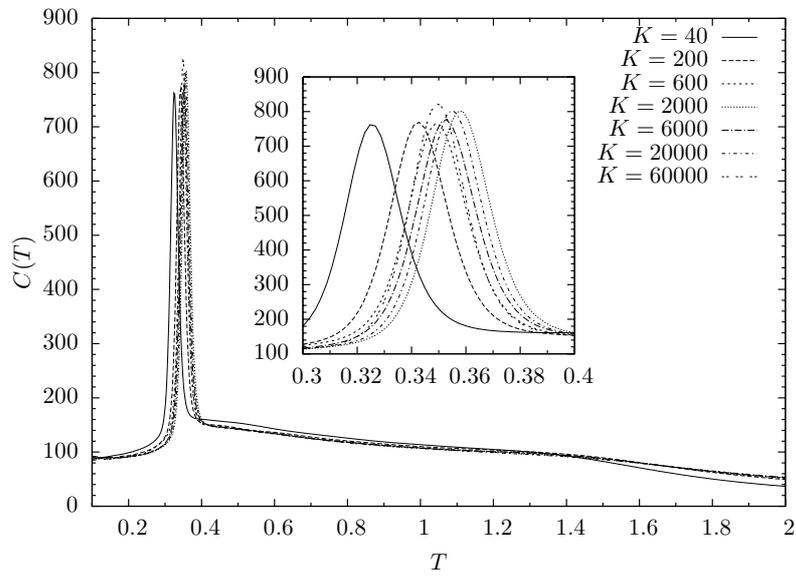


Abbildung 3.31: Wärmekapazitäten für das 55mer mit verschiedenen Federkonstanten K .

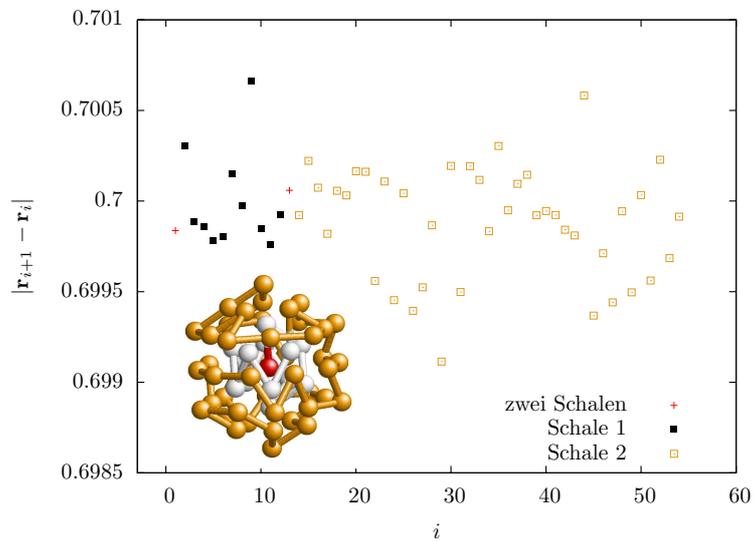


Abbildung 3.32: Bindungslängen der Konformation mit der tiefsten erreichten Energie mit sehr steifen Bindungen ($N = 55, K = 60000$).

statistischen Fehler dagegen größer. Die Peakpositionen sind deswegen nicht exakt bestimmt, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass sich der Peak auch im Grenzwert fester Bindungslängen ($K \rightarrow \infty$) in der Nähe von $T = 0.36$ befinden wird. Bereits für $K = 60000$ ist das Bindungspotential so stark, dass nur noch sehr kleine Abweichungen von r_0 erlaubt sind. In Abb. 3.32 sind die Längen der Bindungen mit dieser Federkonstante in der Konfiguration minimaler Energie dargestellt. Die Bindungspotentiale deformieren das Ikosaeder so, dass alle Bindungen um weniger als 0.0015% von r_0 abweichen. Für das System ist der Unterschied zu starren Stabbindungen mit fester Länge damit so gut wie nicht mehr vorhanden. Die Bindungen sind nur noch entkoppelte Freiheitsgrade, in denen Energie gespeichert wird.

Es bleibt also festzustellen, dass sich Details im Verhalten der Polymere durch die Änderung der Federkonstante beeinflussen lassen. Die Eigenschaft bei tiefen Temperaturen ikosaedrische Zustände einzunehmen scheint jedoch unberührt, solange sich die Gleichgewichtsdistanzen von Lennard-Jones- und Bindungspotential nicht oder nur geringfügig unterscheiden.

3.3.5 Kristallisationsprozess für nicht-magische Kettenlängen

Im Fall der kompletten Ikosaeder bedingen sehr stabile Grundzustände ein übersichtliches thermodynamisches Verhalten mit einem prägnanten flüssig-fest Übergang. Für die dazwischenliegenden Systemgrößen sollte das Phasendiagramm komplexer ausfallen und analog zu dem Verhalten von atomaren LJC's sind fest-fest Übergänge zu erwarten.

Die Wärmekapazitäten für Polymere mit Kettenlängen $13 \leq N \leq 55$, die in ikosaedrischen Zuständen einen Kern aus 13 Monomeren bilden, sind in Abb. 3.33 dargestellt. Bei der Interpretation ist der Vergleich mit Abb. 3.10 hilfreich. Auch hier findet man bei höherer Temperatur einen Peak der mit zunehmender Systemgröße abflacht und ab $N = 31$ einen zweiten Peak bei tieferer Temperatur, der für größere Systeme zu höheren Temperaturen wandert. Das Verhalten ist das gleiche wie bei den LJC's, der Peak bei $T \approx 0.3$ wird durch das Schmelzen des ikosaedrischen Kern hervorgerufen, bei $T < 0.3$ sind kleine ($N \leq 30$) Cluster in einem ikosaedrischen Zustand mit anti-Mackay-Außenhülle. Diese ist für $N \geq 31$ nicht mehr die energieärmste Struktur und wird zunächst nur bei sehr tiefen Temperaturen durch eine Mackay-Hülle ersetzt. An der Grenze der Temperaturbereiche, in denen die verschiedenen Hüllentypen vorherrschen, hat die Wärmekapazität einen Peak, der den fest-fest Übergang zwischen ihnen markiert. Dieser Peak verschiebt sich mit steigender Systemgröße zu höheren Temperaturen, da der Energieunterschied zwischen beiden Hüllentypen mit der Größe wächst, was sich auch in der Höhe des Peaks ausdrückt. Nähert sich N der Größe des vollständigen Ikosaeders ($N = 55$), verbleibt nur noch ein Maximum der Wärmekapazität, das System geht direkt vom ungeordneten globulären Zustand zu ikosaedrischen Konformationen mit Mackay-Außenhülle über.

Dass es sich bei den Tieftemperaturpeaks tatsächlich um den Mackay-anti-Mackay-Übergang handelt, kann durch das Auftreten von vollständigen und unvollständigen ikosaedrischen Zellen verifiziert werden. Wenn n_{ic} die Anzahl

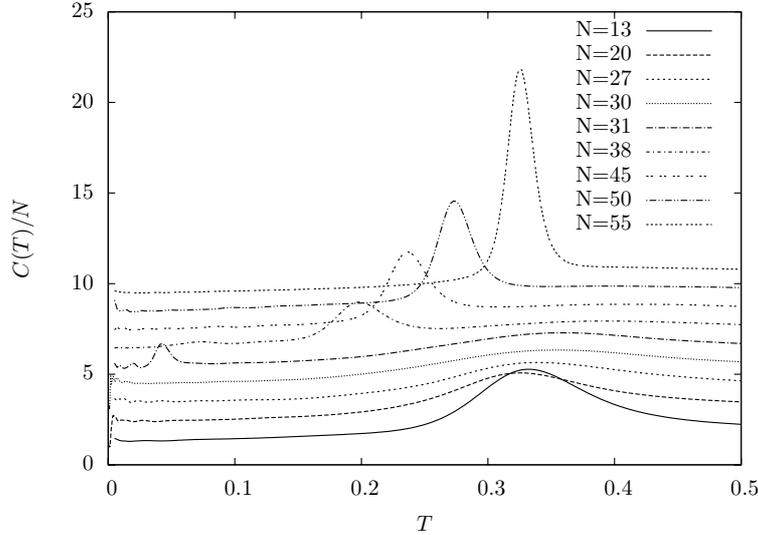


Abbildung 3.33: Wärmekapazitäten für kurze Polymere ($13 \leq N \leq 55$, $r_c = 2.5\sigma$). Die einzelnen Kurven sind gegeneinander jeweils um einen konstanten Wert vertikal verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

solcher Zellen bezeichnet, dann handelt es sich, wie oben demonstriert wurde, um eine Mackay-Hülle, wenn $n_{ic} = 1$ und um eine anti-Mackay-Hülle, wenn $n_{ic} \geq 2$. In Abb. 3.34 ist die Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens bestimmter Werte von n_{ic} zusammen mit der Wärmekapazität für das Polymer mit $N = 31$ abgebildet. Man erkennt deutlich, dass mit dem Peak der Wärmekapazität bei $T \approx 0.4$ ein Wechsel von $n_{ic} = 1$ bei tieferen Temperaturen zu $n_{ic} \leq 2$ stattfindet. Bei dieser Temperatur besteht also in der Tat Koexistenz von Mackay- und anti-Mackay-Zustand. Der zweite Übergang zu $n_{ic} = 0$ findet zwar bei einer Temperatur statt, die mit $T \approx 0.28$ deutlich unterhalb, der Kernschmelze liegt, dies ist jedoch Folge der relativ geringen Kontaktdistanz (hier $r_{kon} = 0.8$). Ist diese größer, so werden auch bei höheren Temperaturen ikosaedrische Zellen, die stärker fluktuieren, erkannt. Die Fehlerbalken an der Wärmekapazität in Abb. 3.34 bezeichnen eine Standardabweichung. Der Verlauf für $T < 0.04$ ist durch größere statistische Unsicherheit gekennzeichnet und die Fluktuationen sind der mangelnden Akkuratess der Simulation geschuldet.

Einen speziellen Fall stellt das Polymer der Länge $N = 38$ dar, wo man einen fcc-Grundzustand und einen entsprechenden Übergang findet. Dieser und andere Fälle der fest-fest Übergänge mit nicht-ikosaedrigen Konformationen werden in Kapitel 3.3.6 ausführlich diskutiert.

Auch das Kristallisationsverhalten von Polymeren, deren ikosaedrische Konformationen einen Kern aus 55 Monomeren besitzen ($55 \leq N \leq 147$), entspricht im Wesentlichen dem Verhalten von Clustern entsprechender Größe. Der ikosaedrische Kern schmilzt allerdings bei einer etwas höheren Temperatur, was ein

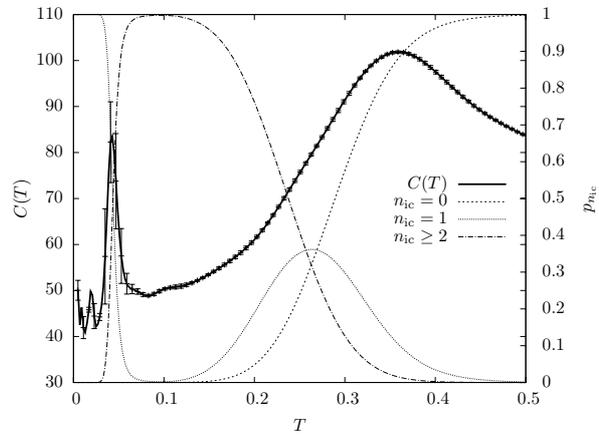


Abbildung 3.34: Wärmekapazität $C(T)$ und Wahrscheinlichkeit des Auftretens von bestimmten Werten von n_{ic} für $N = 31$ und $r_c = 2.5\sigma$.

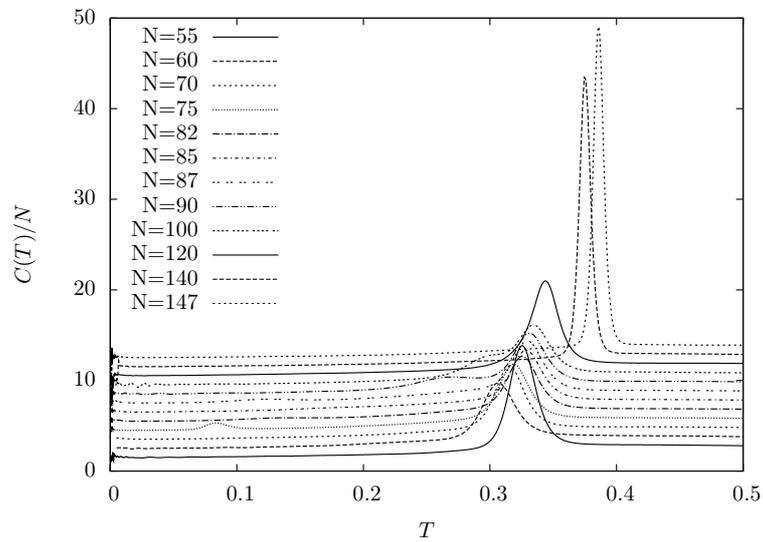


Abbildung 3.35: Wie Abb. 3.33 für Polymere der Länge $55 \leq N \leq 147$.

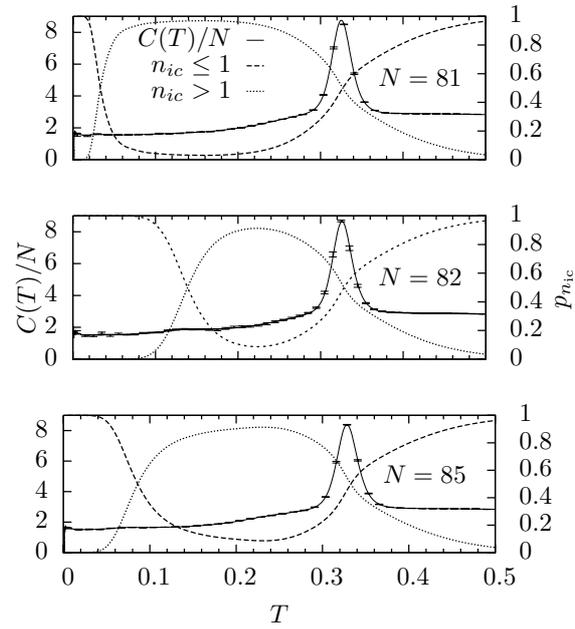


Abbildung 3.36: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} ($r_c = 2.5\sigma$).

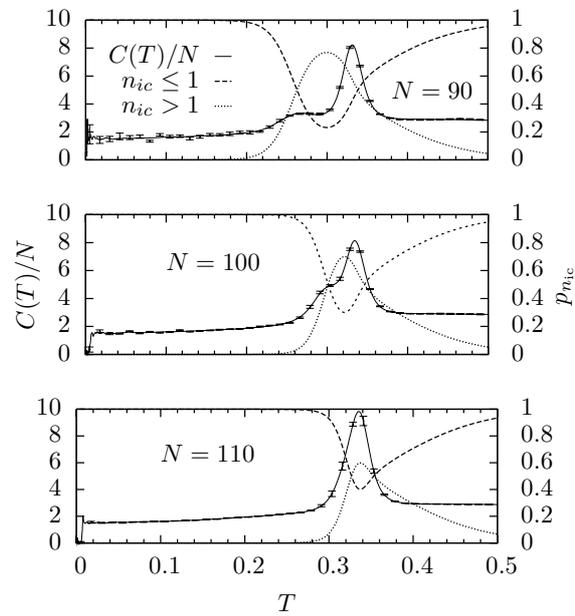


Abbildung 3.37: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} ($r_c = 2.5\sigma$).

durch die Bindungen hervorgerufener Effekt ist. Das Abschneiden des Potentials kommt als Ursache nicht in Frage, da die Reduktion der Reichweite der Lennard-Jones Wechselwirkung den ikosaedrischen Kern gegenüber dem flüssigen Zustand destabilisieren sollte und den Kernschmelzübergang zu tieferen Temperaturen verschieben müsste. Tatsächlich ändert sich für größere cutoff-Radien wenig an der Position der Peaks (siehe Kap. 3.3.6). Es sind die Bindungen, die bei höheren Temperaturen zumeist attraktiv wirken, deswegen dichtere Konformationen begünstigen und im Vergleich zu den LJC's zu einer höheren Temperatur des flüssig-fest Übergangs führen.

Das Polymer mit $N = 75$ hat in der Wärmekapazität einen kleinen Peak bei $T \approx 0.85$, der den Übergang vom dekaedrischen Grundzustand zum Iko-saeder mit anti-Mackay-Außenhülle markiert. Daneben findet man bei tiefen Temperaturen und kürzeren Ketten keine Maxima, der Mackay-anti-Mackay-Übergang wird in der Wärmekapazität erst bei $N \approx 90$ sichtbar. Gleichwohl ist es mit Hilfe von n_{ic} leicht die entsprechenden Übergangstemperaturen zu bestimmen. In Abb. 3.36 sind für $N = 81, 82, 85$ die Wärmekapazitäten und die Wahrscheinlichkeiten für $n_{ic} \leq 1$ und $n_{ic} \geq 2$ dargestellt. Da für diese Systemgrößen keine nicht-ikosaedrischen Zustände zu erwarten sind, wurde darauf verzichtet, den Fall $n_{ic} = 0$ gesondert zu behandeln. Offensichtlich existiert im Gegensatz zu den LJC's der Mackay-anti-Mackay-Übergang auch für die Systeme $N = 81$ und $N = 85$, was natürlich durch die Grundzustände bedingt ist, die wegen des relativ kleinen Cutoff-Radius hier eine Mackay-Außenhülle besitzen. In diesen Fällen vollzieht sich der Übergang allerdings bei ziemlich tiefen Temperaturen, was zeigt, dass der Energieunterschied zwischen Mackay- und anti-Mackay-Konformationen klein ist. Abb. 3.37 zeigt dieselben Kurven für $N = 90, 100, 110$. Der Mackay-anti-Mackay-Übergang wirkt sich nun auch auf die Wärmekapazität aus, auch wenn kein separater Peak mehr gebildet wird. Der in $p_{n_{ic}}$ erkennbare Wechsel in den Hüllentypen verschiebt sich mit wachsender Kettenlänge sehr schnell zu höheren Temperaturen und bereits bei $N \approx 100$ gibt es keinen Temperaturbereich, in dem anti-Mackay-Konformationen deutlich überwiegen. Der flüssig-fest und der Mackay-anti-Mackay-Übergang können ab dieser Systemgröße nicht mehr klar unterschieden werden. An dieser Stelle weichen die Polymere deutlich vom den LJC's ab, wo die beiden Übergänge bis $N \approx 135$ getrennt voneinander existieren [43, 44]. Beim Übergang von Clustern zu Polymeren haben die anti-Mackay Konformationen gegenüber den Mackay-Konformationen an statistischer Bedeutung verloren, was entweder eine Folge der kürzeren Reichweite des modifizierten Lennard-Jones-Potentials oder der Bindungen sein muß. In Kap. 3.3.6 und Kap. 3.3.7 werden Gründe aufgeführt, die für die Bindungen als Ursache sprechen.

Bei Identifizierung der ikosaedrischen Zellen wurde für Abb. 3.36 und Abb. 3.37 $r_{kon} = 0.86$ gewählt. Dies hat zur Folge, dass ikosaedrische Zellen bereits bei $T \approx 0.4$ in der Phase strukturloser globulärer Konformationen mit relevanter Häufigkeit identifiziert werden.⁹ Allerdings werden mit dieser Kontaktdistanz

⁹Ob es diese Zellen tatsächlich gibt oder ob ganz andere Strukturen, die bei tieferen Temperaturen nicht mehr auftreten, die gleichen Kontaktmuster erzeugen bleibt zu klären. Es ist aber keinesfalls ausgeschlossen, dass es mehr oder weniger deformierte vollständige und unvollständige Zellen auch oberhalb der Übergangstemperatur gibt.

die Populationen innerhalb der festen Phase plausibel wiedergegeben.

3.3.6 Nicht-ikosaedrische Grundzustände und das Problem gebrochener Ergodizität

Besitzen die Polymere nicht-ikosaedrische globale Energieminima, so wird die Simulation durch gebrochene Ergodizität erschwert. Der Umstand, dass in den üblichen Monte Carlo Simulationsverfahren Konformationen mit gleicher Energie (oder mit gleichen Werten des jeweiligen Ordnungsparameters) grundsätzlich gleich gewichtet werden, führt hier dazu, dass bei bestimmten Energien fast nur ikosaedrische Zustände getroffen werden. In mikrokanonischen Ensembles mit tiefen Energien nehmen diese ein deutlich größeren Anteil ein als die Menge der Konformationen mit nicht-ikosaedrischer Geometrie. Dies ändert sich jedoch bei sehr tiefen Energien, wo ein nicht-ikosaedrischer Zustand, mithin das GEM, überwiegt und thermodynamisch relevant wird. In Abb. 3.38 ist eine derartige Energielandschaft schematisch dargestellt, in der Realität sind die Missverhältnisse allerdings deutlich ungünstiger. Würde das System in die Lage versetzt, bei den tiefen Energien oder Temperaturen zwischen ikosaedrischem und nicht-ikosaedrischem Zustand zu springen, gäbe es kein Problem und alle wichtigen Bereiche des Zustandsraumes wären erreichbar. Allerdings erlauben die vorhandenen Updates nur sehr viel kleinere Modifikationen des Systems und der direkte Weg ist daher verschlossen.

Von den Lennard-Jones-Clustern ist das Problem bekannt und die entsprechenden Cluster ($N = 38, 75, 76, 77, 98, 102, 103, 104$) wurden in mehreren Studien [41, 45–48, 50] mit verschiedenen Methoden untersucht. Die einfachste Möglichkeit ist sicherlich, die Laufzeit der Simulation drastisch zu erhöhen und so die stark unterdrückten nicht-ikosaedrischen Konformationen mit mittlerer Energie durch die bloße Menge an Statistik letztlich doch zu finden. Es herrscht weitgehende Einigkeit, dass die Fälle $N = 98$ und $N = 102 - 104$ so nicht mehr behandelt werden können. Lediglich in Ref. [46] wurde eine Parallel Tempering Untersuchung dieser Cluster vorgestellt, der allerdings ein Makel in Gestalt der nicht-ikosaedrischen Grundzustände als Initiationskonformationen anhaftet. Entweder ist das System im Gleichgewicht und alle thermodynamisch relevanten Zustände werden mehrfach getroffen und wieder verlassen, dann wäre die Initiationskonformation ohne Belang, oder die Simulation ist unzulänglich. Dies ist der Fall, wenn das System (bzw. eine Instanz des Systems) einen thermodynamisch bedeutsamen Anfangszustand nicht verlässt oder nicht wiederfindet.

Eine andere angewandte Methode ist die Näherung der Energielandschaft als harmonische Überlagerung (harmonic superposition approximation). Dabei werden die bekannten Minima als Tiefpunkte harmonischer Potentialtäler aufgefasst und thermodynamische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen für diese künstliche Landschaft berechnet. Naturgemäß ähnelt die Energielandschaft nur bei tiefen Energien einer Summe harmonischer Potentialsenken und die Näherung ist daher nur für tiefe Temperaturen gültig. In einer Weiterentwicklung dieses Verfahrens [47, 48] wird in der künstliche Landschaft eine Hilfsimulation durchgeführt, die mit einer Parallel Tempering Simulation in der „echten“ Energielandschaft Konformationen austauschen kann. Diesen Methoden ist gemein,

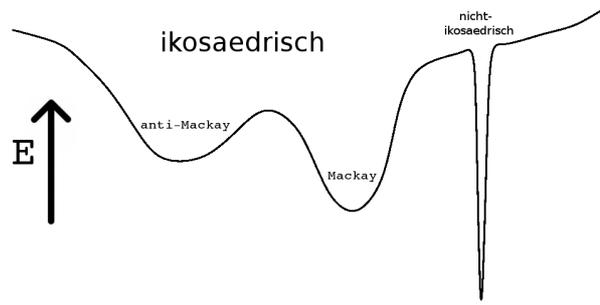


Abbildung 3.38: Schematische Darstellung einer möglichen Energielandschaft. Auch im Fall eines nicht-ikosaedrischen GEM herrscht bei mittleren Energien ein deutliches Übergewicht ikosaedrischer Konformationen.

dass die Grundzustandskonformationen vor Beginn der Simulation bekannt sein müssen. Die einzige dem Verfasser bekannte Möglichkeit diese Übergänge mit Simulationen im Gleichgewicht zuverlässig zu untersuchen stellt die zuletzt beschriebene Methode dar. Im Zuge ihrer Anwendung müssen jedoch verschiedene Konformationen miteinander verglichen werden und da im Fall der Polymere nicht mehr alle Partikel identisch sind würde das Verfahren noch komplexer.

Zur Untersuchung der Polymere wird deswegen ein anderer Algorithmus angewendet. Die Idee ist, den Weg, den das System von einem Minimum zum anderen zu nehmen hat, an den Engstellen durch geeignete Gewichte zu „verbreitern“ und so die Übergangsraten zwischen den verschiedenen festen Zuständen zu erhöhen. Die Größe n_{ic} gibt hierfür jederzeit Aufschluss wo in der Energielandschaft sich das System gerade befindet und im Rahmen einer modifizierten multikanonischer Simulation kann die Besetzungswahrscheinlichkeit an dieser Stelle angepasst werden. Es wird ein modifiziertes multikanonisches Verfahren angewandt (Kap. 4.4.10). Dazu werden für die verschiedenen Klassen von Konformationen verschiedene Gewichtsfunktionen verwendet, die in einer vorgeordneten Iteration so geeicht werden, dass bei einer bestimmten Energie jede Klasse mit gleicher Häufigkeit vertreten ist. Nicht-ikosaedrische Konformationen werden dann also auch bei mittleren Energien häufig getroffen und können so die Funktion einer Brücke zum GEM übernehmen.

In Abb. 3.39 ist das komplexe Tieftemperaturverhalten des Polymers $N = 38$ dargestellt. Der Grundzustand ist ein abgeschnittenes fcc Oktaeder und besitzt mit $E_{fcc}^{\min} \approx -164.3$ eine nur leicht tiefere minimale Energie als der Mackay-Zustand mit $E_{fcc}^{\min} \approx -164.1$. Das System durchläuft deswegen bei $T \approx 0.075$ einen fest-fest Übergang ($n_{ic} = 0 \rightarrow n_{ic} = 1$) und nimmt bei höheren Temperaturen ikosaedrische Konformationen mit Mackay-Außenhülle ein. Der Mackay-anti-Mackay-Übergang erfolgt bei $T \approx 0.2$ und anti-Mackay-Konformation mit $n_{ic} \geq 2$ dominieren, bis bei $T \approx 0.35$ der ikosaedrische Kern schmilzt und ungeordnete Strukturen mit $n_{ic} = 0$ zu finden sind.

Für $N = 75$ ist die Situation weniger kompliziert, da der Mackay-anti-Mackay-Übergang entfällt (Abb. 3.40). Das System wechselt bei $T \approx 0.085$ direkt vom dekaedrischen Grundzustand zu ikosaedrischen Konformationen mit

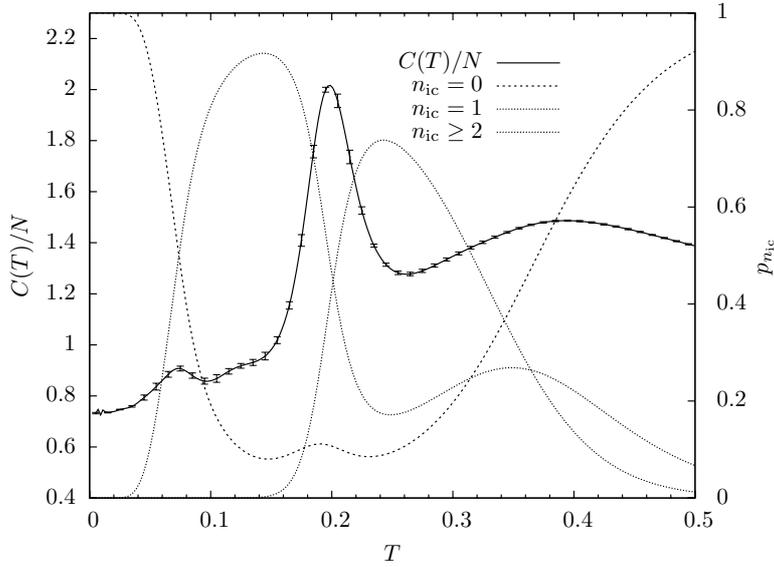


Abbildung 3.39: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} , $N = 38$ und $r_c = 2.5\sigma$.

anti-Mackay-Hülle. In der Darstellung sind allerdings alle ikosaedrischen Zustände zu $n_{ic} \geq 1$ zusammengefasst, da mit Mackay-Hüllen nicht zu rechnen ist. Auch wenn oberhalb von $T = 0.35$ noch ikosaedrische Zellen gefunden werden, so gibt doch der Peak in der Wärmekapazität einen deutlichen Hinweis auf den flüssig-fest Übergang. Da sich die Täler der Energielandschaft von ikosaedrischen und dekaedrischen Minima bei Energien vereinigen, die zum Bereich ungeordneter Strukturen gehören, wurde mit $r_{kon} = 0.86$ eine relativ große Kontaktdistanz gewählt, um schon in diesem Bereich ikosaedrische Zellen bzw. mehr oder weniger deformierte verwandte Strukturen zu identifizieren. Bei höheren Energien kann das System noch frei zwischen den Klassen von Konformationen wechseln und es ist daher sinnvoll, schon dort mit der Unterscheidung zu beginnen und das Polymer von da an in das globale Energieminimum zu leiten.

Für die Polymere mit $N = 98$ (Abb. 3.41) und $N = 102$ (Abb. 3.42) kommt ein weiterer Aspekt hinzu. Beider Grundzustand ist sensitiv gegenüber der Änderung des Cutoff-Radius. Ist $r_c = 2.5\sigma$, so findet man für beide ein ikosaedrisches GEM mit Mackay-Außenhülle. Wird das Potential aber erst bei größeren Monomer-Monomer Abständen abgeschnitten, d.h. nähert man sich dem original Lennard-Jones-Potential an, so werden die Grundzustandsgeometrien der Cluster wiederhergestellt. So erhält man mit $r_c = 5\sigma$ für $N = 98$ einen Grundzustand mit tetraedrischer Symmetrie (Abb. 3.18) und für $N = 102$ ein nahezu ideales Marks-Dekaeder (Abb. 3.20). Lediglich ein Monomer bricht dessen Symmetrie. Fest-fest Übergänge zwischen nicht-ikosaedrischen und ikosaedrischen Zuständen existieren folglich nur für ein langreichweitiges Potential. Für $N = 98$ ergibt sich mit $r_c = 5\sigma$ eine sehr tiefe Übergangstemperatur ($T \approx 0.006$) und nur ein winziges Signal in der Wärmekapazität bei großer

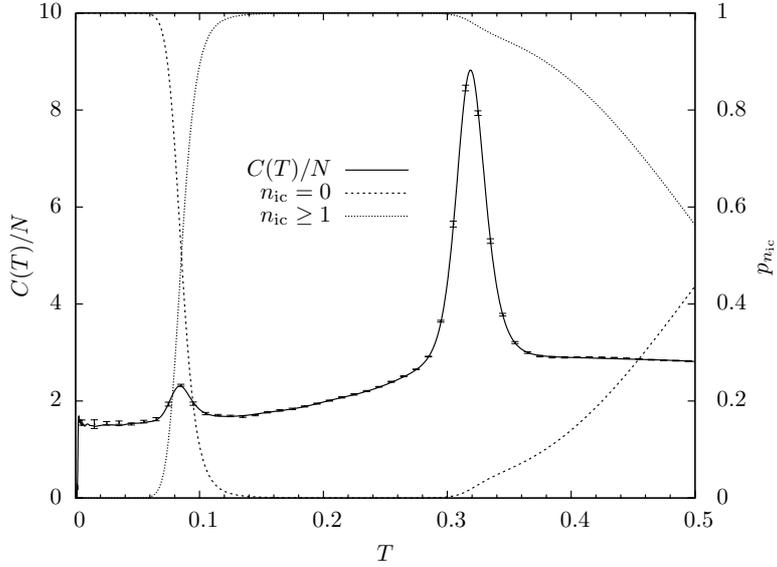


Abbildung 3.40: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} , $N = 75$ und $r_c = 2.5\sigma$.

statistischer Unsicherheit. Die gefundenen Minimumsenergien der konkurrierenden Zustände liegen mit $E_{tetra}^{\min} = -542.23$ und $E_{iko}^{\min} = -542.18$ allerdings auch sehr nahe beieinander. Für $N = 102$ ist der Unterschied etwas größer: $E_{deka}^{\min} = -567.751$ und $E_{iko}^{\min} = -567.638$. Der Übergang findet bei einer leicht höheren Temperatur ($T \approx 0.02$) statt und es gibt ein deutliches Maximum in der Wärmekapazität. Die Übergänge werden zudem ebenso wie die Mackay–anti-Mackay Übergänge bei $T \approx 0.3$ von Änderungen in der Anzahl der ikosaedrischen Zellen n_{ic} begleitet.

Es fällt außerdem auf, dass der Cutoff-Radius wenig Einfluss auf das Polymer bei mittleren und höheren Temperaturen hat. Der Mackay–anti-Mackay-Übergang ist in beiden betrachteten Fällen kaum vom flüssig-fest Übergang zu unterscheiden und auch die Peakpositionen ändern sich kaum. Dies belegt, dass die entsprechenden Unterschiede zum Verhalten der LJs allein durch die Bindungen verursacht werden.

Die Polymere mit $N = 86$ und $N = 87$ haben zwar keinen echten nicht-ikosaedrischen Grundzustand, bilden jedoch bei $T = 0$ einen ikosaedrischen Doppelkern (Abb. 3.18) und weichen somit ebenfalls vom üblichen Schema ab. Eine derartige Geometrie ist von Lennard-Jones-Clustern nicht bekannt, Simulationen haben ergeben, dass doppel-Kern Konformationen des Clusters aus 87 Atomen bei allen Energien im mikrokanonischen Ensemble entweder dem Mackay- oder dem anti-Mackay-Zustand an statistischer Bedeutung nachgeordnet sind. Für das Polymer stellt diese Struktur jedoch den Grundzustand dar und bestimmt das Verhalten bei tiefen Temperaturen (Abb. 3.43). Neben dem obligatorischen flüssig-fest Übergang bei $T \approx 0.31$ existiert ein Übergangsbereich bei $T \approx 0.12$, wo es in der Wärmekapazität ein kleines Maxi-

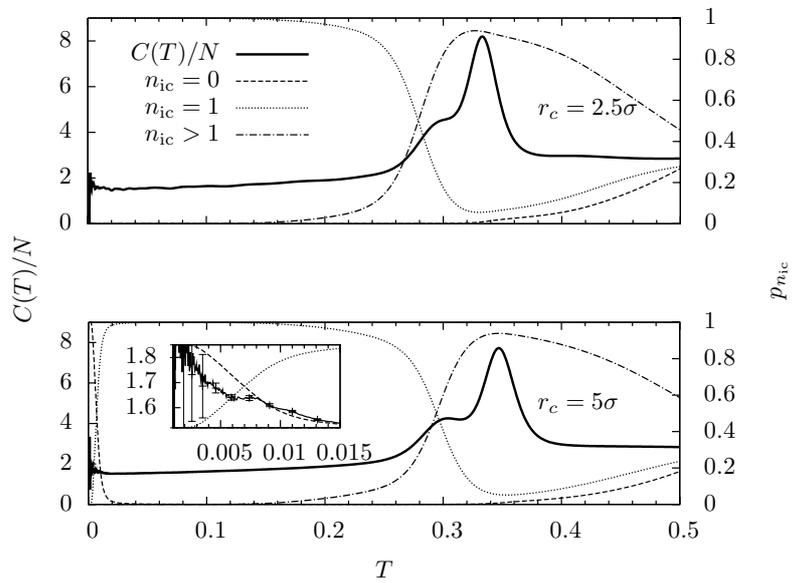


Abbildung 3.41: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} für $N = 98$ mit verschiedenen Cutoff-Radien.

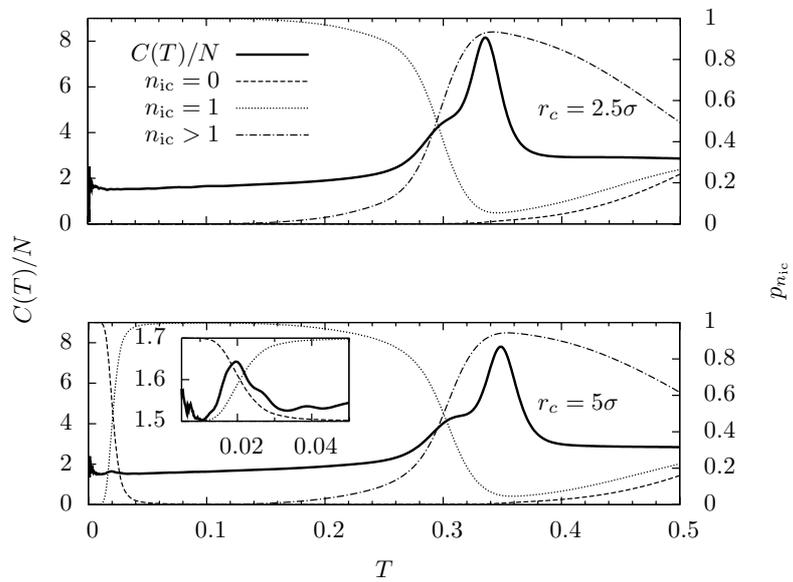


Abbildung 3.42: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} für $N = 102$ mit verschiedenen Cutoff-Radien.

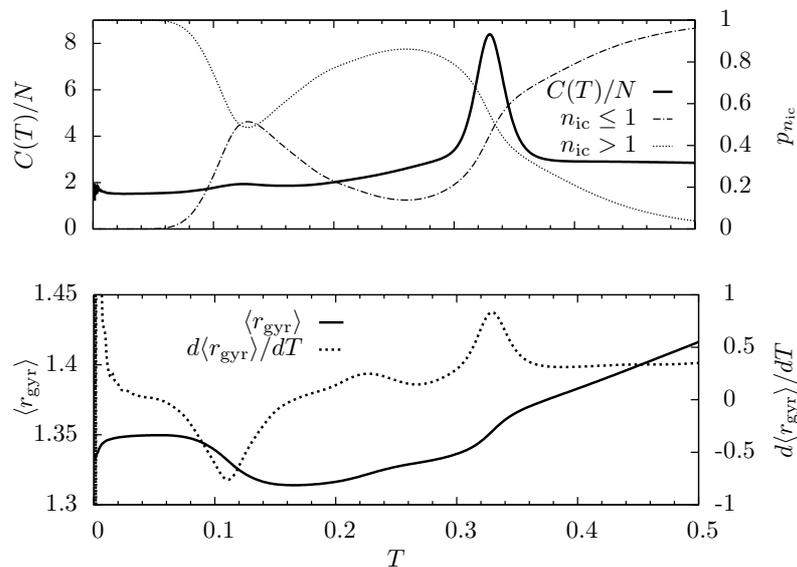


Abbildung 3.43: Wärmekapazität, Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} und Gyrationradius samt Temperaturableitung für $N = 87$ und $r_c = 2.5\sigma$.

imum gibt. Mackay-Konformationen mit $n_{ic} = e1$ halten sich in diesem Bereich die Waage mit Polymerzuständen, für die $n_{ic} \geq 2$ gilt. Letztere zerfallen in zwei Klassen, bei höheren Temperaturen dominieren die typischen anti-Mackay-Konformationen mit relativ sphärischer Gestalt und kleinerem Gyrationradius, während man bei tieferen Temperaturen die zum Grundzustand gehörenden Doppelkern-Konformationen findet, die eine deutlich exzentrischere Form besitzen und deswegen einen Anstieg in r_{gyr} verursachen. Dass eine derartige Abweichung von der idealen Kugelform auftreten kann, ist Resultat der verkürzten Wechselwirkung. Die Zentren der zwei ikosaedrischen Kerne sind weniger stark komprimiert und die Abweichungen von der Gleichgewichtsdistanz fallen geringer aus. Zudem können mit zwei ikosaedrischen Kernen 391 Monomer-Monomer Kontakte ausgebildet werden, während Konformationen mit einem Kern und Mackay-Außenhülle nur 382 Kontakte zulassen und da bei abgeschnittenem Potential die Interaktionen zwischen direkt benachbarten Monomeren an Bedeutung gewinnen, gibt dieser Unterschied den Ausschlag.

3.3.7 Das Polymer der Länge $N = 85$ und der Einfluss der Bindungen

Um der Frage nachzugehen, wodurch die Unterschiede im Verhalten der Cluster und Polymere bedingt sind, wurde ein weiteres Polymer ($N = 85$) unter Verwendung langreichweitiger Monomer-Monomer Wechselwirkung untersucht. Der entsprechende Cluster ist der größte im Intervall $55 \leq N \leq 147$ mit anti-Mackay-Grundzustand [33], dabei werden 10 benachbarte Flächen des ikosa-

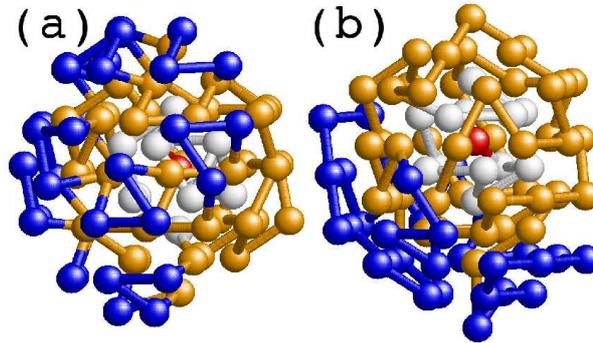


Abbildung 3.44: *Konkurrierende Zustände des Polymers $N = 85$ bei $T \approx 0.002$ ($r_c = \infty$) mit (a) anti-Mackay und (b) Mackay-Außenhülle.*

edrischen Kerns vollständig von jeweils 3 Atomen besetzt. Die Ecken an denen sich diese Flächen treffen sind hingegen in der anti-Mackay-Hülle frei. Wird für das Polymer ein Cutoff-Radius von $r_c = 2.5\sigma$ verwendet, ergibt sich wie bereits erwähnt ein GEM vom Mackay-Typ. Um auszuschließen, dass durch das Abschneiden des Potentials Unterschiede zum Cluster hervorgerufen werden, wird nun das Polymer mit dem original Lennard-Jones-Potential ($r_c = \infty$) betrachtet. Man erhält durch die Modifikation wieder einen Grundzustand vom anti-Mackay-Typ [Abb. 3.44(a)], was zeigt, dass bei $T = 0$ die Bindungen keine gravierenden Unterschiede zu den Clustern verursachen. Die Kette arrangiert sich bei vorgegebenen Monomerpositionen so, dass minimale Energiekosten entstehen. Im vorliegenden Fall bedeutet das offenbar, dass in der anti-Mackay-Hülle Bindungen zwischen Monomeren auf verschiedenen Flächen vermieden werden. Diese hätten durch die Bindungslänge von $l_i > 0.73 = 1.04r_0$ eine zu hohe Energie. Bis auf die Bindung zum zentralen Monomer des ikosaedrischen Kerns gilt für alle Bindungen in der dargestellten Konformation $0.683 < l_i < 0.714$.

Betrachtet man das Verhalten des Polymers bei endlichen Temperaturen, offenbart sich dessen Besonderheit. Das eingesetzte Diagramm in Abb. 3.45 zeigt, dass das System zwar bei $T \approx 0.32$ den flüssig-fest Übergang durchläuft und dass bei tieferen Temperaturen das kanonische Ensemble von anti-Mackay-Konformationen mit $n_{ic} \geq 2$ dominiert wird. Allerdings reicht dieser Zustand nicht bis $T = 0$, was für ein System mit anti-Mackay-Grundzustand zu erwarten wäre. Stattdessen vollzieht sich ein fest-fest Übergang zum Mackay-Zustand in der Umgebung von $T = 0.08$, der wie die Mackay-anti-Mackay-Übergänge in Abb. 3.36 kein erkennbares Signal in der Wärmekapazität hinterlässt. Erst bei einer extrem tiefen Temperatur ($T \approx 0.002$) springt das System in den anti-Mackay-Grundzustand zurück. Die berechnete Wärmekapazität ist in diesem Temperaturbereich zwar mit großen Unsicherheiten behaftet, doch kann die Existenz eines Peaks bei der Übergangstemperatur als gesichert gelten. Ein derartiges Verhalten tritt beim Lennard-Jones-Cluster aus 85 Atomen nicht auf und da sich das Polymer hier nur in den Bindungen vom Cluster unterscheidet, ist die Ursache für die Bildung der Mackay-Domäne im Bereich $0.002 < T <$

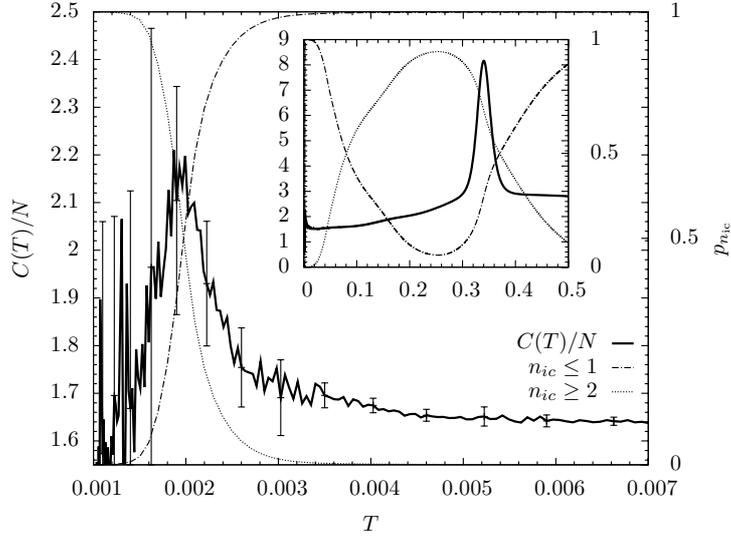


Abbildung 3.45: Wärmekapazitäten und Wahrscheinlichkeit für verschiedene Werte von n_{ic} ($r_c = \infty$) für $N = 85$.

0.08 in den Bindungen zu suchen.

Wie in Abb. 3.44[a] zu sehen ist, wird für den anti-Mackay-Zustand bei tiefen Temperaturen die Anzahl der möglichen Bindungskonformationen stark eingeschränkt, da Bindungen, die Monomere der Außenhülle auf unterschiedlichen Flächen des ikosaedrischen Kerns verbinden, verboten sind. Dies wirkt sich auch als Einschränkung auf die Bindungen in der zweiten Schale des ikosaedrischen Kerns aus, da die drei äußeren Monomere auf jeder Fläche durch mindestens zwei Bindungen mit dieser Schale verbunden sein müssen. Folglich sind für den anti-Mackay-Zustand viel weniger Bindungskonformationen möglich als für den Mackay-Zustand. Letzterer wird daher entropisch bevorzugt und ist deswegen bei tiefen Temperaturen $T=0.002$ stärker besetzt. Erst wenn die Temperatur so hoch ist, dass die Bindungen auch ungünstigere Monomerdistancen überbrücken, sind auch für den anti-Mackay-Zustand mehr Bindungskonformationen erlaubt und das System wechselt zurück.

Auch hier ist bei tiefen Temperaturen oder Energien der direkte Übergang zwischen den beiden konkurrierenden Zuständen nicht möglich. Es muss also dafür Sorge getragen werden, dass beide Zustände bei allen Energien im Ensemble der Simulation vertreten sind, so dass der Raum der simulierten Konfigurationen zusammenhängend und die Simulation ergodisch ist. Den Konfigurationen mit $n_{ic} \leq 1$ (Mackay) wurde daher eine Gewichtsfunktion zugeordnet und eine zweite jenen mit $n_{ic} \geq 2$ (anti-Mackay). Die Gewichte sind dann vor der Simulation so geeicht worden, dass bei jeder Energie beide Klassen von Konformationen mit gleicher Häufigkeit vertreten sind.

3.4 Zusammenfassung

Es wurden zahlreiche Simulationen von Polymeren verschiedener Längen durchgeführt, deren Analyse die Verwandtschaft des Verhaltens der FENE-Homopolymere zur Thermodynamik atomarer Lennard-Jones-Cluster bei mittleren und tiefen Temperaturen erwiesen hat. Auftretende Unterschieden lassen sich als Resultat des Einführens der Bindungen oder des Abschneidens des Lennard-Jones-Potentials identifizieren.

Die Grundzustandskonformationen haben zumeist einen ähnlichen Aufbau, mehrere Monomere bilden ein Ikosaeder, das gegebenenfalls von einer unvollständigen Hülle bedeckt ist, deren Struktur dem Mackay- oder dem anti-Mackay-Schema entspricht. Die Positionen der Monomere werden bei $T = 0$ hauptsächlich durch die Lennard-Jones Wechselwirkung bestimmt. Die Bindungen verursachen nur geringfügige Verschiebungen der Monomere und arrangieren sich derart, dass minimale Bindungsenergie erreicht wird. Bestimmte Bindungen sind deswegen verboten, andere Bindungstypen treten nur so oft wie nötig auf. Die Stärke des Bindungspotentials hat eine untergeordnete Bedeutung, auch im Fall fester Bindungslängen spielt die ikosaedrische Geometrie eine bestimmende Rolle. Wichtiger ist zweifellos der Umstand, dass die Minimumsdistanzen von Bindungs- und Lennard-Jones-Potential zusammenfallen.

Für Polymere mit spezieller Länge konkurrieren Konformationen mit nicht-ikosaedrischer und ikosaedrischer Struktur. Dabei gibt die Reichweite des Potentials den Ausschlag. Ist sie groß oder wird sogar das original Lennard-Jones-Potential angewendet, erhöht sich die Spannung im Ikosaeder, da im Zentrum ungünstige Monomer-Monomer-Abstände bestehen, und tetraedrische oder dekaedrische Strukturen werden für bestimmte Systemgrößen bevorzugt. Wird das Potential hingegen bei einer geringen Distanz abgeschnitten, so sinkt die Spannung im Inneren ikosaedrischer Konformationen und man findet mehr globale Minima ikosaedrischen Typs, da in diesen die Anzahl der Monomer-Monomer Kontakte maximal ist.

Als weitere Wirkung des Abschneidens des Potentials findet man für das 309mer unterhalb des flüssig-fest Übergangs keine nicht-ikosaedrische Domäne, wie es beim Lennard-Jones-Cluster aus 309 Atomen der Fall ist. Auch hier werden ikosaedrische Konformationen begünstigt und das System wechselt direkt vom ungeordneten flüssigen Zustand zum ikosaedrischen festen.

Innerhalb der Tieftemperaturphase beobachtet man für Polymere mit Mackay-Grundzustand den Übergang zu anti-Mackay-Konformationen. Im Vergleich zu Lennard-Jones-Clustern treten Konformationen mit großen anti-Mackay-Hüllen allerdings deutlich seltener auf. Dies erweist sich als ein Effekt der Bindungen; in anti-Mackay-Hüllen sind bestimmte Bindungen sehr lang und daher energiereich, weswegen das System Mackay-Konformationen bevorzugt. Besonders deutlich wird dies für das 85mer mit langreichweitigem Potential, dass einen anti-Mackay-Grundzustand besitzt, aber in einem bestimmten Temperaturintervall eine Mackay-Hülle bildet und sich damit deutlich vom Verhalten des entsprechenden Clusters unterscheidet.

Die Einführung der Anzahl vollständiger und unvollständiger ikosaedrischer Zellen als Parameter zur Klassifikation der verschiedenen möglichen Geometri-

en kristallartiger Strukturen ermöglichte es, nicht-ikosaedrische Konformationen im Rahmen einer Computersimulation mit detailliertem Gleichgewicht zu finden. Die resultierenden fest-fest Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedener Geometrie konnten dann mit Hilfe eines erweiterten multikanonischen Ensembles untersucht werden.

Kapitel 4

Methoden

4.1 Einführung

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse sind der Anwendung ziemlich komplexer Simulationstechniken zu verdanken. Um spezifischen Problemen, die sich im Zuge der Untersuchungen ergaben, Herr zu werden, sind hergebrachte Algorithmen modifiziert und erweitert bzw. neue Monte-Carlo-Schritte entwickelt worden. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel die Simulationsmethoden näher beleuchtet werden. Um einen Überblick zu erlangen, soll zunächst auf verschiedene etablierte Methoden eingegangen sowie deren Vor- und Nachteile kurz diskutiert werden. Für das multikanonische Verfahren [62–64] werden in Kap. 4.4.6 und Kap. 4.4.7 zwei neue Methoden zur Bestimmung der Gewichte vorgestellt und diese in Kap. 4.4.8 mit üblichen Verfahren verglichen. Im Anschluss werden in Kap. 4.4.10 nützliche Modifikationen und Erweiterungen der multikanonischen Methode beschrieben. Besondere Erwähnung verdient die Einführung multipler Gewichtsfunktionen, die sich bei der Untersuchung nicht-ikosaedrischer Zustände des FENE-Homopolymers als entscheidende Verbesserung erwiesen hat.

Es folgt die Vorstellung der verwendeten Routinen zur Modifikation der Systemkonformationen. Zwei von ihnen (Kap. 4.5.1 und Kap. 4.5.2) sind zwar nicht neu, konnten aber durch die Einführung energieabhängiger Schrittweite in ihrer Effektivität deutlich verbessert werden. Andere (Kap. 4.5.5 und Kap. 4.5.3) wurden unter Berücksichtigung der Eigenschaften der FENE-Homopolymere neu entwickelt. Sie haben sich als äußerst nützlich herausgestellt und neue Möglichkeiten eröffnet. Die Resultate aus Kap. 3.3.3 wären z.B. unmöglich ohne die in Kap. 4.5.5 beschriebenen Monte-Carlo-Schritte zu erhalten gewesen.

4.2 Von der Mastergleichung zu detailliertem Gleichgewicht und Akzeptanzwahrscheinlichkeit

Die Mastergleichung ist eine Differentialgleichung, die die Zeitentwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeiten $P(t)$ von diskreten Zuständen μ, ν eines Systems mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{\nu \rightarrow \mu}$ und $W_{\mu \rightarrow \nu}$ zwischen die-

sen Zuständen verknüpft:

$$\frac{dP_\mu(t)}{dt} = \sum_\nu [P_\nu(t)W_{\nu \rightarrow \mu}(t) - P_\mu(t)W_{\mu \rightarrow \nu}(t)], \quad (4.1)$$

mit den Normierungen

$$\sum_\nu P_\nu(t) = \sum_\mu W_{\nu \rightarrow \mu}(t) = 1. \quad (4.2)$$

Befindet sich das System im Gleichgewicht, verschwinden alle Zeitabhängigkeiten und es gilt $\frac{dP_\mu(t)}{dt} = 0$, womit

$$\sum_\nu [P_\nu W_{\nu \rightarrow \mu} - P_\mu W_{\mu \rightarrow \nu}] = 0. \quad (4.3)$$

Wenn man fordert, dass jeder Summand verschwindet, ergibt sich das detaillierte Gleichgewicht (detailed balance),

$$P_\nu W_{\nu \rightarrow \mu} = P_\mu W_{\mu \rightarrow \nu}, \quad (4.4)$$

als eine hinreichende Bedingung für die Gültigkeit von (4.3) und daraus das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\frac{W_{\nu \rightarrow \mu}}{W_{\mu \rightarrow \nu}} = \frac{P_\mu}{P_\nu}. \quad (4.5)$$

Der Übergang zu kontinuierlichen Freiheitsgraden führt von Summen zu Integralen und von den Einzelzuständen zu Teilmengen \mathcal{A} des Zustandsraumes \mathcal{Z} :

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\mathcal{A}}(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{A}} dz p(z, t), \\ &= \int_{\mathcal{A}} dz \int_{\mathcal{Z} \setminus \mathcal{B}} dz' p(z', t) w(z', z, t) - \int_{\mathcal{A}} dz \int_{\mathcal{Z} \setminus \mathcal{B}} dz' p(z, t) w(z, z', t) \end{aligned} \quad (4.6)$$

und analog zu oben ist im Gleichgewicht

$$\frac{w(z, z')}{w(z', z)} = \frac{p(z')}{p(z)} \quad (4.7)$$

eine Lösung für den Übergang von Zustand z zu z' , wobei $p(z)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte am Punkt z darstellt und $w(z, z')$ eine Übergangswahrscheinlichkeitsdichte mit den Normierungen

$$\int_{\mathcal{Z}} dz p(z, t) = \int_{\mathcal{Z}} dz' w(z, z', t) = 1. \quad (4.8)$$

Mit Hilfe dieser grundlegenden Beziehung lassen sich Übergangswahrscheinlichkeitsdichten berechnen, mit denen in einem stochastischen Prozess beliebige

Wahrscheinlichkeitsdichten erzeugt werden können. Es wird bei gegebener Systemkonformation z eine ähnliche Konformation z' zufällig gewählt und daraufhin die Wahrscheinlichkeit berechnet, mit der z' als neue Systemkonformation akzeptiert wird¹. Die Übergangswahrscheinlichkeitsdichten $w(z, z')$ (bzw. die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{\nu \rightarrow \mu}$) zerfallen so in zwei Faktoren, nämlich die Dichte $w_v(z, z')$ der Wahrscheinlichkeit eines Zustands z' bei gegebenem Zustand z vorgeschlagen zu werden und die Wahrscheinlichkeit $W_a(z, z')$, mit der dieser Schritt akzeptiert wird. Es folgt mit $w(z, z') = w_v(z, z')W_a(z, z')$

$$\frac{w_v(z, z')W_a(z, z')}{w_v(z', z)W_a(z', z)} = \frac{p(z')}{p(z)}. \quad (4.9)$$

Üblicherweise wird man, wenn es sich nicht automatisch ergibt, Updates so konzipieren, dass $w_v(z, z') = w_v(z', z)$. Allerdings kann es von Vorteil sein, $w_v(z, z') \neq w_v(z', z)$ zuzulassen und die Balance über die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten wiederherzustellen:

$$\frac{W_a(z, z')}{W_a(z', z)} = \frac{p(z')w_v(z', z)}{p(z)w_v(z, z')}, \quad (4.10)$$

wobei natürlich zumindest das Verhältnis der Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten bekannt oder berechenbar sein muß. Das Verhältnis der Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen den Zuständen z und z' ist somit bestimmt. Üblicherweise wird für die größere der beiden Wahrscheinlichkeiten 1 gewählt, so dass gilt:

$$W_a(z, z') = \min\left(1, \frac{p(z')w_v(z', z)}{p(z)w_v(z, z')}\right). \quad (4.11)$$

4.3 Kanonische Monte Carlo Algorithmen

Im diesem Kapitel werden drei Methoden vorgestellt, die konzipiert wurden, um während einer Simulation kanonische Verteilungen zu produzieren.

4.3.1 Metropolis [56]

Die klassische und einfachste Art Monte Carlo Computersimulationen zu betreiben besteht darin, eine kanonische Verteilung bei einer vorgegebenen Temperatur T zu produzieren:

$$p_{\text{kan}}(z) \propto e^{-\beta E(z)}, \quad (4.12)$$

wobei $\beta = T^{-1}$ die inverse Temperatur bezeichnet und die Einheiten von Energie und Temperatur so gewählt sind, dass für die Boltzmannkonstante gilt $k_B = 1$.

Aus (4.11) folgt für $w_v(z, z') = w_v(z', z)$

$$W_a^M(z, z') = \min\left(1, \frac{e^{-\beta E(z')}}{e^{-\beta E(z)}}\right) \quad (4.13)$$

¹Es existieren alternative Verfahren wie z.B. der Heatbath- oder der Glauber Algorithmus [54, 55].

oder allgemeiner

$$W_a^M(\Delta E) = \min\left(1, e^{-\beta\Delta E}\right), \quad (4.14)$$

mit ΔE als der durch das Update verursachten Energieänderung.

Vorteile dieses Ansatzes sind hohe Anschaulichkeit und einfache Implementierung. Auch kann der kanonische Mittelwert $\langle A \rangle_\beta$ einer physikalischen Größe A für die Simulationstemperatur $T = \frac{1}{\beta}$ leicht bestimmt werden, da bereits der Mittelwert über alle erzeugten Konfigurationen z_i einen Schätzer darstellt:

$$\langle A \rangle_\beta \approx \frac{1}{t_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{t_{\text{MC}}} A(z), \quad (4.15)$$

wo t_{MC} die verstrichene Monte-Carlo-Zeit d.h. die Gesamtzahl aller Simulationsschritte bezeichnet.

Es ist ebenfalls möglich, die Daten zu anderen Temperaturen umzugewichten, solange ausreichend Statistik auf das entsprechende Energieintervall entfällt, d.h. wenn sich β und β' nur gering unterscheiden:

$$\langle A \rangle_{\beta'} \approx \frac{\sum_{i=0}^{t_{\text{MC}}} A(z) e^{-(\beta'-\beta)E(z)}}{\sum_{i=0}^{t_{\text{MC}}} e^{-(\beta'-\beta)E(z)}}. \quad (4.16)$$

Um größere Temperaturbereiche zu erforschen, müssen mehrere Simulationen durchgeführt werden und alle Daten in iterativen Verfahren [57] kombiniert werden. Allerdings steigen mit abnehmender Temperatur die Autokorrelationszeiten oft rapide an, d.h. für die gleiche Genauigkeit sind sehr viel längere Simulationen erforderlich. Daher wird in solchen Fällen auf andere Methoden zurückgegriffen.

4.3.2 Simulated Tempering [58]

Die Idee hinter diesem Verfahren ist, dem System zu erlauben, während der Simulation zwischen verschiedenen Ensembles mit inversen thermischen Energien β_i zu wechseln, die zu Beginn festgelegt werden. Dadurch wird es dem System ermöglicht, seinen Zustand bei hohen Temperaturen schnell zu ändern und gleichzeitig in verschiedene Minima der Energie abzustiegen. Die Barrieren zwischen verschiedenen Minima können so überwunden werden. Wegen der „unphysikalischen“ Verteilungen zählt diese Methode (wie auch die folgenden) bereits zu den Methoden, die auf verallgemeinerten Ensembles beruhen (generalized ensemble methods).

Das Zustandsintegral ist eine gewichtete Summe von m kanonischen Zustandsintegralen

$$Z = \sum_{i=1}^m e^{f_i} \int_{\mathcal{Z}} dz e^{-\beta_i E(z)} \quad (4.17)$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte an einem Punkt z des Zustandsraumes ist

$$p(z) \propto \sum_{i=1}^m e^{f_i} e^{-\beta_i E(z)}. \quad (4.18)$$

Die Gewichte e^{f_i} sollen gewährleisten, dass auf jede Temperatur annähernd gleichviel Statistik entfällt, und werden deswegen invers proportional zu den kanonischen Zustandsintegralen des Systems bei den Einzeltemperaturen gewählt:

$$e^{-f_i} = Z_i = \int_{\tilde{z}} dz e^{-\beta_i E(z)} = \int dE g(E) e^{-\beta_i E}, \quad (4.19)$$

mit $g(E)$ als der Zustandsdichte. Da diese aber in der Regel unbekannt ist, werden die f_i zuerst während mehrerer kurzer Simulationen abgeschätzt, so dass das System in der abschließenden Simulation ungefähr gleich oft bei jeder Temperatur ist.

Es werden normalerweise Updates vorgenommen, die die Systemkonfiguration (und damit die Energie) bei konstanter Temperatur verändern, und solche, welche bei fixer Konfiguration und Energie zu einer anderen Temperatur wechseln. Dabei muss die Wahrscheinlichkeit, mit der eines von beiden Updates ausgewählt wird konstant bleiben. In der Regel erfolgt nach einer festen Anzahl von Energie-Updates ein Temperatur-Update.

Zur Bestimmung der Akzeptanzwahrscheinlichkeiten mit Hilfe von (4.11) ist es hilfreich den Index der Temperaturen als diskreten Freiheitsgrad der verallgemeinerten Konfiguration \tilde{z} des Systems aufzufassen:

$$\tilde{z} = \{z, i\} \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.20)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte über \tilde{z} ist

$$p(\tilde{z}) \propto \frac{1}{Z} e^{f_i} e^{-\beta_i E(z)}, \quad (4.21)$$

woraus mit (4.11) für Updates, die i unverändert lassen, die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Metropolis-Algorithmus (4.14) folgt:

$$W_a^{\text{ST}}(\{z, i\}, \{z', i\}) = \min \left(1, \frac{e^{f_i - \beta_i E(z')}}{e^{f_i - \beta_i E(z)}} \right) = \min \left(1, e^{-\beta_i \Delta E} \right). \quad (4.22)$$

Wechselt das System hingegen bei festem z zu anderen Temperaturen ($\beta_i \rightarrow \beta_j$), so ergibt sich ebenfalls nach (4.11)

$$W_a^{\text{ST}}(\{z, i\}, \{z, j\}) = \min \left(1, \frac{p(\{z, j\})}{p(\{z, i\})} \right) = \min \left(1, e^{f_j - f_i - (\beta_j - \beta_i) E(z)} \right). \quad (4.23)$$

Es wurde angenommen, dass die Vorschlagswahrscheinlichkeiten W_v und Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten w_v unabhängig von der „Richtung“ sind:

$$w_v(\{z, i\}, \{z', i\}) = w_v(\{z', i\}, \{z, i\}), \quad (4.24)$$

$$W_v(\{z, i\}, \{z, j\}) = W_v(\{z, j\}, \{z, i\}), \quad (4.25)$$

was zur Folge hat, dass diese für die Berechnung keine Rolle spielen.

Der Vorteil dieser Konzeption ist der unmittelbare Zugriff auf thermodynamische Größen bei den verschiedenen β_i , durch Analyse derjenigen Daten, die bei dieser inversen Temperatur produziert wurden. Um maximale Genauigkeit

der Ergebnisse zu erreichen, müssen aber alle Daten kombiniert werden, wozu üblicherweise das Multi-Histogram-Reweighting Verfahren [57] verwendet wird.

Es ist keinesfalls notwendig, den Index von β_i als diskreten Freiheitsgrad des Systems in der Simulation zu erhalten, um die erstrebte Verteilung in E zu produzieren. Ebensogut ist es möglich, die temperaturunabhängige Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte für z zu bestimmen und daraus Akzeptanzwahrscheinlichkeiten abzuleiten. Alternativ kann man für (4.17) auch schreiben

$$Z = \int_{\mathcal{Z}} dz \sum_{i=1}^m e^{f_i - \beta_i E(z)} = \int_{\mathcal{Z}} dz G(E(z)) \quad (4.26)$$

mit

$$G(E) = \sum_{i=1}^m e^{f_i - \beta_i E} \quad (4.27)$$

als einer Funktion, die ohne Weiteres aus den f_i berechnet werden kann. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für z ist nun

$$p(z) \propto G(E(z)). \quad (4.28)$$

Dies erinnert stark an die multikanonischen Wahrscheinlichkeitsdichte (siehe Kap. 4.4.2). Es ist leicht möglich die Verteilung der Simulated Tempering Simulation effektiver ohne Temperatur-Updates zu produzieren, mit (4.11) ergibt sich sofort

$$W_a^{\text{ST}}(z, z') = \min \left(1, \frac{G(E(z'))}{G(E(z))} \right) = \min \left(1, \frac{\sum_{i=1}^m e^{f_i - \beta_i E(z')}}{\sum_{i=1}^m e^{f_i - \beta_i E(z)}} \right). \quad (4.29)$$

Folgerichtig kann man auch die entsprechenden Analyseverfahren anwenden und auf das kompliziertere Multi-Histogram-Reweighting [57] verzichten.

Simulated Tempering erlaubt im Prinzip die Exploration des gesamten Zustandsraumes und die Umgewichtung der Daten zu beliebigen Temperaturen. Allerdings wird man, um tiefste Energien zu erreichen, zahlreiche sorgfältig gewählte Einzeltemperaturen β_i einführen und viel Sorgfalt auf die genaue Bestimmung der f_i verwenden müssen. Außerdem ist es mit Simulated Tempering nicht möglich bei Phasenübergängen erster Ordnung, die sich durch eine bimodale kanonische Energieverteilung bei der kritischen Temperatur auszeichnen, eine flache Verteilung in E durch die Addition mehrerer kanonischer Histogramme zu erzeugen. Die hohe Autokorrelationszeit an einem solchen Übergang lässt sich mit Simulated Tempering nicht reduzieren.

4.3.3 Parallel Tempering [59]

Die heute wahrscheinlich beliebteste Methode, anspruchsvollere Monte Carlo Simulationen zu betreiben heißt „Parallel Tempering“ oder „Replica Exchange Method“. Wieder wird bei m festen β_i simuliert, allerdings existieren nun m Versionen des zu untersuchenden System, wobei die i te Version des Systems

eine kanonische Verteilung bei β_i erzeugen soll und so jeder Temperatur eine Systemkopie zugeordnet ist. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für eine Konformation \tilde{z} des kombinierten Systems ergibt sich als Produkt der kanonischen Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$p(\tilde{z}) = p(\{z_1, \dots, z_m\}) \propto \prod_{i=1}^m e^{-\beta_i E(z_i)}. \quad (4.30)$$

Für Updates, die nur eine einzelne Konfiguration z_k modifizieren und β_k nicht verändern ergibt sich mit (4.11) für richtungsunabhängige Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten erneut die Metropolis Akzeptanzwahrscheinlichkeit:

$$W_a^{\text{PT}}(\tilde{z}, \tilde{z}') = \min \left(1, \frac{\left[\prod_{i=1, i \neq k}^m e^{-\beta_i E(z_i)} \right] e^{-\beta_k E(z'_k)}}{\left[\prod_{j=1, j \neq k}^m e^{-\beta_j E(z_j)} \right] e^{-\beta_k E(z_k)}} \right) = \min \left(1, e^{-\beta_k \Delta E} \right), \quad (4.31)$$

wobei

$$\tilde{z} = \{z_1, \dots, z_k, \dots, z_m\} \quad \text{und} \quad \tilde{z}' = \{z_1, \dots, z'_k, \dots, z_m\}. \quad (4.32)$$

Die Bewegung im Temperaturraum wird durch Updates hergestellt, die zwischen den Einzelsystemen k und l die Konfigurationen vertauschen. Wieder erlaubt (4.11) die Berechnung der entsprechenden Akzeptanzwahrscheinlichkeit. Es ist (ohne die sich kürzenden Faktoren)

$$\begin{aligned} W_a^{\text{PT}}(\tilde{z}, \tilde{z}') &= \min \left(1, \frac{e^{-\beta_l E(z_k)} e^{-\beta_k E(z_l)}}{e^{-\beta_k E(z_k)} e^{-\beta_l E(z_l)}} \right) \\ &= \min \left(1, e^{-\beta_l E(z_k) - \beta_k E(z_l) + \beta_k E(z_k) + \beta_l E(z_l)} \right) \\ &= \min \left(1, e^{(\beta_k - \beta_l)[E(z_k) - E(z_l)]} \right) \\ &= \min \left(1, e^{\Delta\beta \Delta E} \right) \end{aligned} \quad (4.33)$$

mit

$$\tilde{z} = \{z_1, \dots, z_k, \dots, z_l, \dots, z_m\} \quad \text{und} \quad \tilde{z}' = \{z_1, \dots, z_l, \dots, z_k, \dots, z_m\}. \quad (4.34)$$

Es ist leicht zu sehen, dass man mit demselben Resultat auch die inversen Temperaturen β_k und β_l tauschen könnte, da die Reihenfolge der Einzelsysteme keine Bedeutung hat. Es wird aber zumindest konzeptionell die obige Variante meist vorgezogen, da auf diese Weise jedes System diejenigen Daten akkumuliert, die zu einer einzigen Temperatur gehören. Parallel Tempering wird allerdings in der Praxis meist auf Parallelrechnern angewendet, wo es viel effizienter ist, einzelne Zahlen auszutauschen an Stelle von ganzen Systemkonfigurationen. Implementiert wird deswegen meist ein Algorithmus, der nur die Temperaturen austauscht.

Aus (4.33) wird ersichtlich, dass für nahe beieinander liegende β_i hohe Akzeptanzwahrscheinlichkeiten für Tausch-Updates erwartet werden können. Updates mit großem $|\Delta\beta|$ werden hingegen kaum akzeptiert, zumal in solchen

Fällen wegen der kanonischen Einzelverteilungen auch $|\Delta E|$ groß ausfallen wird und $\Delta\beta$ und ΔE dann umgekehrte Vorzeichen haben ($|\Delta\beta| \gg 0 \rightarrow e^{\Delta\beta\Delta E} \approx 0$). Als nützliches Kriterium für die Auswahl der Temperaturen eignet sich die Überlappung der zu erwartenden kanonischen Verteilungen. Ist die kanonische Verteilung bei einer festen Energie für beide Temperaturen relativ groß, so folgt eine relevante Austauschwahrscheinlichkeit bei dieser Energie. Die Bestimmung der exakten Austauschraten $W(k, l)$ zwischen Systemkopien bei β_k und β_l ist etwas komplizierter. Mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit W_a^{kl} als Funktion der Energien und $p_k(E)$ als kanonische Verteilung von E bei β_k ist

$$\begin{aligned}
W(k, l) &= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_l \left[p_k(E_k) p_l(E_l) W_a^{kl}(E_k, E_l) \right], \\
&= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_l \left[p_k(E_k) p_l(E_l) \min \left\{ 1, \frac{p_k(E_l) p_l(E_k)}{p_k(E_k) p_l(E_l)} \right\} \right], \\
&= \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_l \left[\min \{ p_k(E_k) p_l(E_l), p_k(E_l) p_l(E_k) \} \right]. \quad (4.35)
\end{aligned}$$

Es ist

$$\begin{aligned}
\min [p_k(E_k) p_l(E_l), p_k(E_l) p_l(E_k)] &= g(E_k) g(E_l) \min(e^{-\beta_k E_k - \beta_l E_l}, e^{-\beta_k E_l - \beta_l E_k}) \\
&= g(E_k) g(E_l) e^{\min(-\beta_k E_k - \beta_l E_l, -\beta_k E_l - \beta_l E_k)},
\end{aligned}$$

mit $g(E)$ als der normierten Zustandsdichte der Energie,

$$\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) dE = 1. \quad (4.36)$$

Sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\beta_k < \beta_l$, dann ist

$$\begin{aligned}
\min\{-\beta_k E_k - \beta_l E_l, -\beta_k E_l - \beta_l E_k\} &= -\max\{\beta_k E_k + \beta_l E_l, \beta_k E_l + \beta_l E_k\}, \\
&= -\max\{\beta_k(E_k + E_l) + (\beta_l - \beta_k)E_l, \beta_k(E_k + E_l) + (\beta_l - \beta_k)E_k\}, \\
&= -[\beta_k(E_k + E_l) + (\beta_l - \beta_k) \max(E_k, E_l)], \\
&= -\{\beta_k[E_k + E_l - \max(E_k, E_l)] + \beta_l \max(E_k, E_l)\}, \\
&= -[\beta_k \min(E_k, E_l) + \beta_l \max(E_k, E_l)], \\
&= -\beta_k \min(E_k, E_l) - \beta_l \max(E_k, E_l).
\end{aligned}$$

Es folgt für (4.35)

$$W(k, l) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_l \left\{ g(E_k) g(E_l) e^{-\beta_k \min(E_k, E_l)} e^{-\beta_l \max(E_k, E_l)} \right\} \quad (4.37)$$

und nach Fallunterscheidung

$$W(k, l) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_l \{ p_k(\min(E_k, E_l)) \cdot p_l(\max(E_k, E_l)) \}. \quad (4.38)$$

Der Integrand ist symmetrisch zu $E_k = E_l$, d.h. es reicht, eine Hälfte des Integrationsgebietes zu betrachten:

$$\begin{aligned}
W(k, l) &= 2 \cdot \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_l \{p_k(\min(E_k, E_l)) \cdot p_l(\max(E_k, E_l))\} \\
&= 2 \cdot \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_k \int_{E_k}^{E_{\max}} dE_l \{p_k(E_k) p_l(E_l)\} \\
&= 2 \cdot \text{Prob}(E_k < E_l).
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Die Wahrscheinlichkeit eines Austausches ist damit doppelt so groß wie die Wahrscheinlichkeit, dass die Energie des Systems mit kleinerem β die des Energie des anderen Systems unterschreitet. Im Grenzfall $\beta_k = \beta_l$ geschieht ist dies in der Hälfte aller Fälle, die Wahrscheinlichkeit des Austausches ist somit gleich 1. Dies folgt auch direkt aus der Akzeptanzwahrscheinlichkeit W_a^{kl} , da mit $\Delta\beta = 0$ der Exponent in (4.33) verschwindet und $W_a^{kl}(E_k, E_l)|_{\beta_k=\beta_l} = 1$ gilt.

Ein konstant hoher Austausch von Systemkonfigurationen garantiert jedoch keinesfalls kleinstmögliche Autokorrelationszeiten, da Barrieren der freien Energie insbesondere in Bereichen, wo im thermodynamischen Limes ein Phasenübergang erster Ordnung stattfindet, den Algorithmus extrem verlangsamen können. Es gibt daher Verfahren mit denen versucht wird, die Temperaturen nach andern Kriterien zu optimieren [60, 61].

4.4 Die multikanonische Methode

4.4.1 Ursprüngliche Formulierung und Verwandtschaft zu Simulated Tempering

In der ersten Formulierung der multikanonischen Methode (MUCA) [62, 63] beziehen sich Berg und Neuhaus weitestgehend auf den kanonischen Formalismus. Lokal verhält sich das System wie bei einer kanonischen Metropolis Simulation, wobei allerdings die jeweilige Temperatur nur in einem kleinen Energieintervall gilt. Es wird folgende Verteilung erzeugt:

$$p_{\text{MUCA}}(z) \propto e^{\alpha_k - \beta_k E(z)} \quad \text{mit} \quad E_k < E(z) < E_{k+1}. \tag{4.40}$$

Daraus und folgt mit (4.11) für $w_v(z, z') = w_v(z', z)$ die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$W_a(z, z') = \min \left\{ 1, \frac{e^{\alpha_l - \beta_l E(z')}}{e^{\alpha_k - \beta_k E(z)}} \right\}, \tag{4.41}$$

$$\text{mit} \quad E_k < E(z) < E_{k+1} \quad \text{und} \quad E_l < E(z') < E_{l+1}. \tag{4.42}$$

Dabei ist β_k die inverse thermische Energie im k ten Intervall und E_k, E_{k+1} sind dessen Grenzen. Die Parameter α_k werden vor Beginn der Simulation so gewählt, dass auf jedes Intervall annähernd gleichviel Statistik entfällt, die Verteilung über E also möglichst flach ist. Sie haben daher eine ähnliche Funktion

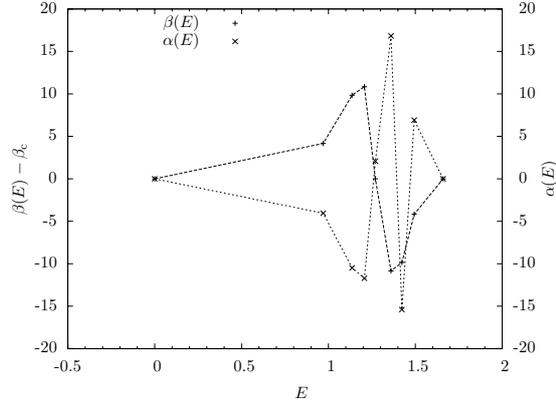


Abbildung 4.1: *Inverse Temperatur β und logarithmische Gewichte α als Funktion der Energie E im Rahmen einer multikanonischen Simulation. Die Werte entstammen Ref. [62].*

wie die Gewichte f_i für Simulated Tempering. Tatsächlich besteht der wesentliche technische Unterschied zwischen beiden Verfahren darin, dass das System bei Simulated Tempering bei jeder Energie im Prinzip jede Temperatur annehmen kann, wohingegen bei MUCA immer genau eine Temperatur einem Energieintervall zugeordnet ist, weswegen sich auch Temperatur-Updates mit fester Systemkonfiguration erübrigen. Außerdem kann so mit der multikanonischen Methode im Prinzip jede beliebige Verteilung über E erzeugt werden, während sich bei Simulated Tempering und Parallel Tempering nur Kombinationen von kanonischen Verteilungen ergeben.

Hieraus erwächst der multikanonischen Methode als wesentlicher Vorzug die Fähigkeit, Simulationen an Phasenübergängen erster Ordnung, wo kanonische Verteilungen stets zwei Maxima aufweisen, sehr effizient zu gestalten. Es ist mit Simulated Tempering nicht möglich das Minimum der Verteilung bei der kritischen Temperatur durch Addition kanonischer Verteilungen anderer Temperatur zu füllen. Dies wird aber gewünscht, um so die Anzahl der Übergänge des Systems zwischen beiden Phasen zu erhöhen. MUCA erlaubt flache Verteilungen, wenn man für jedes Energieintervall eine Temperatur wählt, deren kanonische Verteilung an dieser Stelle etwa konstant ist, d.h. nur geringe Anstiege aufweist. Am besten geeignet sind deswegen Temperaturen, deren kanonische Verteilung P_{β}^{kan} in ebendiesem Energieintervall ein Maximum oder Minimum besitzt. Für die Untersuchung des Energiebereiches um einen Phasenübergangs erster Ordnung wählt man daher die kritische Temperatur β_c für drei Energiebereiche - für jene, die die beiden Maxima von $P_{\beta_c}^{\text{kan}}$ überdecken und für das Energieintervall, welches das Minimum von $P_{\beta_c}^{\text{kan}}$ enthält. Um für die Energien links (bei geringeren Energien) des Minimums flache Anstiege zu erhalten wählt man hohe Temperaturen, da dann das linke Maximum von $P_{\beta_c}^{\text{kan}}$ in diesen Bereich verschoben wird, während umgekehrt tiefe Temperaturen durch Verschiebung des rechten Maximums flache Anstiege für Energien oberhalb des

Minimums von $P_{\beta_c}^{\text{kan}}$ erzeugen. Es ergibt sich die β - E -Verteilung in Abb. 4.1.

4.4.2 Alternative Formulierung mit Gewichtsfunktion $W(E)$

Das Bemühen nach lokal flachen Verteilungen wird durch die Wahl sehr kleiner Energieintervalle erleichtert. Die Wahl der inversen Temperaturen β_k spielt dann eine weit geringere Rolle, wohingegen mehr Aufwand auf die Bestimmung der α_k verwendet werden muß.

Die multikanonische Verteilungsfunktion (4.40) kann auch geschrieben werden:

$$p_{\text{MUCA}}(z) \propto e^{\alpha_k - \beta_k E(z)} = W(E(z))e^{-\beta_S E(z)}, \quad (4.43)$$

wobei

$$W(E) = e^{\alpha_k - (\beta_k + \beta_S)E} \quad \text{mit} \quad E_k < E < E_{k+1} \quad (4.44)$$

die $W(E)$ multikanonische Gewichtsfunktion bezeichnet und β_S eine willkürliche Konstante. Es ist leicht zu sehen, dass $W(E)$ wie auch e^{α_k} nur bis auf einen konstanten Faktor festgelegt werden muß, da dieser bei der Berechnung der Akzeptanzwahrscheinlichkeit verschwindet. In der Regel wird $W(E)$ in Computersimulationen auch nicht als stetige Funktion implementiert, sondern durch

$$W(E) = W_k, \quad E_k - \frac{\Delta E}{2} < E < E_{k+1} + \frac{\Delta E}{2}, \quad E_{k+1} = E_k + \Delta E \quad (4.45)$$

ersetzt², wobei die Intervalle möglichst klein gewählt werden. Berücksichtigt man dies, so sind beide Formulierungen im Grenzfall kleiner Energieintervalle äquivalent. Für die Wahl der Intervallgrößen ist es allerdings nicht ausschlaggebend, inwieweit sich beide Formulierungen ähneln. Wichtiger sind folgende Aspekte: Sehr kleine Intervalle bedeuten immer auch sehr viele Intervalle und somit sehr viele Werte W_k , die vor der eigentlichen Simulation mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden müssen. Bei sehr großen Intervallen jedoch, kann die Verteilung in einem solchen Intervall nicht mehr als näherungsweise flach angenommen werden, es sei denn es befindet sich ein Maximum oder Minimum der kanonischen Verteilung bei inverser Temperatur β_S im Intervall. Für zu große Intervalle nützt auch das natürlich nichts.

Für Systeme mit diskreten Energiewerten (z.B. Spingläser, Gitterpolymermodelle) bietet es sich an jeder Energie E_k ein Gewicht $W_k = W(E_k)$ zuzuordnen, wodurch sich die Frage nach flachen Verteilungen in einzelnen Intervallen erübrigt.

Aus (4.41) wird in der neuen Formulierung

$$W_a^{\text{MUCA}}(z, z') = \min \left\{ 1, e^{-\beta_S(E(z') - E(z))} \frac{W(E(z'))}{W(E(z))} \right\}, \quad (4.46)$$

und die Verteilung über E ergibt sich als

$$P_{\text{MUCA}}(E) \propto g(E)W(E)e^{-\beta_S E}. \quad (4.47)$$

²Es könnten auch Intervalle verschiedener Breite gewählt werden, um die absolute Anzahl der Intervalle zu verringern und trotzdem größere Sprünge in $W(E)$ zu vermeiden. Allerdings würde sich so die Gewichtsbestimmung wie auch die Analyse der gewonnenen Daten weiter verkomplizieren.

Das multikanonische Ensemble erscheint nun als ein durch $W(E)$ deformiertes kanonisches Ensemble bei der inversen Temperatur β_S . Letztere ist allerdings nur ein Parameter, dessen Einfluss von den Gewichten überlagert wird. Der Wert von β_S ist daher nicht von Bedeutung, er könnten auch negativ gewählt werden.

Im Folgenden werden wir die alternative Notation verwenden, da ausschließlich diese bei den Simulationen verwendet wurde und (daher) dem Verfasser als leichter verständlich und anschaulicher erscheint.

Werden flache Histogramme angestrebt, so fordert man $P_{\text{MUCA}}(E) = \text{const}$, woraus sofort folgt

$$W(E) \propto g^{-1}(E)e^{\beta_S E}. \quad (4.48)$$

Dies ist die zentrale Bedingung, der $W(E)$ genügen muss, damit jeder Bereich des Energieraumes mit gleicher Häufigkeit vom System aufgesucht wird. Soll die Verteilung $P_{\text{MUCA}}(E)$ hingegen nicht flach sein, sondern ein Profil $y(E)$ annehmen, so ist

$$W(E) \propto g^{-1}(E)y(E)e^{\beta_S E}. \quad (4.49)$$

Die Zustandsdichte $g(E)$ ist vor Beginn der Simulation oft nicht bekannt, vielmehr ist es meist Ziel ebendiese zu bestimmen. Daher wird die Gewichtsfunktion $W(E)$, ähnlich wie die Gewichte f_i bei Simulated Tempering, in einem iterativen Prozess bestimmt, was einer Abschätzung von $g(E)$ gleichkommt. Genauigkeit spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle, da $W(E)$ nur als Basis für die eigentliche Simulation, den „production run“, dient, welche die für die Analyse wichtigen Daten produziert. Es ist daher eher unproblematisch, wenn die bestimmten Gewichte um den Faktor 10 von den optimalen Werten abweichen, berücksichtigt man allerdings, dass die Gewichte mitunter einen Bereich von mehreren 10^3 Größenordnungen abdecken müssen, stellt selbst diese Toleranz eine Herausforderung dar. Im Folgenden soll nun auf verschiedene Methoden der Gewichtsbestimmung eingegangen werden.

4.4.3 Simple Iteration zur Gewichtsbestimmung

Setzt man voraus, dass bereits mehr oder weniger genaue Gewichte $W(E)$ vorhanden sind, so gilt für das Histogramm $H(E)$ einer auf diesen Gewichten basierenden multikanonischen Simulation

$$H(E) \approx W(E)g(E)e^{-\beta_S E}. \quad (4.50)$$

Damit kann die Zustandsdichte geschätzt werden:

$$g(E) \approx \frac{H(E)}{W(E)}e^{\beta_S E}. \quad (4.51)$$

Wird eine flache Verteilung angestrebt, so kann man eine verbesserte Gewichtsfunktion mit Hilfe von (4.48) abschätzen:

$$W'(E) \propto g^{-1}(E)e^{\beta_S E} \approx \frac{W(E)}{H(E)}e^{-\beta_S E}e^{\beta_S E} = \frac{W(E)}{H(E)}. \quad (4.52)$$

Natürlich hängt die Güte der so bestimmten Gewichtsfunktion $W'(E)$ von der Qualität der ursprünglichen Gewichte $W(E)$ ab, in der Regel sind mehrere Einzelsimulationen erforderlich aus deren Histogrammen $H^i(E)$ die Gewichte für die folgende Simulation gemäß

$$W^{i+1}(E) = \frac{W^i(E)}{H^i(E)} \quad (4.53)$$

bestimmt werden. Wird eine Verteilung entsprechend dem Profil $y(E)$ angestrebt so folgt stattdessen

$$W^{i+1}(E) = \frac{W^i(E)}{H^i(E)} y(E). \quad (4.54)$$

Als Startwerte für die Iteration setzt man $W^0(E) = 1$, so dass die erste Simulation ein reiner Metropolis-Run bei der inversen Temperatur β_S ist. Die folgenden Simulationen sollten die Gewichte zunehmend verbessern und lediglich statistische Fluktuationen in den Histogrammen die Genauigkeit einschränken. Das Problem bei dieser Prozedur besteht in der mangelnden Stabilität. Damit eine neu bestimmte Gewichtsfunktion $W^{i+1}(E)$ auch die schon in $W(E)$ enthaltenen Informationen repräsentiert, muss der bereits von der vorangegangenen Simulation durchschrittene Teil des Energieraumes mit vergleichbarer Genauigkeit erfasst werden. Andernfalls vermindert sich die Qualität der Gewichte in diesem Bereich. Ist an mancher Stelle sogar $H(E) = 0$, so stehen die neuen Gewichte, gleich wie man das Problem der Division durch Null umschifft, auf einem schwachen Fundament.

4.4.4 Fehlergewichtete Akkumulation

Eine Alternative besteht in der fehlergewichteten Akkumulation [65]. Dabei werden neue Daten gemäß ihrer statistischen Bedeutung zur Gewichtsbestimmung verwendet. Die akkumulierten statistischen Gewichte aus vorherigen Iterationsschritten dienen dabei als Referenz.

Da bei den Gewichten nur die Verhältnisse von Interesse sind, kann man sich bei der Iteration auch auf diese stützen:

$$R_{\Delta E}^n(E) = \frac{W^n(E + \Delta E)}{W^n(E)}. \quad (4.55)$$

Diese Übergangsamplituden mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren zu aktualisieren, hieße:

$$R_{\Delta E}^{n+1}(E) = R_{\Delta E}^n(E) \frac{H^n(E)}{H^n(E + \Delta E)}. \quad (4.56)$$

Um den statistischen Wert der n ten Iteration gegenüber der bereits gesammelten Menge an Daten geeignete Rechnung zu tragen, geht man über zu

$$R_{\Delta E}^{n+1}(E) = R_{\Delta E}^n(E) \left[\frac{H^n(E)}{H^n(E + \Delta E)} \right]^{\kappa(E)} \quad (4.57)$$

mit

$$\kappa(E) = \frac{\sigma(E)}{\sigma^n(E)}. \quad (4.58)$$

Dabei ist $\sigma(E)$ das statistische Gewicht der n ten Simulation bei E :

$$\sigma(E) = \frac{H^n(E)H^n(E + \Delta E)}{H^n(E) + H^n(E + \Delta E)} \quad (4.59)$$

und σ^n das der ersten n Einzelsimulationen:

$$\sigma^n(E) = \sigma^{n-1}(E) + \sigma(E), \quad \sigma^0(E) = 0. \quad (4.60)$$

Zuletzt erhält man die Gewichte durch

$$W^{n+1}(E + \Delta E) = W^{n+1}(E)R_{\Delta E}^{n+1}(E). \quad (4.61)$$

Durch eine kleine Modifikation kann das Profil $y(E)$ an Stelle einer flachen Verteilung erzeugt werden, aus (4.57) wird dafür:

$$R_{\Delta E}^{n+1}(E) = R_{\Delta E}^n(E) \left[\frac{H^n(E)y(E + \Delta E)}{H^n(E + \Delta E)y(E)} \right]^{\kappa(E)} \quad (4.62)$$

Auch hier stellt sich die Frage, wie mit Histogrammen umzugehen ist, die teilweise keine Einträge haben d.h. für die an einigen Stellen $H(E) = 0$ gilt. Gerade am Anfang einer Iteration ist dies eher die Regel denn die Ausnahme. Es ist in solchen Fällen mit diesem Verfahren unproblematisch die entsprechenden Amplituden $R_{\Delta E}^n(E)$ unverändert beizubehalten oder $R_{\Delta E}^{n+1}(E)$ mit $H(E) := 1$ zu berechnen, da in beiden Fällen das statistische Gewicht $p^n(E)$ nicht bzw. kaum anwächst und keine bzw. nur sehr geringe Veränderungen an den Verhältnissen der Gewichte $W(E - \Delta E)$, $W(E)$ und $W(E + \Delta E)$ zueinander entstehen.

4.4.5 Wang-Landau Methode

Bei dieser Methode werden die Resultate einzelner Simulationen nicht nach deren Abschluss zur Verbesserung der Gewichte verwendet, sondern man modifiziert die Gewichte im Verlauf der Simulation. Dadurch verändern sich wiederum die Übergangswahrscheinlichkeitsdichten, wodurch die Forderung nach detailliertem Gleichgewicht nicht mehr erfüllt wird. Der Ansatz von Wang und Landau sieht nun vor, die Eingriffe in die Gewichte konsequent kleiner werden zu lassen, wodurch sich die Dynamik der Simulation dem detaillierten Gleichgewicht annähert.

Auch hier startet man mit Gewichten $W(E) = 1$, d.h. einem Metropolis-Ensemble. Normalerweise wird eine flache Verteilung über E angestrebt, was bedeutet, dass in Energiebereichen, in denen sich das System überproportional oft aufhält, die Gewichte abgesenkt werden müssen. Dies geschieht bei Wang-Landau, indem nach jedem Update das Gewicht bei der aktuellen Energie mit einem Faktor f_i multipliziert wird

$$W(E) \rightarrow W(E) \cdot f_i, \quad (4.63)$$

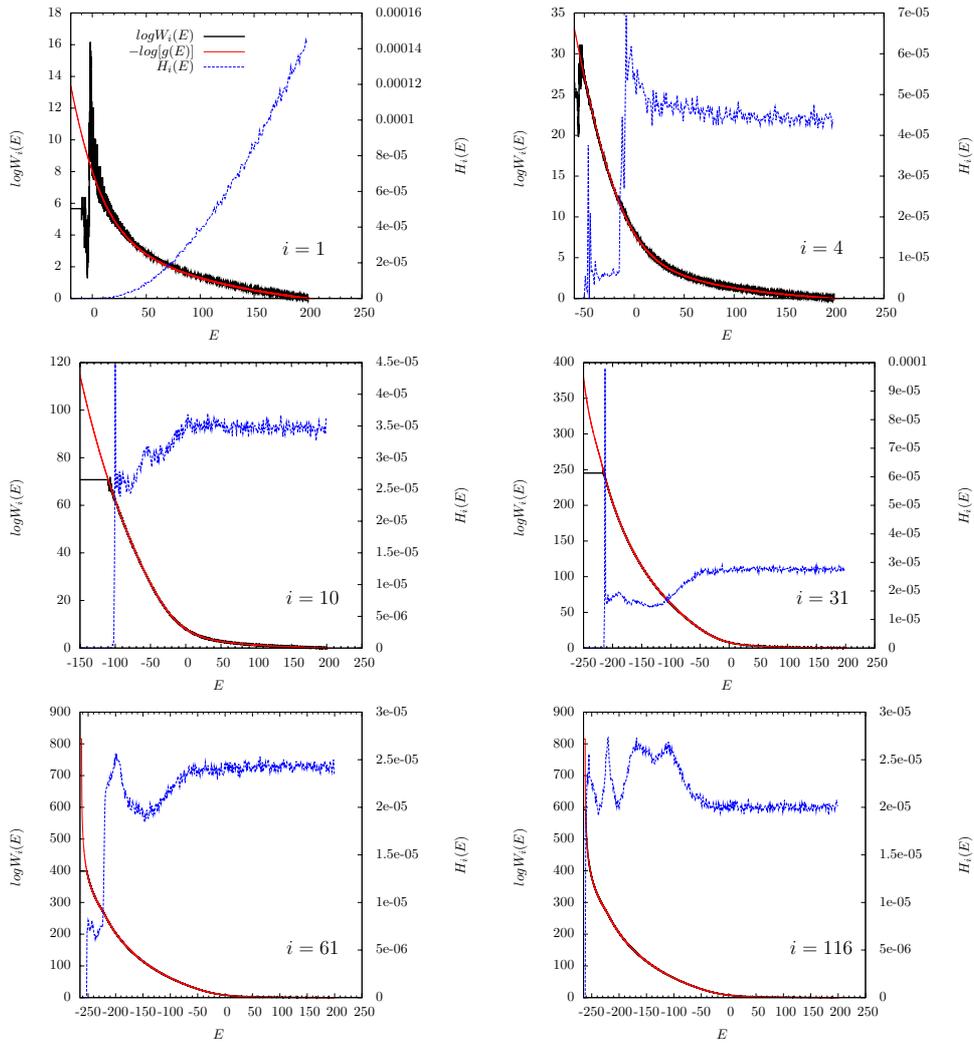


Abbildung 4.2: Histogramme $H(E)$ und Gewichte $W(E)$ verschiedener Einzelsimulationen einer Iteration zur Bestimmung multikanonischer Gewichte ($\beta_S = 0$).

wobei $0 < f_i < 1$. Ist eine Energie überrepräsentiert, so wird das entsprechende Gewicht öfter und somit stärker reduziert, weswegen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit abnimmt. Stellt sich eine flache Verteilung ein, so werden alle Energien mit gleicher Wahrscheinlichkeit getroffen und alle Gewichte erfahren die gleiche faktorielle Veränderung, wodurch die Verhältnisse zwischen ihnen konstant bleiben. Ist das Verhältnis von Maximal- zu Minimalwert des Energie-Histogramms kleiner als ein bestimmter Schwellwert, so wird das Histogramm als flach angesehen und man geht mit $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$ zu einem neuen Multiplikator über³. Dadurch entsteht eine neue Dynamik und die konstante Wahrscheinlichkeitsverteilung in E stellt sich erst nach einer gewissen Zeit wieder ein. Dann wird erneut der Multiplikator geändert usw. Ist ein ausreichend großes f_i erreicht (Richtwert nach Erfahrung des Verfassers: $f_i > 1 - 10^{-5}$), können mit den bestimmten Gewichte auch flache Verteilungen für $f_i = 1$ produziert werden, d.h. die Gewichte sind für multikanonische Simulation mit konstanter Gewichtsfunktion und detailliertem Gleichgewicht geeignet.

Die Wang-Landau Methode ist ursprünglich zur direkten Bestimmung und nicht nur zur Abschätzung der Zustandsdichte eingeführt worden und wird auch teilweise zu diesem Zweck verwendet. Es besteht dabei kein Zweifel, dass im Grenzfall unendlich vieler Iterationsschritte ($f \rightarrow 1$) bei gleichzeitig flacher Energieverteilung, die Gewichte exakt der inversen Zustandsdichte (multipliziert mit den inversen Boltzmannengewichten $e^{\beta_s E}$) entsprechen. In der Praxis stellt sich jedoch die Frage an welchem Punkt die Iteration beendet werden soll, bei welchem f die Abweichungen, die durch die Verletzung des detaillierten Gleichgewichts entstehen, kleiner sind als die statistischen Fluktuationen. Außerdem ist es nicht möglich, Verteilungen und Mittelwerte nicht-energetischer Größen zu bestimmen, da mikrokanonische Verteilungen (Verteilungen bei konstantem E) erst bei $f = 1$ korrekt wiedergegeben werden.

4.4.6 Verzögerte Gewichtsmodifikation I

Sehr vorteilhaft am Wang-Landau Algorithmus ist, dass sich die Gewichte sehr schnell ändern können, was zur Folge hat, dass sehr schnell ein großer Bereich des Energieraumes zugänglich wird. Dies wird wie erwähnt mit der Verletzung des detaillierten Gleichgewichts erkauft, was sich verzerrend auf die Dynamik auswirkt, insbesondere weil jeweils das Gewicht der aktuellen Konformation verändert wird. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Monte Carlo Schritten werden direkt an der neuralgischsten Stelle, dem Aufenthaltsort des Systems, die Bedingungen geändert. Dies hat zur Folge, dass für kleine Werte von f die geschätzten Gewichte noch sehr stark (viele Größenordnungen) von den angestrebten korrekten Gewichten abweichen. Man kann f nicht beliebig schnell erhöhen, da einerseits mit $f \rightarrow 1$ immer bessere Gewichte erzeugt werden, andererseits aber die Geschwindigkeit mit der sich die Gewichte ändern abnimmt. Erhöht man f also zu schnell, streben die Gewichte nur sehr langsam gegen Grenzwerte, die sich stark von den Ausgangswerten unterscheiden.

³Der Exponent $\frac{1}{2}$ ist nicht obligatorisch. Für größere Werte des Exponenten stellt sich rascher eine flache Verteilung ein, was durch die Notwendigkeit einer höheren Anzahl der Änderungen von f erkauft wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Methode an dieser Stelle zu verbessern und bereits früh gute Abschätzungen für $W(E)$ zu erhalten, indem der Prozess der Gewichtsänderung teilweise von der eigentlichen Simulation entkoppelt wurde. Die zugrundeliegende Idee ist, die Aktualisierung der Gewichte zu einem späteren Zeitpunkt vorzunehmen, wenn das System den betreffenden Bereich des Energieraumes bereits verlassen hat. Dazu müssen während der Simulation für die letzten N Monte Carlo Schritte die Energien und die jeweils aktuellen Gewichte gespeichert werden, wobei N die „Dauer“ der Verzögerung ist. Nach jedem Update wird nun nicht das Gewicht der aktuellen Konformation reduziert, sondern der älteste Eintrag der gespeicherten Sequenz ausgewertet. Sei t der Index der erzeugten Systemkonformationen, Energien und Gewichte. Dann ist die zum Zeitpunkt $t - N$ gespeicherte Energie E_{t-N} und $W_{t-N}(E_{t-N})$ das zugehörige „historische“ Gewicht, d.h. der Wert, den die Gewichtsfunktion $W(E)$ an dem um N Schritte zurückliegenden Zeitpunkt an der Stelle E_{t-N} hatte. Dann wird sich $W_{t-N}(E_{t-N})$ eventuell von $W_t(E_{t-N})$ unterscheiden, d.h. zwischen dem Zeitpunkt des Speicherns und dem Zeitpunkt der vorzunehmenden Gewichtsveränderung ist die Gewichtsfunktion bereits modifiziert worden. Dem muss Rechnung getragen werden, bereits erreichte Verbesserungen der Gewichte sollen nicht verlorengehen. Ist das Gewicht an der Stelle E_{t-N} zu hoch wird das System sich dort überproportional oft aufhalten und entsprechend viele Einträge in der Sequenz der N gespeicherten Energien und Gewichte hinterlassen bevor das Gewicht angepasst wird. Würden diese Einträge nach der standard Wang-Landau Methode (4.63) zur Gewichtsveränderung verwendet, so würde das Gewicht $W(E_{t-N})$ um Größenordnungen zu stark reduziert. Um konvergentes Verhalten zu erzeugen, muss der Algorithmus die aktuellen Gewichte $W_t(E_{t-N})$ in Beziehung setzen zu den „historischen“ $W_{t-N}(E_{t-N})$. Das kann erreicht werden, indem man den einzelnen Eintrag zu den aktuellen Gewichten umgewichtet⁴, d.h. ihn gemäß der Wahrscheinlichkeit behandelt, die sein Auftreten bei den aktuellen Gewichten hätte. Die neue Prozedur ist

$$W_{t+1}(E_{t-N}) = W_t(E_{t-N}) \cdot f^{W_t(E_{t-N})/W_{t-N}(E_{t-N})}. \quad (4.64)$$

$$W_{t+1}(E)|_{E \neq E_{t-N}} = W_t(E) \quad (4.65)$$

Die Gewichte werden um so weniger reduziert, je stärker sich $W_t(E_{t-N})$ und $W_{t-N}(E_{t-N})$ unterscheiden.

Das für die Wang-Landau Methode verwendete Kriterium, mit dem beurteilt wird, ob eine Verteilung ungefähr stationär ist, kann hier nicht angewendet werden. Ist nämlich die Wahrscheinlichkeitsverteilung in E stationär, so muss das Histogramm nicht notwendigerweise flach werden, da je nach lokaler Geschwindigkeit des Algorithmus die Gewichte mit jedem Eintrag unterschiedlich stark erniedrigt werden. In Bereichen, in denen sich das System langsamer durch den Zustandsraum bewegt, werden einzelne Energie-Bins sehr häufig getroffen, was zur Folge hat, dass sich $W_t(E_{t-N})$ und $W_{t-N}(E_{t-N})$ stärker unterscheiden

⁴Es handelt sich hier nicht um das übliche Verständnis von „Umgewichten“, das sich auf ganze Datensätze bezieht.

und kleinere Modifikationen an $W(E_{t-N})$ vorgenommen werden. Das System ist deswegen überproportional häufig in diesen Bereichen des Zustandsraumes. In Regionen, in denen schnell große Veränderungen an der Konformation vorgenommen werden, ist hingegen die Häufigkeit, mit der einzelne Energie-Bins in dem relevanten letzten Stück der Zeitreihe auftauchen gering, der Unterschied zwischen $W_t(E_{t-N})$ und $W_{t-N}(E_{t-N})$ klein und die Änderungen an $W(E_{t-N})$ entsprechend größer.

Anstelle des Histogramms $H(E)$ kann aber die Funktion $\Delta_t(E) = \ln W_0(E) - \ln W_t(E)$ verwendet werden, wobei $W_0(E)$ die Initialgewichte bezeichnet. Ist nämlich die Verteilung stationär, so sind die Verhältnisse der Gewichte zueinander konstant und deswegen auch die Differenzen ihrer Logarithmen. Die Änderungsrate von $\Delta(E)$ ist dann also im Mittel zeitlich konstant, unabhängig von E und außerdem positiv, da $W(E)$ stets kleiner wird. Anfängliche Minima und Maxima der Funktion $\Delta(E)$ verlieren dadurch im Vergleich zu den Absolutwerten an Bedeutung und die Funktion wird zwangsläufig flach. Es sei noch bemerkt, dass man für die Wang-Landau Methode auch auf diese Weise wieder zum Flachheitskriterium der Histogrammen gelangt, da

$$\begin{aligned}\Delta_t^{\text{WL}}(E) &= \ln W_0(E) - \ln W_t^{\text{WL}}(E) \\ &= \ln W_0(E) - \ln[W_0(E) \cdot f^{H_t^{\text{WL}}(E)}] \\ &= H_t^{\text{WL}}(E) \ln \frac{1}{f}.\end{aligned}\tag{4.66}$$

Diese Funktion ist wiederum für alle E immer positiv, da $0 < f < 1$.

4.4.7 Verzögerte Gewichtsmodifikation II

Ein anderen Ansatz hat ebenfalls eine verzögerte Aktualisierung der Gewichte zum Ziel. Allerdings steht nicht der Wang-Landau Algorithmus, sondern die simple Iteration (Kap. 4.4.3) Pate. Angenommen, man habe nach einer kurzen Simulation mit detaillierten Gleichgewicht die Gewichte gemäß (4.54) zu aktualisieren, ohne das Histogramm $H(E)$ zu verwenden. Dann ist eine Möglichkeit bei jedem Eintrag E_t der Zeitreihe die Gewichte nach

$$W_t(E_t) = \frac{W_0(E_t)}{H_{t-1}(E) + 1} = \frac{W_0(E_t)}{\frac{W_0(E_t)}{W(E_t)} + 1}.\tag{4.67}$$

zu modifizieren, wobei $W_0(E_t)$ das ursprüngliche Gewicht bei der Energie E_t bezeichnet. $H_{t-1}(E_t)$ ist das Histogramm der ersten $t - 1$ Zeitschritte. Dieses wird um 1 erhöht und wieder zur Gewichtsaktualisierung verwendet. In einer Prozedur, wie der im vorherigen Kapitel beschriebenen, kann dieses Verfahren auch zur Laufzeit des Algorithmus mit der entsprechenden Verzögerung angewendet werden. Sollen die Gewichte weniger stark modifiziert werden, um die Abweichung vom detaillierten Gleichgewicht zu reduzieren, so ist statt 1 ein Wert $0 < f < 1$ zu addieren, der in einer ähnlichen Weise wie bei der Wang-Landau Methode schrittweise zu verkleinern ist. Die Gewichtsaktualisierung bei diesem Verfahren ist dann:

$$W_{t+1}(E_{t-N}) = \frac{W_{t-N}(E_{t-N})}{\frac{W_{t-N}(E_{t-N})}{W_t(E_{t-N})} + f}.\tag{4.68}$$

4.4.8 Effektivität verschiedener Methoden

Um einschätzen zu können, wie effektiv die neuen Methoden der Gewichtsbestimmung sind, wurden die Gewichte für ein kleineres gut simulierbares System⁵ mehrfach mit verschiedenen Methoden und Parametern bestimmt. Die Prozedur wurde immer dann abgebrochen, wenn sich die Gewichte innerhalb eines vorgegebenen Energieintervalls um weniger als den Faktor e^2 von der inversen Zustandsdichte unterschieden⁶. In Tab. 4.1 sind die Laufzeiten für verschiedene Prozeduren und Parameter gegeben. Die Einträge stehen für die Anzahl benötigter Zyklen, wobei jeder Zyklus aus $55 \cdot 10^5$ Monte-Carlo-Schritte besteht. Es handelt sich jeweils nur um einzelne Simulationen, die nur Hinweise auf die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden bei ihrer Anwendung auf ein einziges System geben können. Für die fehlergewichtete Akkumulation steht n für die Länge der einzelnen Iterationsschritte in Zyklen, f_0 bezeichnet für die anderen Prozeduren den Startwert für f und g den Parameter mit dem f gemäß $f_{i+1} = f_i^g$ reduziert wird, wenn das Histogramm $H(E)$ oder $\Delta(E)$ flach genug ist. Ein echter Vergleich der Methoden ist auf Basis dieser Daten nicht möglich, sie geben jedoch Hinweise auf die Brauchbarkeit der Algorithmen. Die beiden neuen Methoden scheinen den etablierten Verfahren in diesem Fall nicht nachzustehen und kommen oft schneller zum Ziel. Es ist daher nicht unangebracht auch die verzögerten Gewichtsmodifikationen zu verwenden, zumal auch der Einfluss ungünstiger Parameter auf die Leistungsfähigkeit geringer zu sein scheint.

4.4.9 Analyse

Der Produktionslauf erzeugt eine Folge von T_{MC} Systemkonfigurationen z_i (T_{MC} ist die verstrichene sogenannte Monte-Carlo-Zeit), die eine repräsentative Stichprobe aller möglichen Zustände darstellt, wenn die Simulation lang genug⁷ ist. Ist dies der Fall, so kann das Zustandsintegral näherungsweise durch die Summe über alle erzeugten Zustände ersetzt werden.

$$Z_{\text{MUCA}} = \int_{\mathcal{Z}} dz W(E(z)) e^{-\beta_s E(z)} = \int_{\mathcal{Z}} dz p_{\text{MUCA}}(z) \rightarrow \sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} 1 = T_{\text{MC}}, \quad (4.69)$$

dabei ist $p_{\text{MUCA}}(z)$ das Gewicht der Konfiguration z nach (4.43). Mittelwerte des multikanonischen Ensembles ergeben sich in trivialer Weise als

$$\langle A \rangle_{\text{MUCA}} = \frac{\int_{\mathcal{Z}} dz A(z) p_{\text{MUCA}}(z)}{\int_{\mathcal{Z}} dz p_{\text{MUCA}}(z)} \approx \frac{\sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} A(z)}{\sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} 1}. \quad (4.70)$$

⁵Es handelt sich um das FENE-Homopolymer mit $N = 55$.

⁶Es gilt $E > -260$, d.h. die Zustandsdichte (Abb. 3.24) erstreckt sich über ca. 230 Größenordnungen.

⁷Das heißt, alle relevanten Bereiche des Zustandsraumes sollten mehrfach erreicht worden sein. Es ist allerdings mitunter schwer einzuschätzen, ob dies der Fall ist, da speziell bei Systemen mit unbekanntem Verhalten eben diese Bereiche a priori nicht bekannt sind.

Fehlergewichtete Akkumulation			
	$n = 0.1$	$n = 1$	$n = 10$
	362	644	3430
Wang Landau			
	$g = 0.1$	$g = 0.5$	$g = 0.9$
$f_0 = e^1$	3013	976	1889
$f_0 = e^{0.1}$	534	489	1767
$f_0 = e^{0.01}$	2205	2344	3014
verzögerte Gewichtsmodifikation I			
	$g = 0.1$	$g = 0,5$	$g = 0.9$
$f_0 = e^{10}$	158	344	1102
$f_0 = e^1$	102	208	590
$f_0 = e^{0.1}$	216	165	536
$f_0 = e^{0.01}$	724	685	833
verzögerte Gewichtsmodifikation II			
	$g = 0.1$	$g = 0.5$	$g = 0.9$
$f_0 = e^1$	327	154	564
$f_0 = e^{0.1}$	148	168	715
$f_0 = e^{0.01}$	593	677	767

Tabelle 4.1: Laufzeiten verschiedener Einzelläufe zur Bestimmung multikanonischer Gewichte.

In fast allen Fällen ist man allerdings am kanonischen Ensemble interessiert, zu welchem die einzelne Konfiguration z mit dem kanonischen Gewicht p_{kan} (4.12) beiträgt. Der Übergang vom multikanonischen zum kanonischen Mittelwert wird durch Faktoren $\frac{p_{\text{kan}}(z_i)}{p_{\text{MUCA}}(z_i)}$ erreicht:

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle_{\text{kan}}^\beta &= \frac{\int_{\mathcal{Z}} dz A(z) p_{\text{kan}}(z)}{\int_{\mathcal{Z}} dz p_{\text{kan}}(z)} \approx \frac{\sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} A(z_i) \frac{p_{\text{kan}}(z_i)}{p_{\text{MUCA}}(z_i)}}{\sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} \frac{p_{\text{kan}}(z_i)}{p_{\text{MUCA}}(z_i)}} \\
&= \frac{\sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} A(z_i) \frac{e^{-(\beta-\beta_{\text{S}})E(z_i)}}{W(E(z_i))}}{\sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} \frac{e^{-(\beta-\beta_{\text{S}})E(z_i)}}{W(E(z_i))}}. \tag{4.71}
\end{aligned}$$

Die Summen auf der rechten Seite dieser Gleichung können im Prinzip während der Simulation berechnet werden. Oft jedoch bestimmt man nur „Rohdaten“ (z.B. $E(z_i), A(z_i)$) und führt die Analyse im Anschluss an die eigentliche Simulation durch. Auf diese Weise hält man sich unter anderem die Möglichkeit offen, Korrelationen oder Erwartungswerte von Funktionen $F(A, E)$ während der Auswertung bestimmen zu können, ohne eine neue Simulation durchführen zu müssen.

Es ist jedoch in der Regel nicht möglich, alle erzeugten Konfigurationen oder

auch nur alle Werte $A(z_i), E(z_i)$ zu speichern, da die Anzahl der durchgeführten Updates T_{MC} oft sehr groß ist ($> 10^9$). Dies ist aber auch nicht erforderlich, da sich direkt nacheinander erzeugte Konfigurationen nur sehr geringfügig unterscheiden und ohne merklichen Verlust an Genauigkeit zu Serien übergegangen werden kann, in denen nur noch jede n te Konfiguration vorkommt⁸:

$$\frac{1}{T_{\text{MC}}} \sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} F(z_i) \approx \frac{1}{T_{\text{MC}}/n} \sum_{j=1}^{T_{\text{MC}}/n} F(z_{j \cdot n}). \quad (4.72)$$

Ist man um größtmögliche Genauigkeit bemüht und daher willens alle Daten in die Auswertung einzubeziehen, so besteht die Alternative, einzelne Verteilungen in Histogrammen zu speichern. Die Einteilung des Zustandsraumes in einzelne Bins muss dabei so erfolgen, dass alle Konformationen, die in ein Bin fallen, in der Simulation mit identischem Gewicht auftreten. Nur so ist das spätere Umgewichten zu kanonischen Verteilungen möglich. Energetische Größen, wie z.B. mittlere Energie $\langle E \rangle_\beta$ oder Wärmekapazität $C(T)$ bestimmt man mit Hilfe des Energie Histogrammes $H_{\text{MUCA}}(E_k)$.

$$H_{\text{MUCA}}(E_k) = \sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} \mathbb{1}_{[E_k - \Delta E, E_k + \Delta)}(E(z_i)), \quad (4.73)$$

mit der Indikatorfunktion

$$\mathbb{1}_I(x) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } x \in I \\ 0, & \text{wenn } x \notin I \end{cases} \quad (4.74)$$

Üblicherweise ist die Aufteilung der Energie-Achse dieselbe wie für die Gewichte in (4.45), möglich ist aber auch eine feinere Unterteilung.

Die entsprechenden kanonischen Energie-Verteilungen ergeben sich bis auf Normierungskonstanten direkt aus dem multikanonischen Energie-Histogramm:

$$P_{\text{kan}}^\beta(E_k) \propto P_{\text{MUCA}}(E_k) W^{-1}(E_k) e^{-(\beta - \beta_S) E_k} \approx \frac{H_{\text{MUCA}}(E_k)}{T_{\text{MC}}} W^{-1}(E_k) e^{-(\beta - \beta_S) E_k}, \quad (4.75)$$

insbesondere ist die Zustandsdichte

$$g(E_k) = P_{\text{kan}}^{\beta=0}(E_k) \approx \alpha \frac{H_{\text{MUCA}}(E_k)}{T_{\text{MC}}} W^{-1}(E) e^{\beta_S E_k}, \quad (4.76)$$

wobei α ein Normierungsfaktor ist.

Alle Einträge $E(z_i)$ eines Bins werden in diesen Gleichungen behandelt, als gelte $E(z_i) = E_k$. Das ist natürlich nur eine Näherung und nur erlaubt, wenn die Bins (d.h. ΔE) sehr klein sind und die Gewichtsfunktion wie auch die multikanonische Verteilung $P_{\text{MUCA}}(E)$ in ihnen ungefähr konstant ist.

Es ist ebenso möglich die Zustandsdichte (oder auch kanonische Verteilungen) während der Simulation zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden die inversen multikanonischen Gewichte akkumuliert:

$$g(E_k) = P_{\text{kan}}^{\beta=0}(E_k) \approx \sum_{i=1}^{T_{\text{MC}}} \frac{e^{\beta_S E(z_i)}}{W(E(z_i))} \mathbb{1}_{[E_k - \Delta E, E_k + \Delta)}(E(z_i)). \quad (4.77)$$

⁸In den hier präsentierten Simulationen war $10^3 \cdot N \leq n \leq 10^4 \cdot N$, mit N als der Systemgröße.

Dies hat den Vorteil, dass so in einem Bin auch Konfigurationen mit unterschiedlichen multikanonischen Gewichten vorkommen können und nicht wie in (4.76) nur alle Daten eines Bins mit $W(E_k)$ umgewichtet werden. Es können so unterschiedliche Unterteilungen des Zustandsraumes für Gewichte und Auswertung verwendet werden. Dies kann effizienzsteigernd sein, wenn kompliziertere multiple oder mehrdimensionale Gewichtsfunktionen verwendet werden, man aber nur an der spektralen Dichte $g(E)$ interessiert ist.

Ist die Zustandsdichte bekannt können Mittelwerte von Größen $A(E)$, die nur von der Energie abhängen, leicht berechnet werden:

$$\langle A \rangle_\beta = \frac{\int_{\mathcal{Z}} dz A(E(z)) e^{-\beta E(z)}}{\int_{\mathcal{Z}} dz e^{-\beta E(z)}} \approx \frac{\sum_k A(E_k) g(E_k) e^{-\beta E_k}}{\sum_k g(E_k) e^{-\beta E_k}} \quad (4.78)$$

So bestimmt man z.B. die mittlere Energie $\langle E \rangle_\beta$, wie auch die Wärmekapazität $C(T)$, für die gilt:

$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{d\langle E \rangle}{dT} = -\frac{d\langle E \rangle}{\beta^2 d\beta} = -\frac{d}{\beta^2 d\beta} \frac{\int dE E g(E) e^{-\beta E}}{\int dE g(E) e^{-\beta E}} \\ &= -\frac{-\int dE E^2 g(E) e^{-\beta E} \int dE g(E) e^{-\beta E} + \left[\int dE E g(E) e^{-\beta E} \right]^2}{\beta^2 \left[\int dE g(E) e^{-\beta E} \right]^2} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \frac{\int dE E^2 g(E) e^{-\beta E}}{\int dE g(E) e^{-\beta E}} - \left[\frac{\int dE E g(E) e^{-\beta E}}{\int dE g(E) e^{-\beta E}} \right]^2 \right\} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Zur Bestimmung von kanonischen Mittelwerten beliebiger Größen Q oder Funktionen $B(E, Q)$, ist ein zweidimensionales Histogramm $h_{\text{MUCA}}(E_k, Q_l)$ erforderlich:

$$\langle B \rangle_\beta = \frac{\int_{\mathcal{Z}} dz B(E(z), Q(z)) e^{-\beta E(z)}}{\int_{\mathcal{Z}} dz e^{-\beta E(z)}} \approx \frac{\sum_k \sum_l B(E_k, Q_l) \frac{h_{\text{MUCA}}(E_k, Q_l)}{W(E_k)} e^{-(\beta - \beta_S) E_k}}{\sum_k \frac{H_{\text{MUCA}}(E_k)}{W(E_k)} e^{-(\beta - \beta_S) E_k}}, \quad (4.80)$$

mit

$$H_{\text{MUCA}}(E_k) = \sum_l h_{\text{MUCA}}(E_k, Q_l). \quad (4.81)$$

Für die entsprechende Temperaturableitung folgt ähnlich wie für $C(T)$ in (4.79):

$$\frac{d\langle B \rangle_\beta}{dT} = \frac{1}{\beta^2} (\langle BE \rangle - \langle B \rangle \langle E \rangle). \quad (4.82)$$

Bei der Untersuchung größerer Systeme werden die eingeschränkten Geltungsbereiche der üblichen Computervariablentypen zum Problem. Es kann leicht sein, dass die Zustandsdichte und somit auch die multikanonischen Gewichte Bereiche von hunderten oder tausenden Größenordnungen abdecken, wohingegen übliche

Fließkomma-Variablentypen wie „double precision“ nur ca. 600 Größenordnungen zulassen. Der Ausweg ist, mit den Logarithmen dieser Größen zu rechnen. Die Multiplikation wird zur Addition und Addition und Subtraktion werden wie folgt durchgeführt. Sei

$$C = A + B \quad (4.83)$$

mit $A, B > 0$ dann ist

$$\log C = \log(A + B) = \log \left\{ \max(A, B) \left[1 + \frac{\min(A, B)}{\max(A, B)} \right] \right\} \quad (4.84)$$

und somit

$$\log C = \max(\log A, \log B) + \log(1 + e^{\min(\log A, \log B) - \max(\log A, \log B)}), \quad (4.85)$$

wo ausschließlich Logarithmen auftreten. Ist hingegen

$$C = |A - B| \quad (4.86)$$

mit $A, B > 0$, dann ist

$$\begin{aligned} \log C &= \log(\max(A, B) - \min(A, B)) = \log \left\{ \max(A, B) \left[1 - \frac{\min(A, B)}{\max(A, B)} \right] \right\} \\ &= \max(\log A, \log B) + \log(1 - e^{\min(\log A, \log B) - \max(\log A, \log B)}). \end{aligned} \quad (4.87)$$

Auf diesem Wege kann man die Summen berechnen ohne Zwischensummen oder Summanden jemals anders als in logarithmischer Form berechnen und speichern zu müssen.

4.4.10 Erweiterungen und Kombinationen

Zu der beschriebenen ursprünglichen Methode kommen zahlreiche mögliche Varianten, Adaptionen und Kombinationen mit anderen Verfahren. So kann z.B. die Gewichtsbestimmung durch die Verwendung von Parallel Tempering beschleunigt werden, was zuweilen als MUCAREM (multicanonical replica exchange method) bezeichnet wird⁹. In anderen Fällen versucht man, die Verteilung über einer anderen Größe Q (z.B. dem Overlap-Parameter bei Spingläsern) zu glätten, während die Energie weiter über den Boltzmann-Faktor in die Dynamik einfließt, um so Barrieren der freien Energie in diesen Größen zu überwinden und eine höhere Effizienz der Monte-Carlo-Simulation bei einer einzelnen Temperatur zu erreichen. Dies kann mittels Parallel Tempering auf einen großen Temperaturbereich ausgedehnt werden, mehrere Systemkopien bei verschiedenen Temperaturen¹⁰ produzieren jeweils flache Verteilungen in Q und tauschen Konfigurationen untereinander [66].

⁹Das Austauschen von Konfigurationen im abschließenden Produktionslauf ist nicht sinnvoll, da durch die multikanonischen Gewichte die einzelnen Temperaturen keinen Einfluss haben und alle Kopien des Systems der gleichen Dynamik unterliegen.

¹⁰Temperatur bedeutet hier nicht mehr, dass kanonische Einzelverteilungen erzeugt werden, sondern dass in alle Gewichte der Boltzmann-Faktor eingeht.

Eine sehr einfache und doch mitunter sehr wirkungsvolle Modifikation des multikanonischen Algorithmus besteht darin, flache Verteilungen in E zu verwerfen und gezielt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Systems in bestimmten Bereichen zu erhöhen. So zeigt sich, dass FENE-Homopolymere nur selten zwischen globulärem und kristallartigem Zustand wechseln. Wurden die Gewichte im Grenzbereich beider Zustände erhöht, hielt sich das System öfter in diesem Bereich auf, wodurch auch die Übergangswahrscheinlichkeit maßgeblich gestiegen ist. Die Folgen waren geringere Autokorrelationszeiten und genauere Ergebnisse.

Bei den hier vorgestellten Simulationen wurde in einigen Fällen der Zustandsraum in mehrere Bereiche mit jeweils eigener Gewichtsfunktion $W_i(E)$ unterteilt. Dies war notwendig, da einige Regionen des Phasenraumes als Falungskanäle für die Dynamik von hoher Bedeutung sind, aber am kanonischen und multikanonischen Ensemble nur sehr geringe Anteile haben. Eine einzelne Konfiguration z hat in diesem modifizierten multikanonischen Ensemble das statistische Gewicht

$$\tilde{p}_{\text{MUCA}}(z) \propto W_{q(z)}(E(z)) e^{-\beta_S E(z)}, \quad (4.88)$$

dabei indiziert $q(z) = 1, 2, 3, \dots, q_{\text{max}}$ den entsprechenden Bereich des Zustandsraumes, d.h. die Menge der Zustände zu der z gehört.

In anderen Simulationen wurde das System befähigt, zur Laufzeit seine Größe N innerhalb fester Grenzen zu ändern. Die Verteilung in N wird dann in erster Instanz durch die expliziten Implementation des entsprechenden Updates und dessen Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten beeinflusst. Um dies zu kompensieren und für alle Systemgrößen die gleiche Häufigkeit zu erhalten, wurde eine zweidimensionale Gewichtsfunktion verwendet. Es entsteht eine Art „großmultikanonisches“ Ensemble:

$$p_{\text{GMUCA}}(z) \propto W(E(z), N(z)) e^{-\beta_S E(z)}. \quad (4.89)$$

Derartige Simulationen sind geeignet, um einen Überblick über den Einfluss der Systemgröße auf das thermodynamische Verhalten zu erlangen (Abb. 4.3). Auf die einzelnen Systemgrößen entfällt dabei allerdings wenig Statistik, was sich in relativ großen statistischen Fehlern niederschlägt. Außerdem ist die Bestimmung der zweidimensionalen Gewichtsfunktion aufwendig.

Beide letztere Algorithmen können auch kombiniert werden. Die jeweilige Akzeptanzwahrscheinlichkeiten erhält man leicht mit (4.11). Für die Bestimmung kanonischer Mittelwerte bei Analyse der mit diesen Verfahren produzierten Daten eignet sich auch hier (4.71) mit $\tilde{p}_{\text{MUCA}}(z)$ bzw. $p_{\text{GMUCA}}(z)$, wobei im Fall des großmultikanonischen Ensembles die Daten, die zu einem festen N gehören, wie Ergebnisse einer standard multikanonischen Simulation behandelt werden können.

4.5 Updates

Im Allgemeinen wird es leicht sein für ein zu untersuchendes System Updates zu konzipieren, die das detaillierte Gleichgewicht erhalten und ergodisch sind, d.h.

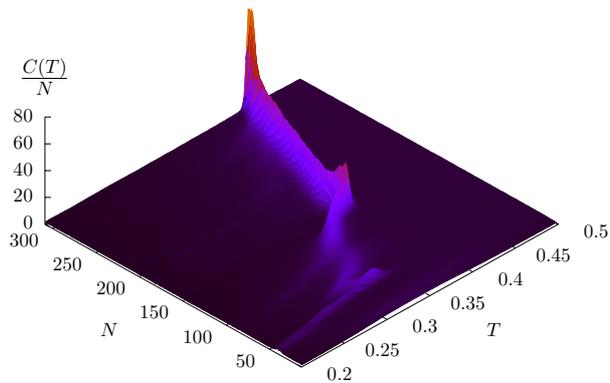


Abbildung 4.3: Normierte Wärmekapazitäten der FENE-Homopolymere am flüssig-fest-Übergang als Resultat einer großmultikanonischen Simulation.

jede denkbare Systemkonfigurationen aus jeder anderen in einer endlichen Anzahl von Schritten hervorzubringen vermögen. Gleichwohl lohnt es sich diesem Teilaspekt der Monte Carlo Simulation besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Zum Einen hat die effiziente Implementierung einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Laufzeit des Programmes, zumal Zufallszahlen, die zumeist während der Updates gezogen werden, einen Großteil der benötigten Rechenleistung ausmachen. Zum Anderen können bisweilen Barrieren in der freien Energie schon durch geeignete Updates, die größere Änderungen der Konfiguration bewirken, durchtunnelt werden, was zu einer immensen Reduktion der Autokorrelationszeit führen kann. Umgekehrt haben Updates die zu große Schritte im Zustandsraum vorschlagen geringe Akzeptanzraten, insbesondere, wenn sich das System in einem Energieminimum befindet. Man braucht dann viel Rechenleistung für langsame Bewegung.

In der Vergangenheit wurden beachtliche Fortschritte auf dem Gebiet der Monte Carlo Computersimulationen, sowohl durch die Verwendung verallgemeinerte Ensemble, wie auch durch die Einführung neuer Updates ermöglicht [67].

4.5.1 Lokales Update für flexible Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster

Ist in einem Polymermodell die Bindungslänge variabel wie im Fall des FENE-Homopolymers oder werden ungebundene atomare Cluster untersucht, so ist das einfachste denkbare Update die Verschiebung eines einzelnen Monomers (Atoms) innerhalb einer Sphäre mit Radius ρ um die ursprüngliche Position $\mathbf{r}_{\mathbf{k}}$. Dieses Update hat lokalen Charakter, da die Koordiantenänderung relativ gering ist und nur Energieterme beeinflusst werden, in denen $\mathbf{r}_{\mathbf{k}}$ explizit auftaucht. In den hier verwendeten Modellen sind dies die Lennard-Jones Paar-

Wechselwirkungen mit dem k ten Monomer (Atom) und im Fall des Polymers die Energie der Bindungen \mathbf{b}_{k-1} und \mathbf{b}_k . Die Akzeptanzrate des Updates hängt bei diesem Update wesentlich von dem Radius ρ der Sphäre ab. Ist dieser sehr klein wird die Konfiguration kaum verändert und das Update ist ineffektiv. Allerdings erlauben die resultierenden geringen Energiedifferenzen eine hohe Akzeptanzrate. Wählt man ρ hingegen groß werden bei Konfigurationen mit niedriger Energie, die sich in lokalen Minima der freien Energie befinden, zu große Änderungen der Koordinaten vorgeschlagen, was wiederum in übermäßigen Energieanstiegen resultiert. Die Konsequenz ist eine sehr niedrige Akzeptanzrate welche die Exploration der Bereiche tiefer Energie enorm erschwert. Die Lösung besteht darin, zu energieabhängigen Sphärenradien $\rho(E)$ überzugehen. Dies hat allerdings zur Folge, dass in (4.11) die Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten $w_v(z, z')$ und $w_v(z', z)$ in der Regel nicht mehr identisch sind. Stattdessen ist

$$w_v(z, z') = \begin{cases} 1 / \left[\frac{4}{3} \pi \rho^3(E(z)) \right], & \text{wenn } |\Delta \mathbf{r}_k| \leq \rho(E(z)) \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (4.90)$$

dabei ist $\Delta \mathbf{r}_k$ die vorgeschlagenen Änderung der Position des k ten Monomers (Atoms). Als Akzeptanzwahrscheinlichkeit ergibt sich mit (4.11)

$$W_a(z, z') = \begin{cases} \min \left(1, \frac{p(z') \rho^3(E(z))}{p(z) \rho^3(E(z'))} \right), & \text{wenn } |\Delta \mathbf{r}_k| \leq \rho(E(z')) \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.91)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichten der einzelnen Konfigurationen $p(z)$ und $p(z')$ hängen dabei von dem verwendeten Ensemble, d.h. der Simulationsmethode, ab und stehen in keiner Beziehung zum verwendet Update.

Es stellt sich nun die Frage, wie $\rho(E)$ zu wählen ist. Ähnlich wie bei den multikanonischen Gewichten, ist es schwierig a priori Aussagen über den geeigneten Verlauf einer solchen Funktion zu treffen. Auch hier hat es sich als geeignete Methode erwiesen, $\rho(E)$ in einer vorgeschalteten Simulation (unter Verletzung des detaillierten Gleichgewichtes) zu bestimmen, um so mehr, da für multikanonische Simulationen derartige Simulationen schon zur Gewichtsbestimmung durchgeführt werden müssen. Als anzustrebende Bedingung für $\rho(E)$ möge gelten, dass etwa zwei Drittel aller Updates Konfigurationen mit höherer Energie vorschlagen sollen, während das verbleibende Drittel zu niedrigeren Energien führen möge. Es ist plausibel, dass es für mittlere Energien einen Sphärenradius gibt, der diese Bedingung erfüllt; bei einem ausreichend kleinen Radius ist die Energielandschaft innerhalb der Sphäre, eine geneigte Hyperfläche mit minimaler Krümmung. Die Hälfte aller Konfigurationen innerhalb dieses Bereiches besitzt daher niedrigere und die andere Hälfte höhere Energie. Bei sehr großem Radius hingegen wird die überwiegende Mehrheit der erreichbaren Konfigurationen höhere Energie aufweisen, da die globale Zustandsdichte sehr schnell mit der Energie ansteigt. Dazwischen ändern sich die Anteile monoton und stetig mit dem Sphärenradius $\rho(E)$. Dieser wird nun wie folgt bestimmt. Man multipliziert $\rho(E(z))$ mit $1+2\epsilon$, wenn man ausgehend von z eine Konfiguration z' mit niedrigerer Energie vorschlägt, und dividiert $\rho(E(z))$ durch $1+\epsilon$, wenn $E(z')$ größer als $E(z)$ ist, wobei $\epsilon \ll 1$. Ist nun der Anteil von vorgeschlagenen Updates zu höheren Energien deutlich größer als $\frac{2}{3}$, so wird $\rho(E)$ kleiner, während

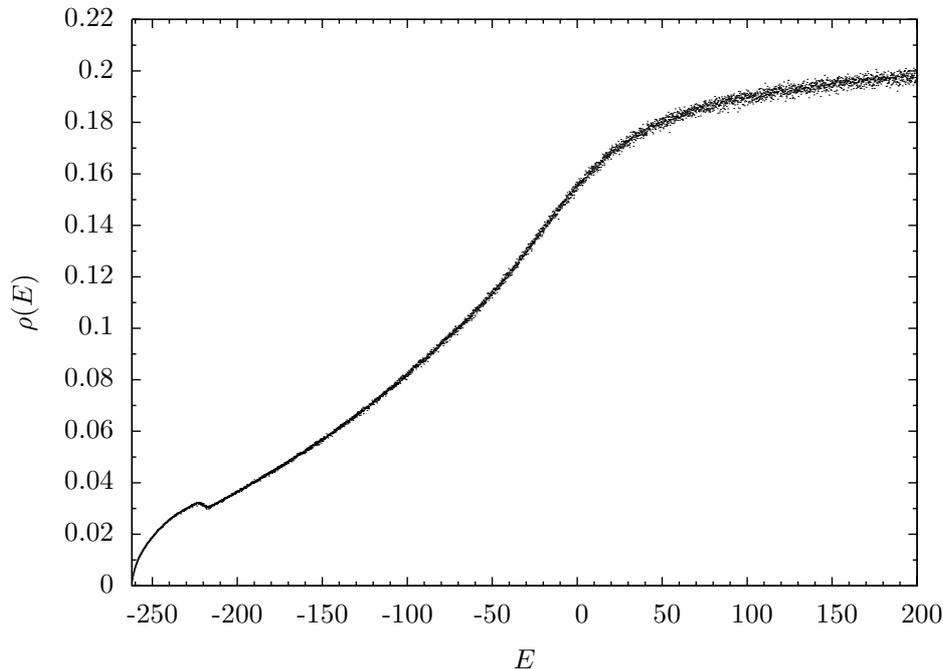


Abbildung 4.4: Maximale Updateschrittweite $\rho(E)$ für FENE-Homopolymer mit $N = 55$.

es anwächst, wenn dieser Anteil $\frac{2}{3}$ deutlich unterschreitet. Es zeigt sich, dass $\rho(E)$ schnell konvergiert und nur geringe Fluktuationen aufweist (Abb. 4.4). In den Simulationen ergaben sich mit den so bestimmten Radien für alle Energien adäquate Akzeptanzraten zwischen 50% und 80%.

Alternativ kann man sich bei der Bestimmung von $\rho(E)$ auch direkt auf die Akzeptanz des Updates stützen, $\rho(E)$ also erhöhen, wenn ein Update angenommen wird und erniedrigen, sollte das Update abgelehnt werden, um so Akzeptanzraten direkt einzustellen. Hierbei ist allerdings Vorsicht geboten, da bei gleichzeitiger Bestimmung der multikanonischen Gewichte sich beide Prozesse gegenseitig beeinflussen können und es zu Instabilitäten kommen kann.

4.5.2 Update für Polymere mit fester Bindungslänge

Im AB-Modellen besitzen Bindungen eine fixe Bindungslänge ($|\mathbf{b}_i| = 1$). Bindungs- und Torsionswinkel sind hingegen frei ($0 \leq \Theta_i \leq \frac{\pi}{2}$, $-\frac{\pi}{2} \leq \Phi_i \leq \frac{\pi}{2}$). Durch die Orientierung der Bindungsvektoren ist die Konfiguration eines solchen Polymers hinreichend bestimmt, d.h. jedes mögliche Update kann durch Rotationen der Bindungsvektoren beschrieben werden. Ein einfaches Update ist, lediglich einen einzelnen Bindungsvektor \mathbf{b}_k zu rotieren. Alle anderen Bindungen behalten ihre Richtung bei. Als Ergebnis werden die letzten $N - k$ Monomere gegenüber den ersten k verschoben. Dieses Update ist ergodisch, sowie relativ simpel und daher einfach zu implementieren. Andererseits ist es kein ausschließlich lokales Update, Änderungen an der Stelle k beeinflussen die Interaktionen zwischen

vielen Monomeren. Es gibt andere Möglichkeiten z.B. die Rotation eines einzelnen Monomers um eine Achse durch die Nachbarmonomere, was aber kein ergodisches Update ist, oder aber rechenaufwändige semi-lokale Updates [68], bei denen der größte Teil der Monomerkoordinaten fast unverändert bleibt und nur ein relativ kleiner Bereich (< 10 Monomere) modifiziert wird.

Die Energie reagiert aufgrund der zahlreichen langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen nicht-benachbarten Monomeren sehr sensitiv auf die Rotation eines einzelnen Bindungsvektors. Deswegen wählt man für die Menge der potentiellen neuen Endpunkte des Vektors anstatt der kompletten Kugelschale ein Kugelsegment um den originalen Endpunkt des zu aktualisierenden Bindungsvektors. Der Öffnungswinkel $2\theta_{max}$ des entsprechenden Kegels liegt typischerweise im Bereich weniger Grad, um die Energieänderung gering zu halten und auch bei dicht gefalteten Konformationen noch hinreichend große Akzeptanzraten zu erzielen. Der Winkel ϕ bezeichnet die ϕ -Koordinate des Endpunktes der bereits gedrehten Bindung \mathbf{b}'_i in Polarkoordinaten mit der ursprüngliche Richtung der Bindung \mathbf{b}_i als z -Achse. Wenn jedes Segment dA der Kugelschale innerhalb des Kegels mit der gleichen Wahrscheinlichkeit dP gewählt werden soll ist

$$dP \propto dA = d\phi \sin \theta d\theta = -d\phi d \cos \theta . \quad (4.92)$$

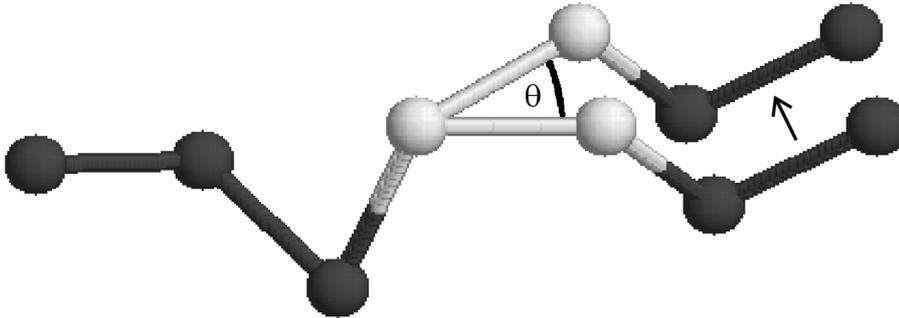


Abbildung 4.5: *Beispiel für Änderung einer Konfiguration mit Update für feste Bindungslänge.*

Der Winkel θ wird daher zufällig so gewählt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\cos \theta)$ über das Intervall $\cos \theta_{max} \leq \cos \theta \leq 1$ gleichverteilt ist. Wegen Rotationssymmetrie ist $p(\phi)$ gleichverteilt im Intervall $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Die Wahl der Bindung kann sequenziell oder zufällig erfolgen. Es könnte darauf verzichtet werden, die erste Bindung einzubeziehen, da alle Zustände auch bei festgelegtem ersten Bindungsvektor erreicht werden können, allerdings würde der Algorithmus als Ersatz für die Rotation der ersten Bindung alle anderen Bindungen drehen müssen, die Dynamik wäre also eingeschränkt.

Man kann den gedrehten Vektor bestimmen, indem man die Rotationsmatrix wie folgt berechnet:

Der zu drehende Vektor \mathbf{b}_k habe im Raum die Deklination α über der x - y -

Ebene und Azimut β zur x -Achse und soll mit den oben eingeführten Winkeln θ und ϕ aktualisiert werden. Die Rotation besteht aus drei Schritten:

1. Rotation des Vektors auf z -Achse mit Matrix A
 - (a) Rotation um $-\beta$ um z -Achse in die x - z -Ebene
 - (b) Rotation um $(\alpha - \frac{\pi}{2})$ um y -Achse auf z -Achse
2. eigentliche Rotation mit Matrix B
 - (a) Rotation um θ um y -Achse
 - (b) Rotation um ϕ um z -Achse
3. inverse Rotation zu 1. mit Matrix A^T

Man kann Schritt 1 auch als Koordinatentransformation interpretieren, die das ursprüngliche Koordinatensystem in eines überführt, in welchem \mathbf{b}_k auf der z -Achse liegt. Schritt 3 ist dann die Rücktransformation. Die Matrizen sind:

$$A = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \beta & \sin \alpha \sin \beta & -\cos \alpha \\ -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ \cos \alpha \cos \beta & \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \end{pmatrix}, \quad (4.93)$$

$$B = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta & \sin \phi & \cos \phi \sin \theta \\ -\sin \phi \cos \theta & \cos \phi & -\sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (4.94)$$

$$A^T = \begin{pmatrix} \sin \alpha \cos \beta & -\sin \beta & \cos \alpha \cos \beta \\ \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta & \cos \alpha \sin \beta \\ -\cos \alpha & 0 & \sin \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.95)$$

Der neue k te Bindungsvektor ist jetzt $\mathbf{b}'_k = A^T B A \mathbf{b}_k$. Der 2. Schrittes beinhaltet zusätzlich eine Drehung um \mathbf{b}_k , die aber bedeutungslos ist, da nur dieser Vektor gedreht wird. Die übrigen Bindungsvektoren werden angehängt:

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_k + \mathbf{b}'_k + \sum_{j=k+1}^{i-1} \mathbf{b}_j \quad k < i \leq N. \quad (4.96)$$

Auch für dieses Update konnte die im vorigen Abschnitt beschriebene Methode der energieabhängigen Schrittweiten angewendet werden. In der Folge wurden etwas tiefer Energien als bei früheren Simulationen [19, 20] erreicht.

4.5.3 Monomer-Sprung-Update für Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster

Obwohl das in Kapitel 4.5.1 eingeführte Update ergodisch ist und also jede mögliche Konfiguration erreicht werden kann, bestehen doch einige Unzulänglichkeiten. So unterscheiden sich Konfigurationen, die zu verschiedenen lokalen

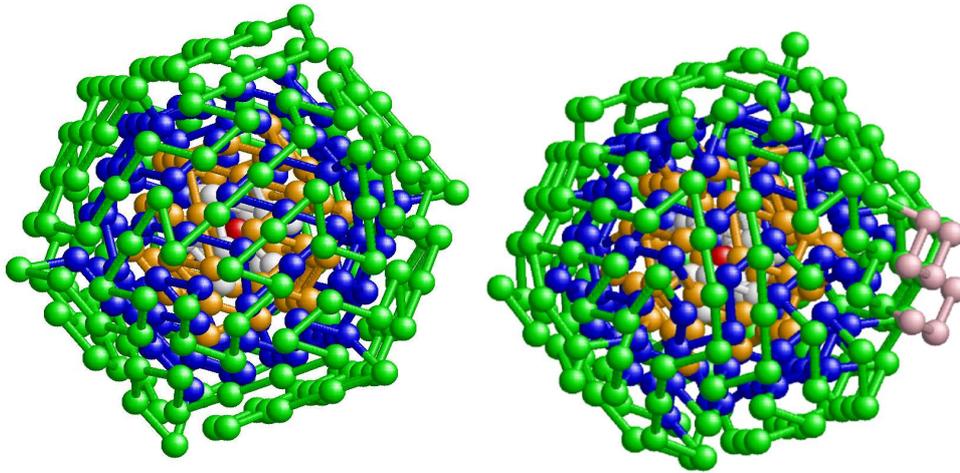


Abbildung 4.6: Zwei Konformationen, zwischen denen effektiv mit dem Monomer-Sprung-Update gewechselt werden kann.

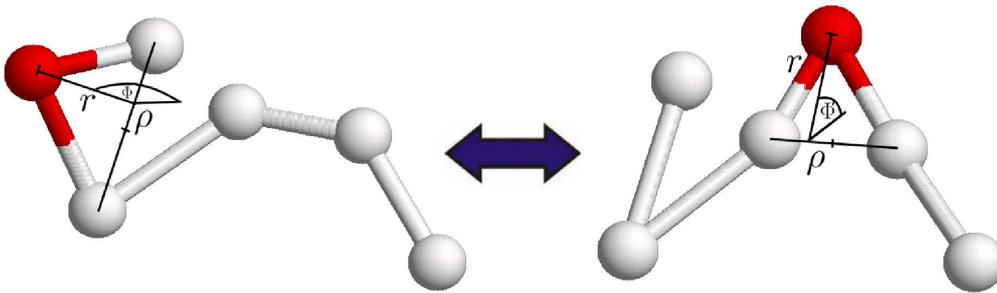


Abbildung 4.7: Die lokalen Koordinaten r und ρ setzen den Rahmen für das Monomer-Sprung-Update. Nur der Winkel Φ' wird erneuert.

Minima der freien Energie gehören, oft nur in der Position einzelner Monomere (Atome), sind aber durch hohe Barrieren getrennt. In Abb. 4.6 sind zwei Konfigurationen des FENE-Homopolymers der Länge $N = 309$ dargestellt, wobei das perfekte Ikosaeder auf der linken Seite den Grundzustand darstellt, während Konfigurationen mit Oberflächendefekten für endliche Temperaturen, die unterhalb der Temperatur des flüssig-fest Übergangs liegen, typisch sind. Innerhalb der festen Phase ist der Übergang zwischen beiden Konformationen mit den beschriebenen Updates nicht möglich, vielmehr muss das System sehr oft zwischen kristallartigen und flüssigen Konformationen wechseln, um durch Zufall die Struktur ohne Oberflächendefekte zu finden. Da diese Übergänge aber sehr selten sind, wäre mit einem solchen Ereignis innerhalb realistischer Simulationszeiten nicht zu rechnen.

Um dem System die Möglichkeit zu verschaffen, direkt zwischen derartigen Konformationen zu wechseln und die dazwischenliegenden Energiebarrieren zu

durchtunneln, ist ein weiteres Update notwendig. Dieses bewegt ein einzelnes Monomer von einer Stelle der Kette zu einer anderen, indem es eine Bindung zwischen den Nachbarmonomeren herstellt und ein andere aufspaltet, um das verschobene Monomer dort einzufügen (Abb. 4.7). Als Basis werden dabei lokale Zylinderkoordinaten verwendet, wobei die z -Achse durch die benachbarten Monomere verläuft und sich der Koordinaten-Ursprung in der Mitte zwischen ihnen befindet. Von den so definierten Koordinaten des zu bewegenden Monomers werden der Abstand von der z -Achse ρ und die z -Koordinate beibehalten und in das neue Koordinatensystem, welches in identischer Weise durch die neuen Nachbarmonomere gegeben ist, transponiert ($\rho' = \rho$, $z' = z$). Lediglich der Azimut-Winkel ϕ' verbleibt als zufällig zu bestimmender Freiheitsgrad.

Bei der Auswahl von Monomer und zu spaltender Bindung ist die einfachste Variante, beide zufällig zu bestimmen. Dabei ist lediglich zu beachten, dass keines der beiden End-Monomere gewählt werden darf und dass das zu bewegende Monomer nicht an der zu spaltenden Bindung beteiligt ist. Die Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten $w_v(z, z')$ und $w_v(z', z)$ sind dann gleich, d.h. das detaillierte Gleichgewicht stellt sich automatisch ein. Diese Art der Auswahl ist allerdings für lange Ketten und kollabierte Konformationen ineffektiv, da sich dann die meisten Monomere im Inneren der Struktur befinden, d.h. sie sind umgeben von anderen Monomeren, mit welchen sie aufgrund des geringen Abstandes stark wechselwirken. Wird ein solches Monomer bewegt, erhöht sich die Energie der Konfiguration zwangsläufig beträchtlich, da mögliche Zielpositionen nur an der Oberfläche zu finden sind, wo die Bindungsenergie geringer ist, da weniger Monomere als Wechselwirkungspartner zur Verfügung stehen. Steigt aber die Energie durch ein Update stark an, so impliziert dies meist eine minimale Akzeptanzwahrscheinlichkeit. Es hat sich daher als günstiger erwiesen nur aus denjenigen Monomeren und Bindungen zu wählen, die sich in weniger dichten Bereichen befinden. Eine geeignete Größe zur diesbezüglichen Klassifikation ist die Anzahl der Nachbarmonomere. Zwei Monomere gelten als benachbart, wenn ihr Abstand einen bestimmten Schwellwert¹¹ unterschreitet. Es zeigt sich, dass für das untersuchte Polymermodell mit elastischer FENE-Bindung die Anzahl der Nachbarn der inneren Monomere in kristallartigen Konfigurationen mit tiefer Energie fast immer 12 beträgt. Für das Sprung-Update wurden deswegen nur Monomere mit 10 oder weniger Nachbarn gewählt und nur Bindungen, die Monomere mit 11 oder weniger Nachbarn verbinden. Dadurch entsteht allerdings eine Asymmetrie der Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichten, die zu korrigieren ist, um das detaillierte Gleichgewicht zu erhalten. Diese Asymmetrie erwächst jedoch nicht aus der Vorschlagswahrscheinlichkeitsdichte des Winkels ϕ' , die konstant über dem Intervall $[0, 2\pi)$ verteilt ist. D.h. die entsprechenden Terme werden sich in (4.11) kürzen und man kann sich auf die Auswahlwahrscheinlichkeiten von Monomer und Bindung beschränken. Zuerst muss natürlich das inverse Update prinzipiell möglich sein, d.h. das verschobene Monomer darf auch nach dem Update maximal 10 Nachbarn haben und diejenigen Monomere, welche die neu gebildete Bindung verknüpft, dürfen maximal 11 Nachbarn

¹¹Hier wurden Schwellwerte von etwa 120% der Gleichgewichtsdistanz des Interaktionspotentials der Monomere verwendet.

besitzen. Andernfalls würden beide wegen der oben eingeführten Beschränkung nicht gewählt und das inverse Update nicht vorgeschlagen werden können. Die Vorschlagswahrscheinlichkeiten sind nun invers dem Produkt aus Anzahl der wählbaren Monomere und der Anzahl der in Frage kommenden Bindungen. Um zu gewährleisten, dass letztere unabhängig von dem gewählten Monomer ist und so die Berechnung möglichst einfach zu gestalten, kann auch die Wahl derjenigen zwei Bindungen zugelassen werden, an denen das ausgewählte Monomer direkt Anteil hat. Wird eine derartige Auswahl aber tatsächlich getroffen, ist das Update natürlich abzulehnen.

Es soll noch auf eine Modifikation eingegangen werden, die erlaubt, das Update auch auf atomare Cluster anzuwenden. Dafür werden generell nur Atome einbezogen, die weniger als 10 Nachbarn besitzen. Aus dieser Menge ist zunächst das zu bewegende Atom zu wählen und zwei seiner Nachbarn, die auch ihrerseits benachbart sein müssen. Ist dies nicht möglich, so ist das Update bereits an dieser Stelle fehlgeschlagen. Findet man aber zwei solche Atome, so definieren diese nun das lokale Koordinatensystem für das designierte Atom im oben bezeichneten Sinn. Es werden nun zwei weitere einander benachbarte Atome mit ihrerseits weniger als 10 Nachbarn gezogen und so das Zielkoordinatensystem festgelegt. Auch hier wurde zugelassen, dass Atome der ersten Gruppe in der zweiten erneut gezogen wurden, um die Berechnung der Vorschlagswahrscheinlichkeiten so einfach wie möglich zu gestalten. In der Folge können sich wieder Konstellationen ergeben, für die ein Update unmöglich ist. So kann das zu bewegende Atom ein zweites Mal gezogen worden sein und so als Basis des Zielkoordinatensystems fungieren. Wird dieses Atom bewegt, kann das Koordinatensystem nicht mehr festgelegt werden und das inverse Update ist nicht möglich. Deswegen wird in diesem Fall ist das Update abgelehnt.

Ein solches Update kann zunächst nur angewendet werden, wenn es sich bei dem untersuchten Polymer um ein Homopolymer handelt, da andernfalls die Sequenz verändert werden würde. Handelt es sich um Copolymere, wo längere Abschnitte eines Monomertyps auftreten, ist die eingeschränkte Anwendung hingegen möglich.

4.5.4 Update zur Änderung der Systemgröße für Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster

Oft ist man am thermodynamischen Verhalten von vielen gleichartigen Systemen, die sich nur hinsichtlich ihrer Größe unterscheiden, interessiert. Dann kann es effektiver sein, alle Systeme in einer einzigen Simulation zu untersuchen, anstatt für jede Systemgröße eine eigen Simulation durchzuführen. Wird dem Algorithmus erlaubt, das System mit geeigneten Updates zu vergrößern und zu verkleinern, ist der Übergang zum großkanonischen oder großmultikanonischen Ensemble möglich. Für Polymere mit variabler Bindungslänge und atomare Cluster erhält man solche Updates, wenn man das soeben eingeführte Sprung-Update gewissermaßen aufspaltet (Abb. 4.8). Will man die Monomer- oder Atomanzahl erhöhen, wählt man wie oben eine Bindung oder im Fall des Clusters zwei benachbarte Atome durch die wie oben beschrieben ein Zylinderkoordinatensystem gegeben ist. Jetzt sind allerdings alle 3 Koordinaten ρ, z

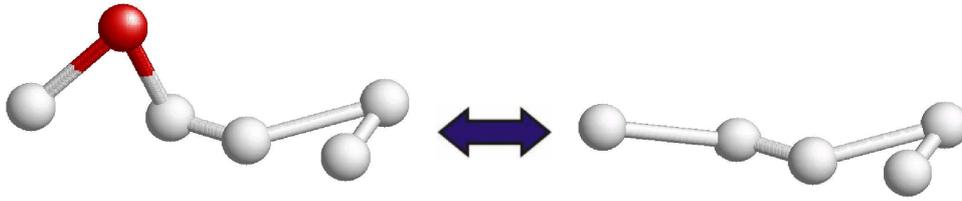


Abbildung 4.8: Das „halbe“ Monomer-Sprung-Update kann zur Änderung der Systemgröße eingesetzt werden.

und ϕ unbestimmt und müssen durch Zufallszahlen bestimmt werden. Dabei ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\rho) \propto \rho$ mit $0 \leq \rho \leq \rho_{\max}$ und $p(z) = \text{const}$ mit $|z| \leq z_{\max}$, um eine Wahrscheinlichkeitsdichte zu erzeugen, die konstant in dem durch ρ_{\max} und z_{\max} beschränkten Zylinder ist.

Dem ersten Teil des Sprung-Updates entspricht eine Verkleinerung der Systemgröße. Die lokalen Zylinderkoordinaten ρ und z des gewählten Monomers oder Atoms müssen nun aber ebenfalls den Bedingungen $0 \leq \rho \leq \rho_{\max}$ und $|z| \leq z_{\max}$ genügen, damit zu jedem Update auch die Inversion möglich ist.

Die Schranken ρ_{\max} und z_{\max} bestimmen das chemische Potential μ . Wählt man sie sehr groß, reduziert dies die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für Vergrößerungen des Systems, da in den meisten Fällen die neuen Bindungen zu lang sein werden und die neue Position des Monomers bzw. Atoms relativ unabhängig von den Nachbarmonomeren ist, weswegen Kollisionen mit anderen Monomeren oder Atomen wahrscheinlich sind. Bei kleinem z_{\max} befindet sich das neue Monomer bzw. Atom etwa in der Mitte zwischen den beiden Nachbarn und eine geeignete Wahl von ρ_{\max} erhöht die Wahrscheinlichkeit für geeignete Bindungslängen. Das System wird sich dann leicht vergrößern lassen, während Verkleinerungen unwahrscheinlicher werden, da oft $|z| > z_{\max}$ gelten wird. Zwar können die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Systemgrößen leicht durch entsprechende Gewichte manipuliert werden, z_{\max} und ρ_{\max} bleiben aber ausschlaggebend für die Akzeptanzraten der Updates und sollten daher mit Bedacht gewählt werden.

Auch hier entstehen abhängig von der Art der Auswahl der Monomere bzw. Atome ungleiche Vorschlagswahrscheinlichkeiten, auf die in (4.11) Rücksicht genommen werden muß.

4.5.5 Bindungstausch-Update für flexible Polymere mit variabler Bindungslänge

Zuletzt sollen noch Updates eingeführt werden, welche die Bindungen des Polymers verändern, ohne die Monomere zu bewegen. Dies ist aus zwei Gründen notwendig. Zum einen basieren sowohl das Sprung-Update wie auch die Update zur Änderung der Systemgröße im Fall der Polymere auf der konkreten Anord-

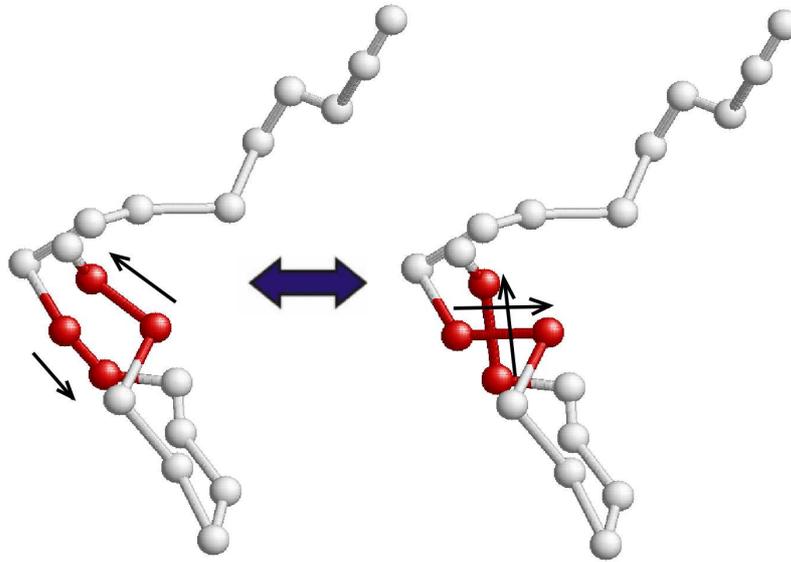


Abbildung 4.9: Ist dem Polymer eine Richtung zugeordnet und diese für jede Bindung gespeichert, kann das Bindungstausch-Update unter Verwendung ausschließlich lokaler Eigenschaften konstruiert werden.

nung der Bindungen. Ist ein Monomer an zwei Monomere gebunden, die zu weit entfernt sind um ihrerseits eine Bindung zu bilden, könne besagte Updates nicht mit Erfolg angewendet werden. Zum anderen sind die Tief-Temperatur-Zustände des untersuchten Polymermodells hochgradig degeneriert. Während die Position der Monomere durch die geometrische Struktur festgelegt ist, gibt es extrem viele mögliche Bindungskonfigurationen. Um zwischen diesen zu wechseln, ohne die gesamte Struktur aufbrechen zu müssen, sind weitere Updates erforderlich. Updates, die die Verknüpfung der Monomere verändern, können ebenfalls nur dann uneingeschränkt verwendet werden, wenn es sich bei dem System um ein Homopolymer handelt, andernfalls sind weitere Maßnahmen erforderlich.

In Abb. 4.9 ist ein Bindungstausch-Update dargestellt. Kommen sich vier paarweise verbunden Monomere nahe genug, können die Bindungen verändert werden. Die neue Konfiguration ist dabei eindeutig festgelegt, da von den drei Möglichkeiten vier Monomere mit zwei Bindungen paarweise zu verknüpfen eine die Ausgangskonfiguration darstellt und eine weitere zur Spaltung der Kette führt. Um die korrekte Variante allerdings effektiv unter ausschließlicher Verwendung lokaler Eigenschaften des Polymers zu erkennen, ist es hilfreich dieses als gerichteten Graph aufzufassen. Beide Bindungen haben dann jeweils ein Anfangs- und eine Endmonomer. In der neuen Konformation müssen dann beide Anfangsmonomere und beide Endmonomere verbunden sein. Wird das Update angenommen müssen allerdings in einer globalen Operation für viele Bindungen neue Richtungen gesetzt werden.

Nachdem die erste Bindung zufällig gezogen wird, werden alle Bindungen

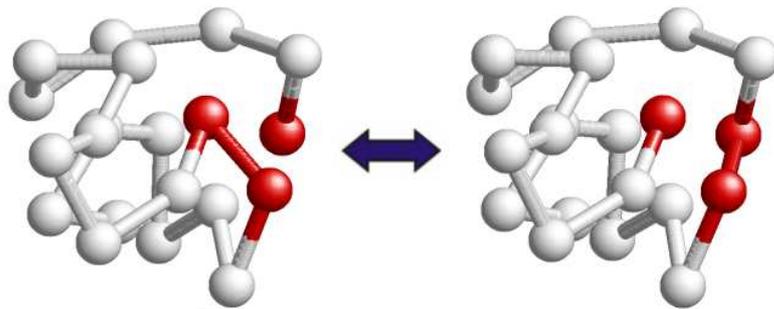


Abbildung 4.10: *Zweites Bindungstausch-Update, das ein Monomer an einem Ende der Kette einbezieht.*

ermittelt, mit den ein Austausch prinzipiell möglich ist¹². Aus dieser Gruppe wird die zweite Bindung gezogen und das Update vorgenommen. Auch hier sind die Vorschlagswahrscheinlichkeiten in der Regel nicht identisch und müssen daher bestimmt werden und in (4.11) Eingang finden. Es ist dafür notwendig, zu bestimmen welche Bindungen durch das Update ihre Richtung ändern, was für lange Ketten viel Rechenzeit beansprucht. Dies kann um den Preis geringerer Akzeptanzwahrscheinlichkeit vermieden werden, indem man zuerst nicht alle Bindungen die als mögliche Tauschpartner in Frage kommen bestimmt, sondern nur das Anfangsmonomer dieser Bindung aus der Menge aller Monomere, die sich zum Anfangsmonomer der ersten Bindung in geeigneter Entfernung befinden, zieht. Dann nämlich sind die Vorschlagswahrscheinlichkeiten gleich, da die Anzahl der Monomere in dieser Menge nur von der Position der Monomere abhängt und durch das Update nicht verändert wird.

Wird nur dieses Update zur Modifikation der Bindungen verwendet, so ist es unmöglich, eine Konformation derart zu verändern, dass ein Monomer an einem Ende der Kette zu einem inneren Monomer wird und umgekehrt. Zu diesem Zweck wird zusätzlich zum oben beschriebenen Updates die in Abb. 4.10 dargestellte Methode angewendet. Man wählt eines der beiden Endmonomer und bestimmt alle möglichen Bindungspartner. Mit einem zufällig aus dieser Menge gewählten Monomer kann das Endmonomer nun verbunden werden, während gleichzeitig eine alte Bindung zu spalten ist. Wieder sind die Vorschlagswahrscheinlichkeiten meist ungleich und eine Korrektur der Akzeptanzwahrscheinlichkeit notwendig.

¹²Bei dem hier verwendeten Modell ist die Bindungslänge nach oben und unten beschränkt, weswegen nicht alle Bindungen als Tauschpartner in Frage kommen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Tieftemperaturverhalten von zwei minimalistischen Polymermodellen mit kontinuierlichen Freiheitsgraden mit Hilfe von Monte-Carlo-Computersimulationen detailliert untersucht.

Im ersten Teil war das AB-Heteropolymermodell Gegenstand der Betrachtung. Es wurden Polymere mit verschiedenen Monomersequenzen untersucht, deren Grundzustände ermittelt und thermodynamische Größen berechnet. Die Hydrophobizität erwies sich als bestimmender Faktor für die Temperatur des Kollaps-Übergangs, bei dem die Polymere von einem unstrukturierten, dichten Zustand zu gestreckten Konformationen bei höherer Temperatur übergehen. Wie erwartet und von echten Polymeren bekannt, kollabieren hydrophobere Polymere bei höheren Temperaturen. Ein auf Winkeldifferenzen basierender Overlappparameter wurde angewandt, um Zustände bei tiefen Temperaturen aufzulösen und freie Energien zu berechnen bzw. Barrieren in der freien Energie sichtbar zu machen. Für Polymere mit verschiedenen Sequenzen ergaben sich unterschiedliche Resultate. Eines der Polymere gelangt in einem kontinuierlichen Prozess zum Grundzustand, während dieser in anderen Fällen durch eine Barriere in der freien Energie vom Hochtemperaturzustand getrennt ist und der Faltungsvorgang Eigenschaften eines Phasenübergangs erster Ordnung aufweist. Eine weitere Sequenz erzeugt einen Zwischenzustand auf dem Faltungsweg und die verbleibenden Polymere sind bei tiefen Temperaturen metastabil, d.h. für sie gibt es kein dominantes globales Energieminimum. All diese Verhaltensweisen sind auch von realen Proteinen bekannt und auch der wesentliche Einfluss, den die Monomersequenz ausübt, entspricht dem natürlichen Vorbild. Es zeigt sich, dass sich Teilaspekte des hochkomplexen Faltungsvorgangs natürlicher Proteine mit minimalistischen Computermodellen nachvollziehen lassen.

Im zweiten Kapitel wurden die Resultate der Untersuchung des FENE-Homopolymermodells diskutiert. Nach einer kurzen Rekapitulation der Physik von atomaren Lennard-Jones-Clustern, wurde anhand der Geometrie der Grundzustandskonformationen die Verwandtschaft zu den Polymeren demonstriert. Prominente Beispiele für die Ähnlichkeiten beider Systemklassen sind vollständige Ikosaeder, die von Polymeren mit „magischen“ Längen bei tiefen Temperaturen gebildet werden. An diesen ausgezeichneten Systemen wurde ge-

zeigt, dass sich die Temperaturen des flüssig-fest- und des Kollaps-Übergangs mit steigender Systemgröße immer stärker unterscheiden und dass auch im thermodynamischen Limes zwei Übergänge zu erwarten sind. Es wurde aber auch belegt, dass die betrachteten Systeme zu klein für Extrapolation $N \rightarrow \infty$ und finite-size-scaling sind. Weil die Polymere in der flüssigen und der festen Phase Lennard-Jones-Clustern ähneln, ist es aber äußerst wahrscheinlich, dass für größer Systeme die ikosaedrische Struktur wie bei den Clustern von dekaedrischer und flächenzentriert-kubischer Geometrie abgelöst wird. Ein Hinweis darauf konnte für das Polymer mit $N = 309$ bereits gefunden werden.

Mit der Anzahl ikosaedrischer Zellen wurde ein Parameter eingeführt, der geeignet ist, bei tiefen Temperaturen die Konformationen der Systeme hinsichtlich ihrer Struktur zu klassifizieren und dadurch Übergänge zwischen verschiedenen kristallartigen Zuständen zu identifizieren. Anhand der Übergangstemperaturen konnte das Verhalten von Polymeren und Clustern verglichen werden. Der bedeutsamste Unterschied, den die Bindungspotentiale hervorrufen, besteht in einer Unterdrückung von anti-Mackay-Hüllenkonfigurationen, die im Vergleich zu Mackay-Hüllen wegen großer Monomerabstände für Bindungen energetisch ungünstiger sind. Einige spezielle Systemgrößen erlauben die Bildung von nicht-ikosaedrischen Grundzuständen. Diese konnten gefunden werden und die fest-fest-Übergang, die diese Systeme durchlaufen, wurden untersucht.

Beide Modelle unterscheiden sich erheblich in Hinblick auf die Zustände, die bei tiefen Temperaturen besetzt werden. Während AB-Polymere ähnlich wie natürliche Proteine nur wenige, sehr spezifische Strukturen bilden, die durch Bindungs- und Torsionswinkel beschrieben werden können, existieren für FENE-Homopolymere hochgradig degenerierte Zustände, die sich über die Positionen der Monomere charakterisieren lassen. Die Bindungen sind jedoch frei beweglich, d.h. es gibt für die Monomere zahlreiche zulässige Varianten der Verknüpfung.

Im letzten Kapitel wurde ein Überblick über etablierte Monte-Carlo-Verfahren gegeben und gezeigt, wie sich Monte-Carlo-Schritte mit asymmetrischen Vorschlagswahrscheinlichkeiten auf die Berechnung der Akzeptanzwahrscheinlichkeiten auswirken. Mehrere hilfreiche Modifikationen der multikanonischen Methode wurden vorgestellt. Die Erhöhung der Gewichte in Bereichen von strukturellen Übergängen vermindert die Autokorrelationszeit, großmultikanonische Simulationen, die mehrere Systemgrößen simultan behandeln, geben einen Überblick über finite-size-Effekte und die erstmalige Verwendung multipler Gewichtsfunktionen stellte für Systeme mit nicht-ikosaedrischen Minima die Ergodizität wieder her und erlaubte die Untersuchung der fest-fest Übergänge, die für diese Systeme charakteristisch sind. Anschließend wurde im Rahmen der Beschreibung der Updates mit der energieabhängigen Schrittweite eine Möglichkeit aufgezeigt, Monte-Carlo-Schritte für Systeme mit kontinuierlichen Freiheitsgraden sehr effizient zu gestalten. Zuletzt wurden neue Monte-Carlo-Schritte beschrieben, welche essentiell für die hohe Effektivität der Simulationen waren und ohne deren Anwendung die vorgestellten Ergebnisse unmöglich zu produzieren gewesen wären.

Literaturverzeichnis

- [1] C. B. Anfinsen, *Science* **181**, 223 (1973).
- [2] A. Irbäck und S. Mohanty, *J. Comp. Chem.* **13**, 1548 (2006).
- [3] S. Mitternacht, S. Schnabel, M. Bachmann, W. Janke und A. Irbäck, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4355.
- [4] K. A. Dill, *Biochemistry* **24**, 1501 (1985), K. F. Lau und K. A. Dill, *Macromolecules* **22**, 3986 (1989).
- [5] R. Schiemann, M. Bachmann und W. Janke, *J. Chem. Phys.* **122**, 114705 (2005).
- [6] P. Grassberger, *Phys. Rev. E* **56**, 3682 (1997).
- [7] H.-P. Hsu, V. Mehra, W. Nadler und P. Grassberger, *J. Chem. Phys.* **118**, 444 (2003)
- [8] M. Bachmann und W. Janke, *J. Chem. Phys.* **120**, 6779 (2004).
- [9] T. Vogel, M. Bachmann und W. Janke, *Phys. Rev. E* **76**, 061803 (2007).
- [10] M. Bachmann, H. Arkin und W. Janke, *Phys. Rev. E* **71**, 031906 (2005).
- [11] G. E. Bergum, A. N. Philippou und A. F. Horadam (Hsg.), *Applications of Fibonacci Numbers, Vol. 3*, (Kluwer Academic, Dordrecht, 1990).
- [12] F. H. Stillinger, T. Head-Gordon und C. L. Hirshfeld, *Phys. Rev. E* **48**, 1469 (1993).
- [13] F. H. Stillinger und T. Head-Gordon, *Phys. Rev. E* **52**, 2872 (1995).
- [14] A. Irbäck, C. Peterson, F. Potthast und O. Sommelius, *J. Chem. Phys.* **107**, 273 (1997).
- [15] S. K. Kearsley, *Acta. Cryst. A* **45**, 208 (1989).
- [16] U. H. E. Hansmann und Y. Okamoto, *Braz. J. Phys.* **29**, 1 (1999).
- [17] C. Zhang, J. Ma, *Phys. Rev. E* **76**, 036708 (2007).
- [18] V. Elser, I. Rankenburg, *Phys. Rev. E* **73**, 026702 (2006).

- [19] S. Schnabel, M. Bachmann und W. Janke, Phys. Rev. Lett. **98**, 048103 (2007).
- [20] S. Schnabel, M. Bachmann und W. Janke, J. Chem. Phys. **126**, 105102 (2007).
- [21] W. Huang, M. Chen und Z. Lü, Phys. Rev. E **74**, 041907 (2006).
- [22] U. H. E. Hansmann und L. T. Wille, Phys. Rev. Lett. **88**, 068105 (2002).
- [23] B. Duplantier, J. Chem. Phys. **86**, 4233 (1987).
- [24] M. J. Stephen, Phys. Lett. **53A**, 363 (1975).
- [25] F. Rampf, W. Paul und K. Binder, Europhys. Lett. **70**, 628 (2005).
- [26] F. Rampf, W. Paul und K. Binder, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **44**, 2542 (2006).
- [27] Y. Zhou, M. Karplus, J. M. Wichert und C. K. Hall, J. Chem. Phys. **107**, 10691 (1997).
- [28] H. Liang und H. Chen, J. Chem. Phys. **113**, 4469 (2000).
- [29] F. Calvo, J. P. K. Doye und D. J. Wales, J. Chem. Phys. **116**, 2642 (2002).
- [30] R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong und O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, 2. Ed., 2 Bd. (Wiley, New York, 1987).
- [31] D. F. Parsons und D. R. M. Williams, Phys. Rev. E **74**, 041804 (2006).
- [32] D. F. Parsons und D. R. M. Williams, J. Chem. Phys. **124**, 221103 (2006).
- [33] J. A. Northby, J. Chem. Phys. **87**, 6166 (1987).
- [34] J. P. K. Doye, D. J. Wales und R. S. Berry, J. Chem. Phys. **103**, 4234 (1995).
- [35] J. P. K. Doye und D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **247**, 339 (1995).
- [36] R. H. Leary und J. P. K. Doye, Phys. Rev. E **60**, R6320 (1999).
- [37] D. Romero, C. Barrón und S. Gómez, Comp. Phys. Commun. **123**, 87 (1999).
- [38] D. J. Wales und J. P. K. Doye, J. Phys. Chem. **101**, 5111 (1997).
- [39] J. Pillardt und L. Piela, J. Phys. Chem. A **99**, 11805 (1995).
- [40] A. L. Mackay, Acta Crystallogr. **15**, 916 (1962).
- [41] J. P. K. Doye und F. Calvo, J. Chem. Phys. **116**, 8307 (2002).
- [42] D. D. Frantz, J. Chem. Phys. **115**, 6136 (2001).

- [43] P. A. Frantsuzov und V. A. Mandelshtam, Phys. Rev. E **72**, 037102 (2005).
- [44] V. A. Mandelshtam und P. A. Frantsuzov, J. Chem. Phys. **124**, 204511 (2006).
- [45] V. A. Mandelshtam, P. A. Frantsuzov und F. Calvo, J. Phys. Chem. **110**, 5326 (2006).
- [46] L. Zhan, J. Z. Y. Chen und W.-K. Liu, J. Chem. Phys. **127**, 141101 (2007).
- [47] V. A. Sharapov, D. Meluzzi und V. A. Mandelshtam, Phys. Rev. Lett. **98**, 105701 (2007).
- [48] V. A. Sharapov und V. A. Mandelshtam, J. Phys. Chem. A **111**, 10284 (2007).
- [49] E. G. Noya und J. P. K. Doye, J. Chem. Phys. **124**, 104503 (2006).
- [50] J. P. Neirotti, F. Calvo, D. L. Freeman und J. D. Doll, J. Phys. Chem. A **112**, 10340 (2000).
- [51] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson und M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 784 (1983).
- [52] N. W. Johnson, Canad. J. Math. **18**, 169 (1966).
- [53] M. R. Hestenes und E. Stiefel, J. Res. Bur. Nat. Stand. **49** 409 (1952).
- [54] K. Binder und D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [55] R. J. Glauber, J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
- [56] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, J. Chem. Phys. **21** (1953).
- [57] A. M. Ferrenberg und R. H. Swendsen, Phys. Rev. Lett. **63**, 1195 (1989).
- [58] E. Marinari und G. Parisi, Europhys. Lett. **19**, 451 (1992).
- [59] R. H. Swendsen und J.-S. Wang, Phys. Rev. Lett. **57**, 2607 (1986).
- [60] H. G. Katzgraber, S. Trebst, D. A. Huse und M. Troyer, J. Stat. Mech. (2006) P03018.
- [61] E. Bittner, A. Nussbaumer und W. Janke, Phys. Rev. Lett. **101**, 130603 (2008).
- [62] B. A. Berg und T. Neuhaus, Phys. Lett. B **267**, 249 (1991).
- [63] B. A. Berg und T. Neuhaus, Phys. Rev. Lett. **68**, 9 (1992).
- [64] W. Janke, Physica A **254**, 164 (1998).

- [65] W. Janke *Histograms und All That*, in *Computer Simulations of Surfaces und Interfaces*, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics und Chemistry, Vol. **114**, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Albena, Bulgaria, 9 - 20 September 2002, edited by B. Dnweg, D.P. Landau und A.I. Milchev (Kluwer, Dordrecht, 2003), p. 137.
- [66] E. Bittner, A. Nubaumer und W. Janke, NIC series **40**, 369 (Jülich 2008)
- [67] R. H. Swendsen und J.-S. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 86 (1987).
- [68] G. Favrin, A. Irbäck und F. Sjunnesson, J. Chem. Phys. **114**, 8154 (2001).

Danksagungen Ich bedanke mich bei all jenen, die zum Entstehen dieser Arbeit beitrugen, insbesondere:

Prof. Dr. Wolfhard Janke und Dr. Michael Bachmann für unschätzbare, umfangreiche Unterstützung und Beratung,

Thomas Vogel für fruchtbare Diskussionen und die Implementierung des Conjugate Gradient Algorithmus,

bei Dr. Elmar Bittner und Andreas Nussbaumer dafür, dass 24 Stunden an 7 Tagen in allen 52 Wochen des Jahres bestens gewartete Computersysteme zur Verfügung standen,

Simon Mitternacht, Anders Iräck und der Universität Lund für die Gastfreundschaft und die fruchtbare Zusammenarbeit.

Prof. Bertrand Berche und der Groupe de Physique Statistique an der Universität Nancy für die Gastfreundschaft,

bei Christoph Grützner für die Durchsicht der Zusammenfassung,

bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austausch Dienst und der Deutsch-Französischen Hochschule für finanzielle Unterstützung.

Wissenschaftlicher Werdegang

- **Oktober 1999** Immatrikulation an der Universität Leipzig
- **Juli 2004** Diplomand am Institut für Theoretische Physik der Universität Leipzig
- **September 2005** Exmatrikulation und Erlangung des akademischen Grades Dipl.-Phys.
- **Seit 01. Januar 2006** Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik Leipzig
- **01. Januar 2008** Aufnahme in die Graduiertenschule „BuildMoNa“

Bibliographische Beschreibung

Schnabel, Stefan

Tieftemperaturverhalten minimalistischer Polymermodelle

Universität Leipzig, Dissertation

134 S., 68 Lit., 82 Abb., 11 Tab.

Referat:

Das AB-Heteropolymermodell und das FENE-Homopolymermodell werden mit Monte-Carlo-Computersimulationen untersucht. Der Fokus liegt auf dem Verhalten bei tiefen Temperaturen, d.h. den Faltungsprozessen bei AB-Heteropolymeren und der Bildung kristallartiger Zustände bei den FENE-Homopolymeren. Für AB-Polymere können verschiedene Arten der Faltung beobachtet werden. Man findet kontinuierliche Faltung, Faltung mit zwei Zuständen, Faltung durch einen Zwischenzustand und Metastabilität.

Die FENE-Polymere zeigen eine enge Verwandtschaft zu atomaren Lennard-Jones-Clustern, insbesondere spielen ikosaedrische Konformationen eine bestimmende Rolle. Es wurden strukturelle Übergänge an der Oberfläche kristallartiger Zustände dokumentiert, sowie fest-fest-Übergänge zu dekaedrischen, tetraedrischen oder flächenzentriert-kubischen Zuständen untersucht.

Es werden die angewendeten Methoden, die zum Teil für die Arbeit neu konzipiert wurden, beschrieben und ihre Verwendung motiviert.