

Diplomarbeit in Physik

Monte-Carlo Simulationen von Mizellen im Larson-Modell

von
Oliver Flimm

17. Dezember 1999

Institut für Theoretische Physik
Universität zu Köln

Diese Diplomarbeit wurde in \LaTeX mit der Dokumentklasse `scrbook` (Koma-Skript) sowie den zusätzlichen Paketen `amsmath`, `caption2`, `fancyhdr`, `graphicx`, `moreverb`, `picins`, `pstcol` und `subfigure` erstellt. Somit wäre diese Arbeit ohne Donald E. Knuth und Leslie Lamport sowie den vielen anderen, die Dokumentklassen und Pakete bereitgestellt haben, in dieser Art nicht möglich gewesen. Zur Auswertung der Daten wurden maßgeblich selbstgeschriebene `Perl`-Skripte verwendet – insgesamt mehr als 70 sowie einige wenige `C`-Programme, u.a. für zeitkritische Analysen, wie die Erkennung von Querverbindungen. Daher auch Dank an Larry Wall für die Entwicklung der Programmiersprache `Perl`. Die Simulationen selbst wurden in `Fortran 77` geschrieben. Aufgrund der Länge der Simulationsprogramme – inklusive Kommentare bis zu 4275 Zeilen, das entspricht mehr als 65 DIN A4-Seiten – wurde auf eine Aufführung im Anhang verzichtet. Auf Wunsch können sie von mir unter `flimm@sigtrap.de` bezogen werden. Die farbigen dreidimensionalen Visualisierungen erfolgten mit dem freien Raytracer `povray`, die schematischen Zeichnungen mit `xfig` und die Graphen wurden mit `xmgr` erstellt und analysiert. Da die bei dieser Arbeit verwendete Fachliteratur (fast) ausschließlich in englischer Sprache vorlag, wurden an den entsprechenden Stellen im Text vielfach auch die zugehörigen englischen Fachbegriffe angegeben.

Referent: Prof. Dr. D. Stauffer
Koreferent: Prof. Dr. G. Nimtz

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Arten von Amphiphilen und ihr Aggregationsverhalten mit Monte-Carlo Simulationen in einem modifizierten Larson-Modell betrachtet. Im einzelnen handelte es sich um seifenartige (*soap*, *single tail*), lipidartige (*lipid*), dimerische (*gemini*) und telechelische Amphiphile (*telechelic*), bei denen konventionelle Untersuchungen, wie z. B. nach den gebildeten Aggregatstrukturen (Mizellen, Vesikel), der kritischen Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) und den gemittelten Aggregationszahlen, durchgeführt wurden.

Das Hauptaugenmerk wurde jedoch auf die Mischung von zwei verschiedenen Amphiphilarten in wäßriger Lösung gelegt. Es wurden vornehmlich Simulationen von Mischungen aus seifenartigen und dimerischen Amphiphilen durchgeführt, aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft im Rahmen des Modells zusätzlich aber auch Simulationen von Mischungen aus seifenartigen und lipidartigen sowie seifenartigen und telechelischen Amphiphilen.

Bei Mischungen von seifenartigen und dimerischen Amphiphilen mit flexiblen hydrophilen Spacern konnten in den Simulationen nicht nur die bereits bekannten gemischten Mizellen beobachtet, sondern auch querverbundene Mizellen qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden. Dabei wurden nicht nur einzelne querverbundene Mizellen gefunden, sondern auch ganze ausgedehnte „Netzwerke“ aus eben diesen. Als Parameter, welche die Ausbildung von Querverbindungen begünstigen, wurden eine *höhere Gesamtkonzentration* an dimerischen und seifenartigen Amphiphilen, ein *höherer Anteil dimerischer Amphiphile* in der Mischung und eine *größere Spacerlänge der dimerischen Amphiphile* gefunden. Die Ausbildung von Querverbindungen selbst war dabei ein dynamischer Prozeß und kein permanenter Zustand – während sich an einer Stelle im System Querverbindungen ausbildeten, konnten sie sich im zeitlichen Verlauf an anderer Stelle wieder auflösen.

Die Existenz solcher querverbundener Mizellen durch dimerische Amphiphile wurde bereits 1995 durch Menger und Eliseev nach experimentellen Untersuchungen mit NMR-Methoden (*nuclear magnetic resonance*, Kernspin-Resonanz) wie auch Licht-Streuung postuliert [MeE95]. Vergleichbare Experimente [Zan98] mit anderen Arten dimerischer Amphiphile wiesen hingegen nicht auf querverbundene Mizellen hin. Mit den hier durchgeführten Monte-Carlo Simulationen eines modifizierten Larson-Modells konnten sie erstmals theoretisch nachgewiesen werden. Damit können die Ergebnisse dieser Arbeit zur Aufklärung dieser Kontroverse beitragen, da sie eindeutig das Postulat von Menger und Eliseev bestätigen.

Einige weitere Ergebnisse dieser Arbeit sind:

- *Kein Auftreten querverbundener Mizellen bei dimerischen Amphiphilen mit einem flexiblen hydrophobem Spacer.* Während bei Simulationen von Mischungen aus seifenartigen und dimerischen Amphiphilen mit einem flexiblen hydrophilem Spacer –

entsprechend dem bereits gesagten – querverbundene Mizellen nachgewiesen wurden, konnten bei vergleichbaren Simulationen mit flexiblen hydrophoben Spacern verschiedener Längen *keine* Querverbindungen zwischen Mizellen gefunden werden.

- Der qualitative Nachweis der *Existenz einer Querverbindung zwischen einer Mizelle und einem Vesikel* bei Mischungen von seifenartigen und dimerischen Amphiphilen in wäßriger Lösung.
- Die *Existenz verschiedener Wachstumsregionen* im Langzeitverhalten der gemittelten Aggregationszahlen bei Mischungen von seifenartigen und dimerischen Amphiphilen in wäßriger Lösung. Diese Regionen weisen jeweils ein Verhalten in Form eines Potenzgesetzes auf. Bei zwei dieser Regionen wurden die zugehörigen Exponenten bestimmt. Eine vergleichende Betrachtung des Verhaltens der maximalen Clustergröße zeigt hingegen keine klar getrennten Wachstumsregionen. Das deutet darauf hin, daß sich die verschiedenen Wachstumsprozesse bei kleineren Clustergrößen abspielen müssen. In bezug auf die gebildeten Aggregatstrukturen in den verschiedenen zeitlichen Regionen der Simulation wurde eine große qualitative Ähnlichkeit zu experimentellen Untersuchungen von Egelhaaf und Schurtenberger beim Übergang von Mizellen zu Vesikeln [EgS99] festgestellt.
- Die *Abhängigkeit der CMC der Mischung von dem Anteil dimerischer Amphiphile*. Bei Simulationen der CMC in Mischungen von dimerischen und seifenartigen Amphiphilen bei $T = 2.5$ wurde mit steigendem Anteil dimerischer Amphiphile in der Mischung bis zu 50 Prozent eine Erhöhung der *CMC der Mischung* beobachtet, während sie bei 70 Prozent plötzlich auf weniger als die Hälfte abfällt.
- Der qualitative und quantitative Nachweis der *Existenz von Querverbindungen bei Mischungen von seifenartigen und lipidartigen Amphiphilen* in wäßriger Lösung. Obwohl Querverbindungen mit zunehmender Erhöhung der Gesamtkonzentration gefunden werden konnten, ist ihr Vorkommen gering und kann daher vernachlässigt werden.
- Der qualitative und quantitative Nachweis der *Existenz von Querverbindungen bei Mischungen von seifenartigen und telechelischen Amphiphilen* in wäßriger Lösung. Im Gegensatz zu Mischungen mit lipidartigen Amphiphilen ist die Ausbildung von Querverbindungen bei telechelischen Amphiphilen nicht mehr zu vernachlässigen, wenn auch deutlich geringer als bei gleichlangen dimerischen Amphiphilen. Auch das quantitative Verhalten in Abhängigkeit vom Anteil telechelischer Amphiphile in der Mischung ist substantiell anders als bei den dimerischen. Während bei dimerischen Amphiphilen mit steigendem Anteil auch die Ausbildung von Querverbindungen weiter zunimmt, steigt bei telechelischen Amphiphilen zunächst die Ausbildung von Querverbindungen, dann aber fällt sie wieder. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß eine größere Stickerstärke bei telechelischen Amphiphilen die Ausbildung querverbundener Mizellen begünstigt.

Darüberhinaus wurde im Bereich der Simulationsanalyse ein Algorithmus zur *direkten* automatisierten Erkennung von Querverbindungen durch zweischweifige Amphiphile (lipidartig, dimerisch, telechelisch) in Mischungen mit einschweifigen (seifenartig) entwickelt und für

quantitative Untersuchungen verwendet. Dazu mußten Modifikationen an dem für die generelle Clusteranalyse verwendeten Hoshen-Kopelman Algorithmus vorgenommen werden. Auf der Grundlage dieses Algorithmus' zur Erkennung von Querverbindungen lassen sich zukünftig eine Vielzahl weiterer, in dieser Arbeit nicht berücksichtigter, Systeme aus Amphiphilen analysieren, wie z. B. Mischungen zweier Amphiphilarten mit Öl *und* Wasser.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
1. Einleitung	1
1.1. Amphiphilarten und ihr Aufbau	2
1.2. Binäre und ternäre Mischungen	4
1.3. Eigenschaften und gebildete Aggregatstrukturen	4
1.3.1. Mizellen und invertierte Mizellen	5
1.3.2. Monolayer und „bicontinuous“ Mikroemulsionen	6
1.3.3. Bilayer und Vesikel	7
1.3.4. Weitere Aggregatstrukturen	7
1.3.5. Mischungen zweier Amphiphilarten	8
1.4. Weiterer Aufbau der Arbeit	9
2. Das Larson-Modell	11
2.1. Kurzer Überblick wichtiger Simulationsmethoden und Modelle	11
2.2. Das Larson-Modell	13
2.2.1. Gittermodell	13
2.2.2. Konfigurationsänderungen des Systems	14
2.2.3. Metropolis Algorithmus	15
2.3. Abwandlung des Larson-Modells	15
2.3.1. Unterschiede zum ursprünglichen Larson-Modell	16
2.3.2. Programmtechnische Realisierung	19
3. Simulationen und Ergebnisse	25
3.1. Generelle Informationen zu den Simulationen und der Auswertung	25
3.1.1. Angaben zu den Simulationen	25
3.1.2. Gemittelte Aggregationszahlen	26
3.1.3. Kritische Mizellenkonzentration	27
3.1.4. Analyse von Querverbindungen	28

3.2. Untersuchung einzelner Amphiphile	29
3.2.1. Seifenartige Amphiphile	29
3.2.2. Lipidartige Amphiphile	31
3.2.3. Dimerische Amphiphile	31
3.2.4. Telechelische Amphiphile	33
3.3. Mischungen von zwei verschiedenen Amphiphilarten	37
3.3.1. Seifenartige und lipidartige Amphiphile	37
3.3.2. Seifenartige und dimerische Amphiphile	39
3.3.3. Seifenartige und telechelische Amphiphile	52
3.4. Ausblicke	54
A. Clustercount-Algorithmen	57
A.1. Allgemeines	57
A.2. Der Algorithmus von Hoshen-Kopelman	58
A.2.1. Grundidee und Verwirklichung	58
A.2.2. Notwendige Modifizierung des Algorithmus'	60
B. Erkennung querverbundener Mizellen	63
B.1. Vorgehensweise	63
B.2. Einfluß der gewählten Mindestmizellengröße	65
C. Praktische Durchführung	67
C.1. Simulationsprogramme	67
C.2. Auswertungsprogramme	68
Literaturverzeichnis	71
Danksagung	75
Erklärung	77

Abbildungsverzeichnis

1.1. Zusammenhang zwischen der schematischen Darstellung und der chemischen Struktur anhand des Beispiels eines seifenartigen Amphiphils.	2
1.2. Schematische Darstellung einiger wichtiger Amphiphilarten.	3
1.3. Schematische Darstellung einiger möglicher Aggregatstrukturen.	5
1.4. Abhängigkeit des Phasenverhaltens von den jeweiligen Konzentrationen in einer ternären Mischung (Phasendiagramm, aus [Liv96]).	8
1.5. Schematische Darstellung einiger möglicher Aggregatstrukturen bei Mischungen von zwei verschiedenen Amphiphilarten (ein- und zweischweifig, hier: seifenartige und dimerische Amphiphile).	9
2.1. Mögliche Konfigurationsänderungen eines Amphiphils im ursprünglichen Larson-Modell.	15
2.2. Zusammenhang zwischen der schematischen Darstellung und der Realisierung im modifizierten Larson-Modell anhand der Beispiele seifenartiger, lipidartiger, dimerischer und telechelischer Amphiphile.	17
2.3. Mögliche Konfigurationsänderungen eines Amphiphils im modifizierten Larson-Modell.	19
3.1. Kritische Mizellenkonzentrationen bei seifenartigen Amphiphilen.	30
3.2. Bildung eines Vesikels aus lipidartigen Amphiphilen.	32
3.3. Verhalten der Aggregationszahl dimerischer Amphiphile für eine wäßrige binäre Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.	34
3.4. Aggregatstruktur aus acht telechelischen Amphiphilen.	35
3.5. Telechelische Amphiphile der Form $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_1\mathcal{H}_{20}\mathcal{N}_1\mathcal{T}_1$ mit Stickerstärken von -10 bei einer Simulation über 10 Mio. MCS.	36
3.6. Querverbindungen zwischen Mizellen durch lipidartige Amphiphile.	38
3.7. Gemischte Mizellen aus seifenartigen und dimerischen Amphiphilen.	39
3.8. Querverbindungen zwischen Mizellen durch dimerische Amphiphile.	41
3.9. Abhängigkeit der Ausbildung querverbundener Mizellen vom prozentualen Anteil dimerischer Amphiphile der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ in Mischungen mit seifenartigen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ bei $conc = 0.01, 0.03$ und $T = 2.2$	42

3.10. Zeitliches Verhalten der Anzahl von Querverbindungen und dabei beteiligten Mizellen.	44
3.11. CMC-Werte der Mischung für verschiedene Anteile dimerischer und seifenartiger Amphiphile bei $T = 2.5$	45
3.12. Einfluß der Spacerlänge auf die Ausbildung querverbundener Mizellen.	46
3.13. Langzeitverhalten der gemittelten Aggregationszahlen bei einer Simulation über 200 Mio. MCS von $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.01$ und einem Mischungsverhältnis Seife/Gemini von 90/10.	48
3.14. Langzeitverhalten der maximalen Clustergröße bei einer Simulation über 200 Mio. MCS von $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.01$ und einem Mischungsverhältnis Seife/Gemini von 90/10.	51
3.15. Querverbindung zwischen einer Mizelle und einem Vesikel.	53
3.16. Verhalten des durchschnittlichen prozentualen Anteils querverbundener Mizellen bei Mischungen mit telechelischen Amphiphilen.	55
A.1. Nachbarschaft zweier Gebiete.	57
A.2. Grober Programmaufbau beim Hoshen-Kopelman Algorithmus.	59
B.1. Grundidee des Algorithmus' zur Detektion von Querverbindungen zwischen Mizellen.	63
B.2. Einfluß der Mizellendefinition im Algorithmus auf die Ergebnisse.	66

Tabellenverzeichnis

2.1. Einige Unterschiede zwischen dem ursprünglichen und dem abgewandelten Larson-Modell.	20
3.1. CMC-Werte für verschiedene Längen seifenartiger Amphiphile bei $T = 2.2$.	31
3.2. Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen (DPAQM) bei Mischungen mit Lipiden sowie die zugehörigen Fehlergrenzen in Simulationen zu $T = 2.2$ und $conc = 0.03$	38
3.3. CMC-Werte der Mischung für verschiedene Anteile dimerischer und seifenartiger Amphiphile bei $T = 2.5$	43
3.4. MCS-Bereiche und Exponenten in drei Wachstums-Regionen.	47

1. Einleitung

By and by we perceived what those super-delicate colors, and their continuous play and movement, reminded us of; it is what one sees in a soap-bubble that is drifting along, catching changes of tint from the objects it passes. A soap-bubble is the most beautiful thing, and the most exquisite, in nature; that lovely phantom fabric in the sky was suggestive of a soap-bubble split open, and spread out in the sun. I wonder how much it would take to buy a soap-bubble, if there was only one in the world?

– A Tramp Abroad, Mark Twain

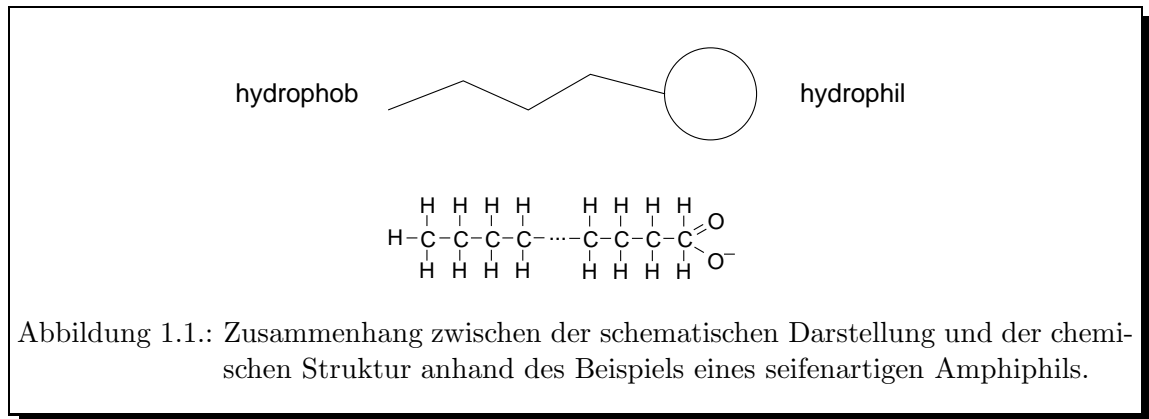
Seifenblasen üben schon immer eine große Faszination und Ästhetik aus. Sie sind unmittelbar erfahrbar und gehören wie die sie bildende Seife zu Dingen des täglichen Lebens. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Computersimulationen der Molekülklasse der Amphiphile, zu der unter anderem auch die Seife zuzurechnen ist.

Dieses Forschungsgebiet – experimentell, wie auch in bezug auf Simulationen – zeichnet sich dadurch aus, daß es eine Vielzahl an Anwendungsgebieten hat. Diese reichen von der Herstellung industrieller Produkte wie z. B. Reinigungsmittel, Pestizide, Lotionen oder ganzen Industriezweigen wie der Nahrungs- und Pharmaindustrie bis hin zu biologischen Anwendungen wie der Modellierung und Untersuchung von Membranen, Zellen, roten Blutkörperchen oder auch Proteinen und der RNA. Die Anwendungen sind also sowohl künstlicher, wie auch natürlicher Art.

Anhand dieser vielfältigen Anwendungen sieht man schon, daß es sich nicht um ein ausschließlich einer Disziplin, wie z. B. der Physik, zuzurechnendes Gebiet handelt, sondern viele verschiedene Disziplinen, von der Biologie, über Chemie und Physik, bis Medizin, berührt werden. Doch auch innerhalb einer einzelnen Disziplin werden verschiedene Fachbereiche tangiert. So wurde z. B. die schon bestehende Perkolationstheorie zur genaueren Untersuchung der Clusterungseigenschaften von Amphiphilen herangezogen, was im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird.

Historisch gesehen [Neu97] reicht die systematische Untersuchung von Amphiphilen und ihrem Aggregationsverhalten bereits an den Anfang dieses Jahrhunderts zurück. Schon 1914 beobachteten McBain und Martin Änderungen in den physikalischen Eigenschaften – wie z. B. der Leitfähigkeit – einer Lösung mit Amphiphilen, die ab einer bestimmten Amphiphilkonzentration auftraten. Aufgrund dieser Beobachtung postulierten sie eine Aggregation der Amphiphile in Clustern.

Dieses Postulat war in der damaligen Zeit sehr umstritten, hat sich aber in den folgenden Jahren durchgesetzt. Bis in die 50er Jahre wurde eine Vielzahl von sich in der Clustergeometrie unterscheidender Modelle entwickelt – u. a. im Jahr 1936 von Hartley (Öltropfen



Modell, *oil-drop model*, sphärische Mizellen) und 1951 von Debye (zylindrisches Modell, *rod-like or cylindrical model*).

Allen Modellen war aber gemeinsam, daß bestimmte Teile innerhalb der Amphiphile den Kern dieser geometrisch verschiedenen Cluster und andere Teile eine Schicht auf der Oberfläche bildeten. Erst 1979 hat Menger gezeigt, daß die Kerne bei den sphärischen Mizellen von Hartley auch einen Wasserkontakt bzw. ein Eindringen von Wasser aufweisen können.

Parallel, wenn auch erst deutlich später beginnend in den 60er und 70er Jahren, wurden Systeme mit Amphiphilen zunehmend auch durch Computersimulationen untersucht. Dank der fortschreitenden Computertechnik konnten sie seit Mitte der 80er und insbesondere Anfang der 90er Jahre verstärkt erforscht werden. So sind in den letzten Jahren gerade im Bereich der Computersimulationen eine Vielzahl an Publikationen erschienen, wie ein Blick auf die entsprechenden Jahreszahlen in der Literaturliste zu dieser Arbeit bestätigt.

1.1. Amphiphilarten und ihr Aufbau

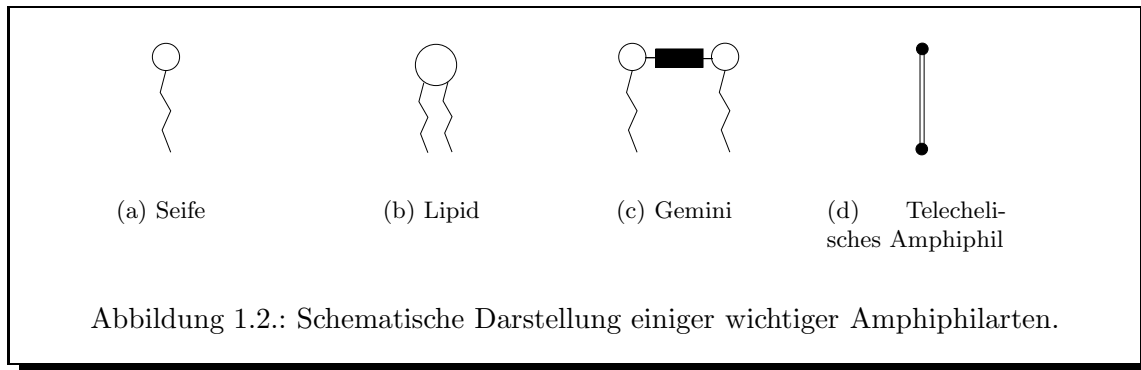
Amphiphile sind Moleküle, die aus hydrophilen (wasserliebenden) und hydrophoben (wasserhassenden) Teilen bestehen. Die hydrophilen Teile haben das Bestreben, ihren Kontakt mit Wasser oder anderen hydrophilen Teilen zu maximieren und ihren Kontakt mit Öl oder hydrophoben Teilen zu minimieren. Man spricht im Zusammenhang mit hydrophil dann auch häufig zusätzlich von lipophob (fetthassend). Umgekehrt versuchen hydrophobe Teile den Kontakt mit Öl und anderen hydrophoben Teilen zu maximieren und den mit Wasser zu minimieren. Entsprechend wird hydrophob oft mit lipophil (fettliebend) assoziiert.

Dabei kann der hydrophobe Teil chemisch z. B. über eine Alkylkette C_mH_{2m+1} und der hydrophile Teil durch eine Carboxylgruppe COO^- realisiert sein, die durch die Dissoziation ihres Salzes eine negative Ladung trägt und Wasserdipole anziehen kann (vgl. Abb. 1.1).

Diese hydrophilen und hydrophoben Teile können durch Variation im Gesamtaufbau verschiedene Arten von Amphiphilen bilden. Es sind dies unter anderem seifenartige, lipidartige, dimerische und telechelische Amphiphile.

Seifenartige Amphiphile

Ein seifenartiges Amphiphil (*soap, single tail amphiphile*) stellt die einfachste Art der Zusammensetzung aus hydrophilen und hydrophoben Teilen dar. Es besteht aus einem hy-



drophilen Kopf und einem hydrophoben Schweif. Eine schematische Darstellung eines seifenartigen Amphiphils findet sich unter Abb. 1.2(a).

Lipidartige Amphiphile

Lipidartige Amphiphile (*lipids*) bestehen aus einem hydrophilen Kopf und zwei daran beginnende hydrophobe Schweife. Eine schematische Darstellung eines lipidartigen Amphiphils wird in Abb. 1.2(b) gezeigt. Lipidartige Amphiphile wie z. B. Phospholipide (Lecithin) finden ihre Anwendung unter anderem als Zellgrundbausteine in biologischen Membranen und haben daher gerade in der Biologie und in der Medizin eine große Bedeutung.

Dimerische Amphiphile

Dimerische Amphiphile [MaC98, Zan98, Neu97, Zan97, Liv96, MeE95] – auch Gemini genannt – bestehen aus zwei gleichartigen Einheiten, z. B. einem hydrophilen Kopf mit einem anhängenden hydrophoben Schweif, und einer Molekülkette, die Spacer genannt wird und beide Köpfe verbindet. Es ist aber auch eine Verbindung sehr knapp unterhalb der hydrophilen Köpfe möglich. Der Spacer kann flexibel oder starr, hydrophil oder hydrophob sein. Eine schematische Darstellung eines dimerischen Amphiphils ist in Abb. 1.2(c) angegeben. Dimerische Amphiphile werden gerade in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht, da sie z. B. im Gegensatz zu den deutlich einfacher aufgebauten seifenartigen Amphiphilen in vielerlei Hinsicht sehr viel interessanter für industrielle Anwendungen sind. So haben sie beispielsweise eine niedrigere CMC und höhere Effizienz bei der Erniedrigung der Oberflächenspannung als vergleichbar lange seifenartige Amphiphile. Daher werden sie trotz ihrer höheren Kosten in zunehmendem Maße als die „besseren“ Amphiphile angesehen. Wegen des höheren Kostenfaktors werden insbesondere Mischungen mehrerer Amphiphilarten unter Beteiligung geringer Mengen dimerischer Amphiphile untersucht.

Telechelische Amphiphile

Telechelische Amphiphile [KhK96, Sem95] (*telechelics*) bestehen aus zwei sehr kurzen hydrophoben Teilen – Sticker genannt – die durch eine längere hydrophile Kette – Backbone genannt – verbunden werden. Eine schematische Darstellung eines telechelischen Amphiphils findet sich unter Abb. 1.2(d).

1.2. Binäre und ternäre Mischungen

Prinzipiell sind Mischungen mit Amphiphilen in beliebigen Lösungsmitteln möglich. Dennoch werden zur Vereinfachung und als typische Repräsentanten meist Mischungen mit Wasser und/oder Öl verwendet. Unter **binären Mischungen** (*binary mixtures*) versteht man die Mischung aus einer Amphiphilart *entweder* mit Öl *oder* mit Wasser.

Bei binären Mischungen existiert eine **Kondensationsübergangstemperatur** (*condensation transition temperature*) für einen Übergang von einer mizellenartigen zu einer kondensierten Phase bei fallender Temperatur. In der mizellenartigen Phase bilden die Amphiphile eine Vielzahl stabiler Cluster, in der kondensierten Phase tendieren sie dazu, sich an ein einziges Cluster anzulagern.

Diesen beiden Phasen entspricht also ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten. Diese Unterschiede in der Löslichkeit entsprechen unserer Alltagserfahrung, daß es sich bei hinreichend warmen Wasser leichter wäscht, als bei kaltem. Denn erst über dieser Kondensationsübergangstemperatur löst sich Seife gut in Wasser und kann so ihre volle Waschkraft entfalten.

Unter **ternären Mischungen** (*ternary mixtures*) versteht man die Mischung aus einer Amphiphilart mit Öl *und* Wasser. Im Zusammenhang mit den gebildeten Aggregatstrukturen bei geringen Amphiphilanteilen spricht man auch häufig von Mikroemulsionen (*microemulsions*, vgl. Abb. 1.4).

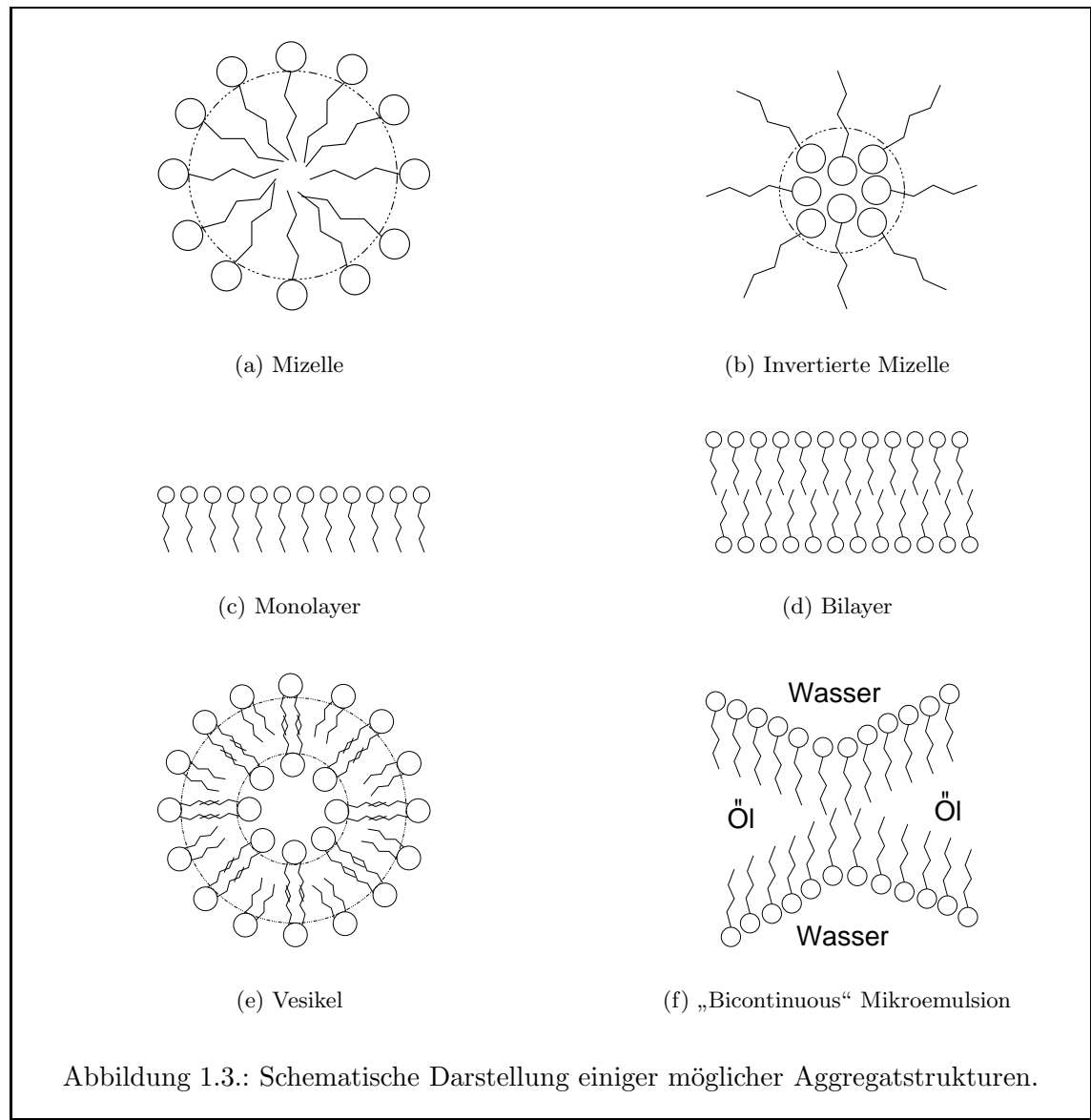
Darüberhinaus sind auch Mischungen von mehr als einer Amphiphilart mit Öl und/oder Wasser möglich.

1.3. Eigenschaften und gebildete Aggregatstrukturen

Aufgrund ihres geteilten hydrophilen und hydrophoben Charakters – der entsprechend Abschnitt 1.1 für die verschiedenen Bereiche innerhalb eines Amphiphils bestimmte Nachbarschaftsverhältnisse bevorzugt oder zu vermeiden versucht – tendieren Amphiphile dazu, sich an Grenzflächen oder Oberflächen anzulagern und damit die freie Energie $F = E - TS$ des Systems zu reduzieren. So lagern sie sich z. B. in ternären Mischungen an den Grenzflächen zwischen Öl- und Wasser-Bereichen an. Dadurch ändern sie die Grenz- und Oberflächeneigenschaften und schon die Zugabe einer kleinen Menge an Amphiphilen kann beispielsweise die Grenz/Oberflächenspannung dramatisch reduzieren. Daher spricht man in diesem Zusammenhang auch von grenz- und oberflächenwirksamen Substanzen (*surface active agents*) oder Surfactants. Amphiphile sind besonders effektive Vertreter der Klasse der Surfactants.

Durch diese Anlagerungstendenz der Amphiphile an Grenz- und Oberflächen können sich – je nach den gegebenen Systemparametern, wie z. B. Temperatur und besonders den Konzentrationen von Öl, Wasser und Amphiphilen – verschiedene Aggregatstrukturen bilden und dadurch zu einer weiteren Energiereduktion des Systems führen. Die Bildung dieser Aggregatstrukturen wird dabei auch von geometrischen Zwängen der beteiligten Moleküle beeinflusst, die sich z. B. in einer Größe, dem **kritischen Packungsparameter** [Neu97] (*critical packing parameter*), widerspiegeln. Je nachdem welche Werte dieser Parameter annimmt, sind andere Aggregatstrukturen zu erwarten. In Abb. 1.3 sind die wichtigsten aufgeführt. Anstelle von Aggregatstrukturen spricht man in diesem Zusammenhang auch

häufig von Phasen. Voraussetzung für die Ausbildung der dargestellten Aggregatstrukturen sind „vernünftig“ tiefe Temperaturen [Liv96], da bei sehr hohen Temperaturen das System in der Regel vollkommen ungeordnet ist sowie eine Amphiphilkonzentration oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) (siehe 1.3.1).



1.3.1. Mizellen und invertierte Mizellen

Mizellen [Sta94, Liv96, Sch98] (*micelles*) können sich sowohl in binären, wie auch in ternären Mischungen bilden. In binären Mischungen mit Wasser werden die Amphiphile versuchen, ihre hydrophoben Schweife mit ihren hydrophilen Köpfen vor dem sie umgebenden Wasser abzuschirmen.

In ternären Mischungen mit kleinen Öltröpfchen in einem sonst von Wasser dominierten Sy-

stem lagern sich die Amphiphile an den Grenzflächen an, wobei ihre Schweife im Öltropfen und ihre Köpfe im Wasser stecken. Auf diese Weise wird diesmal versucht, sowohl die Schweife wie auch das Öl vom Wasser abzuschirmen.

Ein Beispiel für eine Mizelle ist in Abb. 1.3(a) dargestellt. Dabei müssen Mizellen nicht notwendigerweise sphärisch sein. Sie können in Abhängigkeit von den äußeren Parametern auch andere Formen annehmen, wie z. B. eine zylindrische bei weiterer Steigerung der Amphiphilkonzentration (vgl. Abb. 1.4). Praktische Anwendungen für Mizellen finden sich z. B. in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Invertierte Mizellen (*inverted micelles*) können sich – ebenso wie Mizellen – sowohl in binären, wie auch in ternären Mischungen bilden. In binären Mischungen mit Öl werden die Amphiphile versuchen, ihre hydrophilen Köpfe mit ihren hydrophoben Schweife vor dem sie umgebenden Öl abzuschirmen.

In ternären Mischungen mit kleinen Wassertropfen in einem sonst von Öl dominierten System lagern sich die Amphiphile wiederum an den Öl-Wasser-Grenzflächen an – diesmal, indem sie ihre Schweife ins Öl und ihre Köpfe in den Wassertropfen stecken. Auf diese Weise wird versucht, sowohl die Köpfe als auch das Wasser vom Öl abzuschirmen.

Ein Beispiel für eine invertierte Mizelle ist in Abb. 1.3(b) dargestellt. Für die Formen gilt das bereits für Mizellen gesagte.

Mizellen und invertierte Mizellen können erst ab einer Mindestkonzentration an Amphiphilen, der **kritischen Mizellenkonzentration**¹ (*critical micelle concentration*, CMC), in binären oder ternären Mischungen auftreten. Der Wert der CMC hängt dabei u. a. sowohl eng mit dem Aufbau und der Struktur eines Amphiphils, der Natur der entsprechenden hydrophilen und hydrophoben Teilen als auch mit externen Parametern wie z. B. der Temperatur, dem pH-Wert und dem Vorhandensein anderer organischer Substanzen in der Lösung zusammen und muß daher, wenn keine Literaturwerte zur gerade unter vorgegebenen Parametern untersuchten Amphiphilart vorliegen, jeweils neu bestimmt werden. Die CMC schlägt sich auch in physikalischen Eigenschaften des Systems nieder [Neu97]. So fällt im Bereich der CMC die Leitfähigkeit ab, die Trübung der Lösung nimmt zu und der Wert der Oberflächenspannung stabilisiert sich und fällt nicht weiter ab.

1.3.2. Monolayer und „bicontinuous“ Mikroemulsionen

Monolayer [Liv96, Lip91] bestehen aus einer Lage ausgerichteter Amphiphile und können sich in ternären Mischungen an einer langgezogenen Öl-Wasser-Grenzschicht bilden, wie sie z. B. bei Mischungen mit vergleichbaren Öl- und Wasseranteilen zu finden sind. Die dort angelagerten Amphiphile haben dabei wiederum ihre hydrophilen Köpfe und hydrophoben Schweife in Kontakt mit dem Wasser- respektive Ölbereich. Darüberhinaus können Monolayer auch bei Luft-Wasser-Übergängen gefunden werden. Ein Beispiel für ein Monolayer wird in Abb. 1.3(c) gezeigt. Praktische Anwendungen von Monolayern finden sich bei Pestiziden, Lotionen und Crèmes.

¹Entgegen der Suggestion durch den Fachbegriff handelt es sich jedoch nicht um einen diskreten Übergangspunkt, sondern vielmehr um einen Übergangsbereich. Stauffer und andere [Sta94] sprechen daher nicht von „kritischer“ sondern von „charakteristischer“ Mizellenkonzentration und definieren sie als die Konzentration der Amphiphile (pro Volumen), bei der die eine Hälfte aller Amphiphile einzeln vorliegt und die andere Hälfte geclustert ist (vgl. Abschnitt 3.1.3). Im Verlauf dieser Arbeit werden beide Begriffe synonym verwendet.

Monolayer finden sich oft an den Grenzflächen, wie sie z. B. bei den sogenannten „**bicontinuous**“ **Mikroemulsionen** [Sta93, Liv96] (*bicontinuous microemulsion*) auftreten. Diese Art von Mikroemulsionen tritt in ternären Mischungen bei vergleichbaren Öl- und Wasseranteilen sowie einer im Vergleich dazu geringen Amphiphilkonzentration auf. Dort kann sich ein komplexes Netzwerk von Öl- und Wasserbereichen mit Monolayern als Grenzflächen bilden. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 1.3(f) dargestellt.

1.3.3. Bilayer und Vesikel

Bilayer [Liv96, Lip91] bestehen aus zwei Lagen ausgerichteter Amphiphile, deren Schweife sich, wie in Abb. 1.3(d) dargestellt, direkt berühren. Bilayer können sich bei einer hinreichend hohen Konzentration, meist lipidartiger Amphiphile, in binären Mischungen z. B. mit Wasser bilden und stellen einen weit verbreiteten Fall einer biologischen Membran dar.

Eng verwandt mit einer Bilayer ist der **Vesikel** [Be96b, Be96a, Duq98, EgS99, Liv96] (*vesicle*). Er besteht aus einer in sich umgestülpten Bilayer, die, wenn sie genügend biegsam ist, dadurch versuchen kann, ihre Enden – bei denen die inneren hydrophoben Schweife Wasserkontakt haben können – effektiver gegen das Wasser abzuschirmen. Ein Beispiel für die Aggregatstruktur eines typischen Vesikels ist in Abb. 1.3(e) dargestellt. Neben die den Vesikel bildende Bilayer ist der eingeschlossene Wasserbereich im Inneren ein weiteres charakteristisches Merkmal. In Biologie und Medizin werden Vesikel zur Modellierung von Zellen und zur Untersuchung der Dynamik roter Blutkörperchen herangezogen. Ebenso können mit ihnen Filtermechanismen, z. B. biologischer Membranen, untersucht werden. Daher sind sie u. a. von großer praktischer Bedeutung für die Pharmaindustrie. Künstliche Vesikel können sowohl durch Mischung verschiedener Amphiphilarten, als auch durch zweiseifige Amphiphile mit einem großen Kopf erzeugt werden [Be96b].

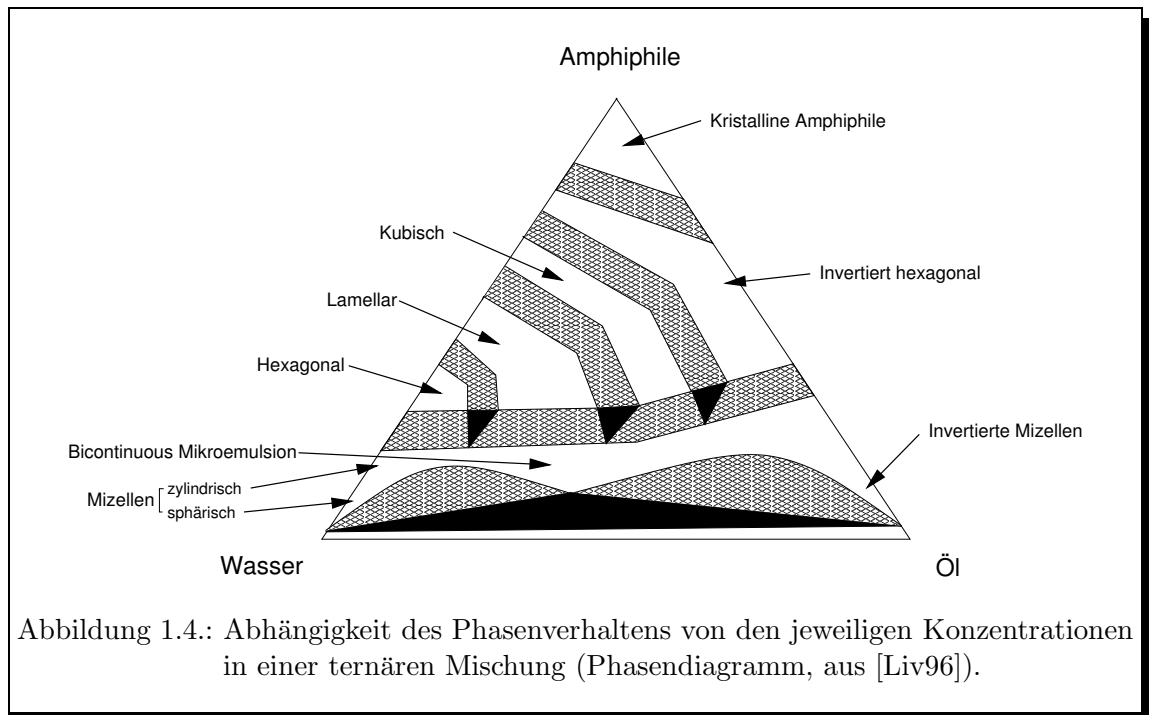
1.3.4. Weitere Aggregatstrukturen

Wenn die Amphiphilkonzentration in ternären Mischungen immer weiter gesteigert wird können sich **flüssig-kristalline Phasen** [Lar89, Liv96] mit einer langreichweitigeren periodischen Ordnung bilden, die auch bei Flüssigkristallen beobachtet werden konnten und so zu ihrem Namen kamen.

Beispiele hierfür sind lamellare, hexagonale und invertiert hexagonale sowie kubische Phasen. Die Ausbildung solcher Phasen, wie z. B. der lamellaren, ist jedoch auch bei binären Mischungen möglich.

Bei der **lamellaren Phase** in ternären Mischungen existieren abwechselnd Öl- und Wasser-Schichten, an deren Grenzflächen sich Amphiphile in der Form von Monolayern angeordnet haben. **Hexagonale und invertiert hexagonale Phasen** bestehen aus hexagonal angeordneten Öl- bzw. Wasser-Zylindern, an deren Grenzflächen zu Wasser bzw. Öl sich Amphiphile befinden. Bei der **kubischen Phase** sind von Amphiphilen eingeschlossene Öl-Kugeln auf einem dreidimensionalen BCC-Gitter (*body centered cubic*) angeordnet.

Einen Überblick der verschiedenen Phasen bei ternären Mischungen in Abhängigkeit von den jeweiligen Konzentrationen gibt Abb. 1.4 aus [Liv96]. Bereiche der Zwei-(Drei-)Phasen-Koexistenz sind dabei schraffiert (schwarz) dargestellt.



1.3.5. Mischungen zweier Amphiphilarten

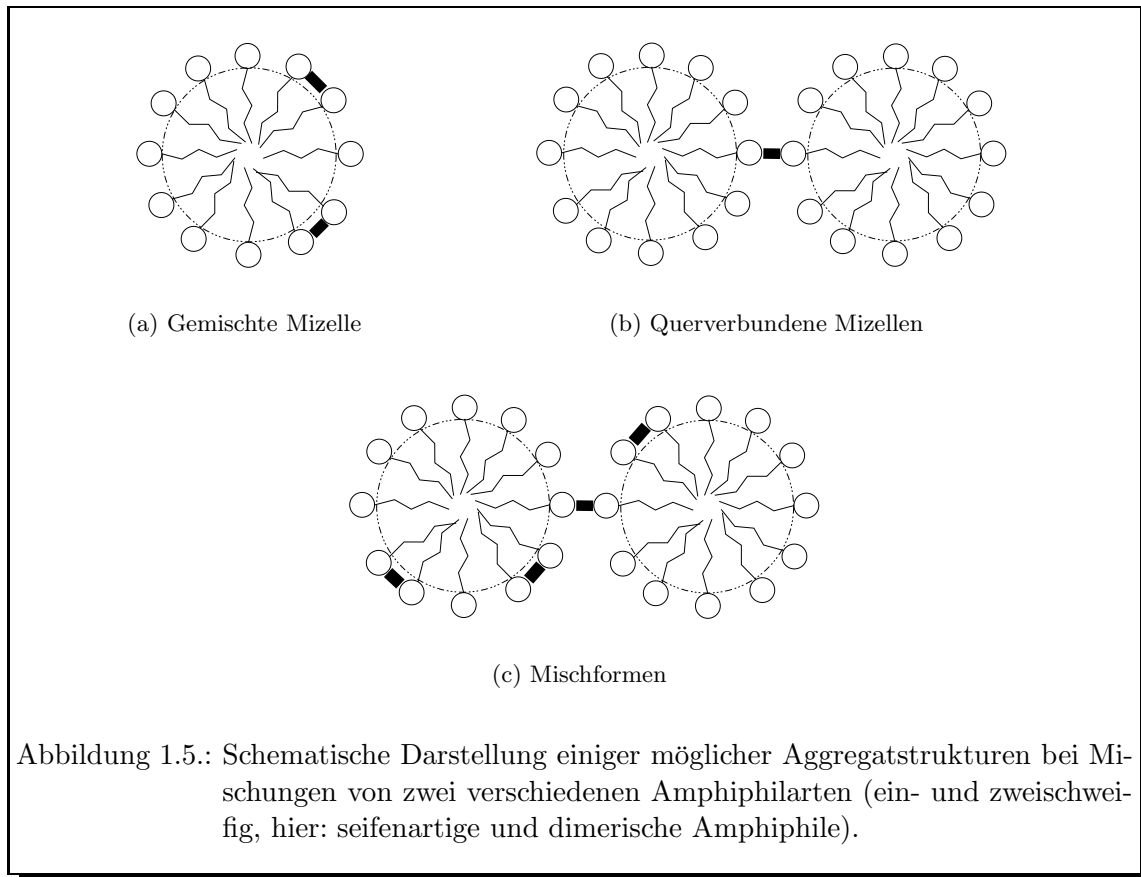
Neben binären und ternären Mischungen mit jeweils nur einer Amphiphilart, können auch mehrere verschiedene Amphiphilarten gleichzeitig in einer Lösung mit Wasser und/oder Öl gemischt werden.

Das einfachste Beispiel dafür sind **Mischungen zweier Amphiphilarten** [DiA98, Duq98], sowohl mit einschweifigen als auch mit zweischweifigen Amphiphilen. Bei diesen Mischungen ist unter anderem die Bildung zweier verschiedener Aggregatstrukturen sowie deren Mischformen möglich. Es handelt sich hierbei um gemischte und querverbundene Mizellen.

Beim Aufbau von **gemischten Mizellen** (*mixed micelles*) sind beide verschiedenen Amphiphilarten beteiligt. Eine schematische Darstellung für den Fall seifenartiger und dimerischer Amphiphile ist in Abb. 1.5(a) dargestellt. Solche Mizellen unter Beteiligung dimerischer Amphiphile wurden sehr intensiv von Raul Zana et al. [Zan97] experimentell auf ihre Eigenschaften hin untersucht und dabei ihre Existenz bestätigt.

Sehr viel interessanter sind jedoch **querverbundene Mizellen** (*cross-linked micelles*), bei denen nicht (nur) beide Arten beteiligter Amphiphile beim Aufbau *einer* Mizelle beteiligt sind wie bei den gemischten Mizellen, sondern eine der Amphiphilarten – eine zweischweifige – eine Querverbindung zwischen verschiedenen Mizellen herstellt, indem sich ihre beiden Schweife in *verschiedenen* Mizellen befinden. Auf diese Weise entsteht ein supermizellarer Verbund. Dabei sind Querverbindungen nicht nur auf zwei Mizellen beschränkt, sondern können auch regelrechte „Netzwerke“ aus einer Vielzahl an Mizellen bilden.

Im Jahr 1995 wurde, auf Grundlage indirekter experimenteller Untersuchungen von Mischungen mit einem geringen Anteil an dimerischen Amphiphilen, von Menger und Eliseev [MeE95] die Existenz solcher querverbundener Mizellen postuliert. Bei diesen Untersuchun-



gen wurden Änderungen der mizellaren Eigenschaften, u. a. der Größe, durch die Zugabe der dimerischen Amphiphile beobachtet. Auf dieser Grundlage sagen Menger und Eliseev diesen Mischungen mit ihren querverbundenen Aggregatstrukturen nützliche und praktische Anwendungen voraus. Eine schematische Darstellung querverbundener Mizellen ist in Abb. 1.5(b) angegeben.

Vergleichbare Experimente [Zan98] mit anderen Arten dimerischer Amphiphile lassen hingegen nicht den Schluß auf die Existenz querverbundener Mizellen zu. Daher besteht derzeit eine Kontroverse über die Existenz von querverbundenen Mizellen bei Mischungen mit dimerischen Amphiphilen, die diese Arbeit beizulegen versucht.

1.4. Weiterer Aufbau der Arbeit

Nachdem in dieser Einleitung ein allgemeiner Überblick über das Themengebiet erfolgte, wird in Kapitel 2 das ursprüngliche Larson-Modell als ein diskretes Modell zur Simulation von Amphiphilen eingeführt, wobei auch andere Modelle knapp angesprochen werden.

Ebenso wird dargelegt, wo sich die in den Simulationen dieser Diplomarbeit verwendete modifizierte Form des Larson-Modells von dem Original unterscheidet. Mit diesem modifizierten Larson-Modell werden dann die in Kapitel 3 beschriebenen Simulationen durchgeführt.

In den Anhängen werden einige ausgewählte und fundamentale Themengebiete, auf die im Hauptteil dieser Diplomarbeit nur kurz verwiesen wird, noch einmal ausführlich dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Themen **Clustercount-Algorithmen** und die **Erkennung von Querverbindungen**. In einem weiteren Anhang werden Erfahrungen geschildert, die bei der Durchführung der Simulationen und Auswertungen dieser Arbeit gemacht werden konnten.

2. Das Larson-Modell

2.1. Kurzer Überblick wichtiger Simulationsmethoden und Modelle

Für Computersimulationen von Amphiphilen kann – je nach dem jeweiligen Forschungsschwerpunkt – eine Vielzahl an Methoden und Modellen [Liv96, Sch98] verwendet werden. Sehr verbreitet sind folgende Methoden:

Monte-Carlo (MC) Bei der Monte-Carlo Methode [Sta88, New99, Kel95] handelt es sich um eine numerische Methode zur Lösung von Problemen aus dem Gebiet der statistischen Physik, bei der eine Mittelung über eine große Zahl von Konfigurationen und Zuständen durchgeführt wird. Dazu wird aus der Menge aller möglichen Konfigurationen ein Startzustand gewählt. Für die weitere Entwicklung des Systems werden Prozesse zum Übergang von einem Zustand in einen anderen mit zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten angesetzt – meist auf Grundlage einer Boltzmann-Verteilung.¹ Über tatsächliche mikroskopische Zustandsänderungen – im Sinne einer Konfigurationsänderung des Systems – in bezug auf die Übergangswahrscheinlichkeiten entscheiden Zufallszahlen [Knu81, Sta88, Sed90, Vat95]. Aufgrund dieser zentralen Rolle der Zufallszahlen wurde 1949 der Begriff „Monte-Carlo“ von Nicolas Metropolis geprägt. Unter anderem Namen (*statistical sampling*) war diese Methode jedoch schon seit dem letzten Jahrhundert bekannt, wo sie u. a. zur Abschätzung von Integralen und noch nicht für die Lösung physikalischer Probleme benutzt wurde.

Monte-Carlo Simulationen sind sehr nützlich zur Bestimmung der Gleichgewichtseigenschaften und Untersuchung des **qualitativen** Systemverhaltens sowie diesbezüglicher Voraussagen. Eine konkrete quantitative Aussage über einen Zusammenhang der Zeitskalen zwischen der Monte-Carlo Simulation – in Monte-Carlo Schritten (MCS) – und der Realität – in Sekunden – ist jedoch nicht möglich.

Molekulardynamik (MD) In der Molekulardynamik Methode [Liv96, Sch98] werden für die Teilchen im System auf numerischem Weg eine Vielzahl Newton'scher Bewegungsgleichungen gelöst. Dazu werden verschiedene Wechselwirkungspotentiale zwischen den Teilchen angesetzt, die in die Bewegungsgleichungen eingehen. Dies erfordert einen deutlich höheren Rechenbedarf als z. B. bei Monte-Carlo Methoden. So können sie typischerweise nur das Systemverhalten über wenige Nanosekunden (10-100ns) sowie in kleinen Systeme ($< 100 \text{ \AA}$) simulieren [Sch98]. Der große Vorteil der MD-Methode ist jedoch, daß es einen engen Zusammenhang zwischen den Simulations-Parametern

¹Die Boltzmann-Verteilung ist nur gültig im thermischen Gleichgewicht.

– vor allem auch der Zeit – und ihren real existierenden Pendants gibt. Sie sind daher sehr gut für **quantitative** Analysen geeignet.

Von der Vielzahl existierender Modellklassen [Sch98] werden sehr oft folgende verwendet:

Spin-lattice Modelle Verschiedene Teilchen werden durch einzelne (oder mehrere verbundene) Spins auf diskreten Plätzen eines Gitters repräsentiert. Diese Modelle basieren oft auf dem Ising-Modell mit seinen durch „Ising-Spins“ repräsentierten magnetischen Dipolen und können mit Monte-Carlo Methoden simuliert werden.

Off-lattice Modelle Die Positionen von Wasser und Öl-Teilchen sowie die der Amphiphile sind nicht an diskrete Gitterplätze gebunden, sondern können kontinuierliche Positionen im Raum einnehmen. Die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchen wird durch diverse zur Verfügung stehende Potentiale – wie z. B. abgeschnittene Lennard-Jones- und Yukawa-Potentiale² – realisiert. Diese Modelle können mit Molekulardynamik-Methoden simuliert werden.

In dieser Diplomarbeit erfolgte die Untersuchung und Simulation der Amphiphile mit Monte-Carlo Methoden in einem Spin-lattice Modell.³

Schon 1968 entwickelten Wheeler und Widom ein Spin-lattice Modell, das **Widom-Modell** [WhW68, Liv96], mit dem komplexe Systeme aus Amphiphilen modelliert und im Rahmen von Monte-Carlo Methoden simuliert werden konnten. In diesem Modell werden Wasser, Öl und Amphiphile durch *Verbindungen* zwischen zwei Spins mit den Werten $S_i = \pm 1$ (\uparrow , \downarrow) auf einem Gitter repräsentiert. Dabei kann beispielsweise für Wasser die Verbindung zwischen zwei Up-Spins ($\uparrow - \uparrow$), für Öl die Verbindung zweier Down-Spins ($\downarrow - \downarrow$) und für Amphiphile die Verbindung entgegengesetzter Spins ($\uparrow - \downarrow$ bzw. $\downarrow - \uparrow$) angesetzt werden.

Zwischen den nächsten Nachbar-Spins (*nearest neighbour*, nn) wird eine ferromagnetische Wechselwirkung angesetzt. Zusätzlich werden aber auch diagonal nächste Nachbarn (*next nearest neighbour*, nnn) und darüber hinausgehende Nachbarplätze ($nnnn$) bei der Wechselwirkung berücksichtigt. Die Ansetzung einer ferromagnetischen Wechselwirkung garantiert dabei eine energetische Bevorzugung zweier benachbarter gleichgerichteter Spins. In dem Grenzbereich zweier entgegengerichteter Spin-Gebiete befinden sich dann per definitionem genau die Amphiphile.

Ein großer Vorteil des Widom-Modells ist seine Einfachheit. Darüberhinaus ist es Ising-artig und kann mit Monte-Carlo Methoden untersucht werden. Zwar liefert das Modell eine lamellare sowie eine der Mikroemulsion entsprechende Phase, doch machen sich Gitter-Effekte massiv störend bemerkbar.

Während beim Widom-Modell die einzelnen Teilchen durch *Verbindungen* zwischen Spins repräsentiert werden, so besetzen im **3-Komponenten-Modell** [Liv96] die Teilchen stattdessen *Punkte* auf dem Gitter mit den Spins $S_i = 0, \pm 1$. Dem Umstand, daß Amphiphile

²Für die Realisierung einer elektrostatischen Kopf-Kopf-Abstoßung.

³Strenggenommen handelt es sich bei den folgenden Modellen für Simulationen von Amphiphilen um reine Gittermodelle, bei denen das hydrophile und hydrophobe Verhalten sehr gut durch die Verwendung von „Spins“ modelliert werden kann. Ein direkter Bezug zum Spin in der Quantenmechanik ist aber in der Regel nicht gegeben.

sich vor allem an der Wasser-Öl-Grenzschicht anlagern, wird durch die Hinzunahme einer 3-Körper-Wechselwirkung Rechnung getragen. In den Ergebnissen und den Schwächen entspricht dieses Modell weitgehend dem Widom-Modell.

Als letzten Vorläufer des noch zu besprechenden Larson-Modells sei das **Alexander-Modell** [Ale78, Liv96] genannt, ein gemischtes *Platz-Verbindungs*-Modell. In diesem Modell werden alle Plätze entweder mit Öl oder Wassermolekülen besetzt. Amphiphile sind auf einer Untermenge aller möglichen Verbindungen plaziert. Als Ergebnisse lieferte dieses Modell lamellare und ungeordnete Phasen. Die lamellare Phase war jedoch vom Gitterabstand abhängig, so daß sich wiederum ein störender Einfluß des Gitters in den Ergebnissen zeigte.

Festzuhalten ist, daß jedes dieser Modelle für einige Untersuchungen geeignet war, jedoch auch jeweils von Gittereffekten beeinflusst wurde und somit große Schwächen aufwies.

2.2. Das Larson-Modell

Anders als in der Realität, wo Amphiphile häufig in Form langkettiger Moleküle (vgl. Abb. 1.1) existieren, wurden sie in den drei gerade skizzierten Modellen jeweils nur durch einzelne Gitterpunkte, bzw. Verbindungen im Gitter, repräsentiert und somit stark vereinfacht. Aus dieser Vereinfachung resultieren u. a. die angesprochenen Schwächen dieser Modelle. Mitte der 80er Jahre stellten R. G. Larson und seine Mitarbeiter ein Modell [Lar85, Lar88, Lar89, Lar92] vor, in dem der komplexen Struktur eines Amphiphil-Moleküls besser entsprochen wurde. In diesem Modell, dem sogenannten **Larson-Modell**, werden Amphiphile nicht mehr nur durch einzelne Gitterpunkte oder -verbindungen angenähert, sondern durch eine *Serie verbundener/benachbarter Gitterpunkte* – auch Monomere genannt – repräsentiert.

Obwohl Larson-Modelle üblicherweise im Rahmen von Monte-Carlo Simulationen in einem Spin-Gitter verwendet werden, existieren auch Anwendungen [Sch98] von Abkömmlingen in off-lattice Systemen im Rahmen von molekulardynamischen Methoden. In diesem Fall werden Öl, Wasser und Amphiphil-Monomere durch Kugeln dargestellt. Ein ganzes Amphiphil wird dann durch eine Kette von Kugeln repräsentiert, die durch harmonische Federn verbunden sind. Für die Wechselwirkung zwischen allen Kugeln wird häufig ein abgeschnittenes Lennard-Jones Potential verwendet.

In dieser Arbeit beziehen sich Larson-Modelle immer auf Spin-Gitter im bereits beschriebenen Sinne.

2.2.1. Gittermodell

Beim Larson-Modell, wie bei allen Spin-lattice Modellen, erfolgen die Simulationen üblicherweise auf einem zwei- oder dreidimensionalen Gitter der Größe $N = L_x \times L_y \times L_z$ mit fest vorgegebenen Randbedingungen. In einem dreidimensionalen Gitter werden sehr oft in zwei Dimensionen helixartige⁴ Randbedingungen und in der dritten Dimension entweder periodische Randbedingungen oder öl/wasser-artige „Wände“ verwendet.

Die Gitterplätze selbst können von drei Molekülarten besetzt sein. Es sind dies Öl, Wasser und Amphiphile. Während Öl- und Wasser-Moleküle jeweils einen Gitterplatz mit den Spins

⁴Aus Gründen einer effizienten Programmierung (eindimensionale Abspeicherung des Gitters).

-1 , respektive $+1$, besetzen können, kann jeweils ein Amphiphil eine Kette benachbarter Gitterplätze besetzen. Dabei ist sowohl eine nächste (*nearest neighbour, nn*), wie auch eine diagonal nächste Nachbarschaft (*next nearest neighbour, nnn*) erlaubt.

Die ein Amphiphil bildende Kette im Gitter besteht aus zwei unterschiedlichen Bereichen, dem hydrophilen Kopf mit i und dem hydrophoben Schweif mit j Gitterplätzen, die jeweils aus mindestens einem Gitterplatz bestehen müssen. Zur systematischen Beschreibung einer Amphiphilart verwendet man daher die Symbolik $\mathcal{H}_i\mathcal{T}_j$ ($\mathcal{H}=\text{Head}$, Kopf; $\mathcal{T}=\text{Tail}$, Schweif). Die Länge eines Amphiphils beträgt damit $l = i + j$.

Die hydrophilen Amphiphilplätze des Kopfes sind wasserähnlich und haben den Spin $+1$, die hydrophoben Amphiphilplätze des Schweifs sind ölähnlich und haben den Spin -1 . Verschiedene Amphiphilketten dürfen nicht zerschnitten werden und nicht dieselben Gitterplätze besetzen.

Zwischen je zwei benachbarten besetzten Gitterplätzen existiert eine Wechselwirkung der Spins, die zu der Energie des Gesamtsystems beiträgt. Dies sind die Wechselwirkungen hydrophil/hydrophil E_{+1+1} , hydrophil/hydrophob E_{+1-1} und hydrophob/hydrophob E_{-1-1} , wobei die Wasserplätze als hydrophil und die Ölplätze als hydrophob angesehen werden.

Der effektive Hamiltonoperator ist dann [Liv96]

$$H = - \sum_{\langle ab \rangle} \sum_{\langle ij \rangle} E_{ab} P_a^i P_b^j .$$

Die erste Summe geht über die Molekülarten mit Spins $a, b = \pm 1$, die zweite über die Nachbarplätze, nächste und diagonal nächste Nachbarn (*nn* und *nnn*). Hierbei ist P_a^i eine Besetzungsvariable, die 1 ist, wenn sich ein Molekül des Typs a auf dem Gitterplatz i befindet. Mit den verschiedenen E_{ab} kann der einzige Wechselwirkungsparameter w des Systems wie folgt definiert werden:

$$w = \frac{2E_{+1-1} - E_{+1+1} - E_{-1-1}}{k_B T} .$$

Dieser Wechselwirkungsparameter entspricht dabei einer dimensionslosen inversen Temperatur.

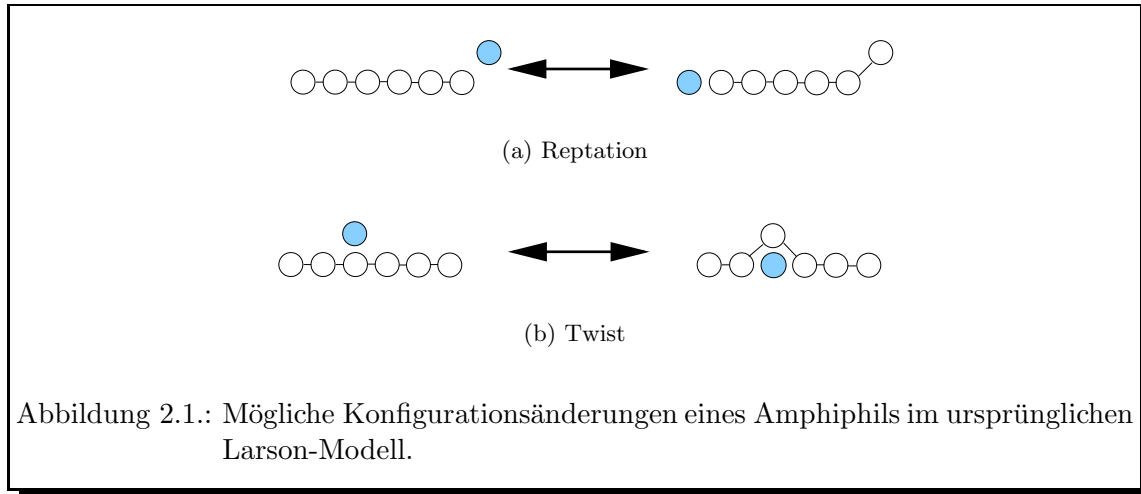
2.2.2. Konfigurationsänderungen des Systems

Im Larson-Modell kann sich das System durch drei erlaubte Konfigurationsänderungen entwickeln:

Paarweise Vertauschung von Öl- und Wassermolekülen Bei Simulationen von ternären Mischungen können zwei zufällig ausgewählte entfernte Gitterplätze mit Öl- oder Wassermolekülen ihren Inhalt tauschen.

Reptation Der Anfangs- oder Endplatz einer Amphiphilkette kann einen zufällig ausgewählten benachbarten Nicht-Amphiphilplatz besetzen und den Rest der Kette in einer reptilartigen Bewegung nachziehen. Der neu besetzte Platz tauscht seinen ursprünglichen Inhalt mit dem nun freiwerdenden Amphiphilplatz. Ein Beispiel für Reptation ist in Abb. 2.1(a) dargestellt.

Twist Ein zufällig ausgewählter Amphiphilplatz kann mit einem beliebigen Nachbarn seinen Inhalt tauschen – sei es ein Öl/Wasser- oder Amphiphilplatz. Es muß lediglich gewährleistet sein, daß keine Amphiphilketten aufgetrennt werden. Ein Beispiel für einen Twist ist in Abb. 2.1(b) dargestellt.



2.2.3. Metropolis Algorithmus

Die Entscheidung, welche der drei Konfigurationsänderungen des Systems wirklich stattfinden, wird entsprechend einem der meist genutzten Algorithmen der Monte-Carlo Methode – dem **Metropolis Algorithmus** [New99], benannt nach Nicolas Metropolis, der ihn 1953 mit seinen Mitarbeitern entwickelte und erstmals anwendete – getroffen.

Dazu wird das System zunächst zufällig oder nach selbst gewählten festen Vorgaben initialisiert. Dann wird pro Monte-Carlo Schritt genau eine dieser Konfigurationsänderungen versucht. Umgekehrt wird von Larson ein Monte-Carlo Schritt genau so definiert. Falls für die Energiedifferenz ΔE zwischen der neuen – noch hypothetischen – Konfiguration und der Ursprungsconfiguration $\Delta E < 0$ gilt, die Ursprungsconfiguration also energetisch ungünstiger ist, dann wird die Konfigurationsänderung des Systems angenommen. Falls jedoch $\Delta E > 0$ gilt, dann wird eine Übergangswahrscheinlichkeit p über einen Boltzmann-Faktor

$$p = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

definiert und mit ihr anhand einer Zufallszahl über die Annahme der Konfigurationsänderung entschieden.

2.3. Abwandlung des Larson-Modells

Für die hier vorgenommenen Simulationen wurde das ursprüngliche Larson-Modell abgewandelt. Diese Abwandlungen wurden zuerst unabhängig von Stauffer und Bernardes

vorgenommen [Liv96]. Durch diese Änderungen ergibt sich sowohl eine Vereinfachung, die u. a. eine effizientere Programmierung ermöglicht, wie auch eine Erweiterung des ursprünglichen Larson-Modells im Hinblick auf zusätzliche Modellierungen von Eigenschaften realer Systeme.

2.3.1. Unterschiede zum ursprünglichen Larson-Modell

Im folgenden werden die Unterschiede zwischen dem ursprünglichen und dem hier verwendeten abgewandelten Larson-Modell dargestellt (siehe auch Tab. 2.1).

Amphiphilstruktur

Im ursprünglichen Larson-Modell hatten Amphiphile die Struktur $\mathcal{H}_i\mathcal{T}_j$, wobei die Köpfe wasserartig mit Spin $S_i = +1$ und die Schweife ölartig mit Spin $S_i = -1$ waren. Damit waren im wesentlichen nur Simulationen seifenartiger Amphiphile mit einem Kopf und einem Schweif möglich.

Im abgewandelten Modell wird diese Struktur in einigen wesentlichen Aspekten erweitert. So sind nun nicht mehr nur Spins $S_i = \pm 1$ erlaubt, sondern generell $\mathcal{H}_i = 1, 2, \dots$ für Kopf-Monomere und $\mathcal{T}_j = -1, -2, \dots$ für Schweif-Monomere. Darüberhinaus werden neutrale Verbindungs-Monomere $\mathcal{N}_k = 0$ zwischen Kopf und Schweif-Monomeren eingeführt. Durch diese Erweiterungen bei den Spinwerten werden verschieden große Stärken der Amphiphilmonomere und somit verschieden starke Wechselwirkungen zwischen einzelnen Gitterplätzen realisiert. Schließlich wurde ein sogenannter Spacer \mathcal{S}_l , eine Teilkette innerhalb eines Amphiphils, die entweder hydrophil oder hydrophob, flexibel oder starr sein kann, eingeführt. Bei dimerischen Amphiphilen verbindet der Spacer meist die beiden Kopfeinheiten.

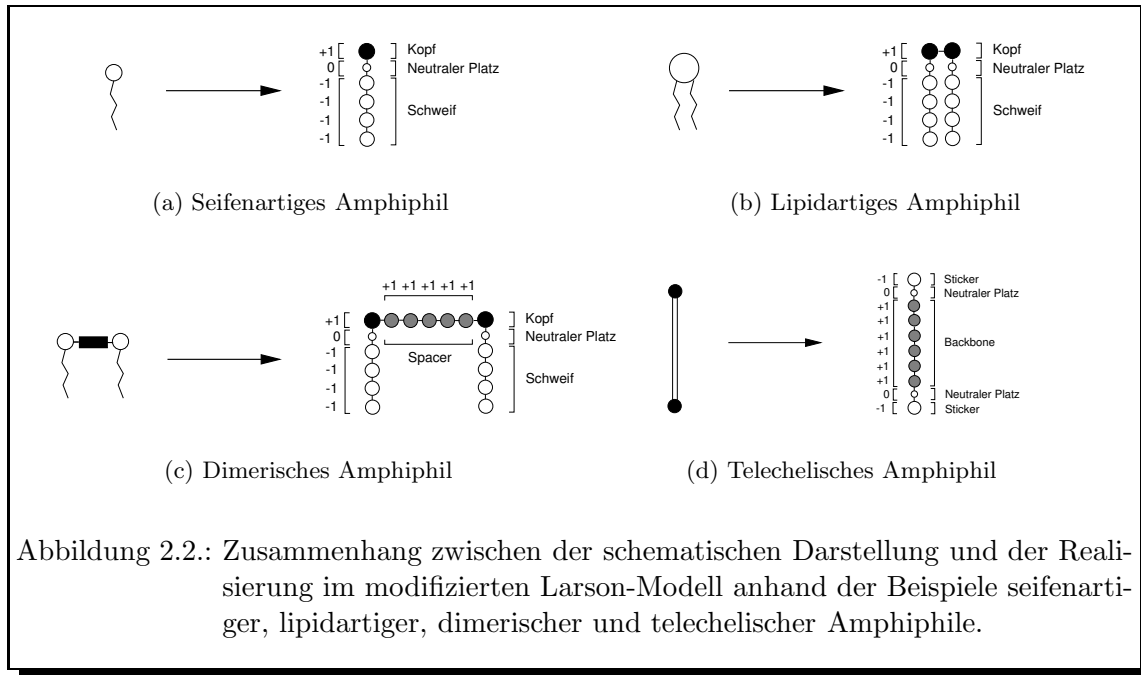
Mit diesen Erweiterungen können neue Klassen an Amphiphilen simuliert werden. Dies sind beispielsweise seifenartige Amphiphile, diesmal jedoch mit der Struktur $\mathcal{T}_i\mathcal{N}_j\mathcal{H}_k$ und der Länge $l_S = i + j + k$, darüber hinaus lipidartige Amphiphile mit der Struktur $\mathcal{T}_i\mathcal{N}_j\mathcal{H}_k\mathcal{N}_j\mathcal{T}_i$ und der Länge $l_L = 2(i + j) + k$, dimerische Amphiphile mit der Struktur $\mathcal{T}_i\mathcal{N}_j\mathcal{H}_k\mathcal{S}_l\mathcal{H}_k\mathcal{N}_j\mathcal{T}_i$ und der Länge $l_D = 2(i + j + k) + l$ sowie telechelische Amphiphile mit der Struktur $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_j\mathcal{H}_k\mathcal{N}_j\mathcal{T}_1$ und der Länge $l_T = 2j + k + 2$. In Abb. 2.2 ist für diese Amphiphilarten in beispielhafter Form der Zusammenhang zwischen ihrer schematischen Darstellung und der tatsächlichen Realisierung im modifizierten Larson-Modell dargestellt.

Wechselwirkung

Im Gegensatz zum ursprünglichen Larson-Modell, in dem eine Wechselwirkung sowohl zwischen nächsten, wie auch diagonal-nächsten Nachbarn stattfand, wird hier nur eine Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt.

Diese Vereinfachung führt zum Hamiltonoperator des Ising-Modells [New99], der gegeben ist durch

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j .$$



Die Summe geht über alle nächsten Nachbar-Plätze. Für die eine Wechselwirkungsstärke beschreibende Kopplungskonstante J gilt $J > 0$. Damit wird dem Verhalten Rechnung getragen, daß gleichgerichtete Spins bevorzugte Nachbarn sind, während entgegengerichtete Spins energetisch ungünstig sind. Dieses Verhalten entspricht genau der ferromagnetischen Wechselwirkung in Ising-Magneten. Mit der Assoziation $S_i > 0$ bzw. \uparrow als hydrophil oder wasserartig sowie $S_i < 0$ bzw. \downarrow als hydrophob oder ölarzig ergibt sich genau das gewünschte Verhalten. Dabei entspricht der Betrag von S_i der hydrophilen bzw. hydrophoben Stärke des entsprechenden Monomers. In diesem Sinne modelliert $S_i = 0$ dann einen bzgl. H neutralen Platz.

Die Temperatur T wird dabei jeweils in Einheiten von J/k_B gemessen.

Zusätzlich zu der mit diesem Hamiltonoperator beschriebenen Wechselwirkung können weitere Wechselwirkungen in das Modell eingefügt werden. Beispiele hierfür sind ein weiterer Term für die Realisierung einer Kopf-Kopf-Abstoßung (*head-head repulsion*) für ionische Amphiphile oder auch einer Biege-Energie (*bending energy*) die zusätzliche „Energie-Kosten“ für die Ausbildung eines rechten Winkels in einem Amphiphil im Gitter modellieren würde. Stauffer und Jan [Liv96] zeigten, daß die Einbeziehung einer Kopf-Kopf-Abstoßung die Bildung von Mizellen begünstigt und die Bildung großer Cluster behindert.

In den hier durchgeführten Simulationen wird weder Kopf-Kopf-Abstoßung noch Biege-Energie berücksichtigt.

Konfigurationsänderungen des Systems

Im abgewandelten Larson-Modell wurden auch die möglichen Konfigurationsänderungen [Liv96] des Systems modifiziert.

Dabei handelt es sich nun um:

Glauber-Kinetik oder Kawasaki-Kinetik In ternären Mischungen können Öl- und Wassermoleküle ihre Konfiguration entweder nach der Glauber-Kinetik oder der Kawasaki-Kinetik ändern.

Bei der Glauber-Kinetik kann an jedem Öl- oder Wasserplatz der Spin umflippen – aus Öl wird Wasser und umgekehrt. Da kein chemisches Potential die Konzentrationen kontrolliert, entwickelt sich das System bis sich eine Koexistenz bei der Simulationstemperatur einstellt. Bei der Kawasaki-Kinetik können ausschließlich zwei direkt **benachbarte** Öl/Wasser-Plätze (*nearest neighbours*) ihren Inhalt tauschen. Dabei ist die Glauber-Kinetik deutlich weniger rechenintensiv als die Kawasaki-Kinetik.

Reptation Der Anfangs- oder Endplatz einer Amphiphilkettenkette kann einen zufällig ausgewählten benachbarten Nicht-Amphiphilplatz besetzen und den Rest der Kette in einer reptilartigen Bewegung nachziehen. Der neu besetzte Platz tauscht seinen ursprünglichen Inhalt mit dem nun freiwerdenden Amphiphilplatz. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 2.3(a) abgebildet.

Kink-Jump Falls ein Amphiphil einen rechtwinkligen „Knick“ (*kink*) aufweist, dann kann das Eck-Monomer auf den diagonal liegenden Nicht-Amphiphilplatz springen. Der Inhalt dieses Platzes wandert dann auf den ursprünglichen Eck-Platz des Amphiphils. Der Kink-Jump ist schematisch in Abb. 2.3(b) dargestellt.

Buckling/Unbuckling Beim Buckling können zwei benachbarte, im Inneren des Amphiphils liegende Plätze, zusammen auf zwei benachbarte Nicht-Amphiphilplätze springen und ihre linken und rechten Teilketten reptationsartig nachziehen. Die Inhalte der Nicht-Amphiphilplätze wandern auf die durch das Nachziehen nun freiwerdenden beiden End-Plätze des Amphiphils. Im Amphiphil bildet sich dann eine Art Auskerbung (*buckle*). Beim Unbuckling vollzieht sich genau der umgekehrte Prozeß. Wenn das Amphiphil (mindestens) eine Auskerbung hat, dann können beide Enden auf einen Nicht-Amphiphilplatz wandern und so eine der Auskerbungen „glattziehen“. Die Inhalte werden entsprechend ausgetauscht. Beide Konfigurationsänderungen sind in Abb.2.3(c) dargestellt.

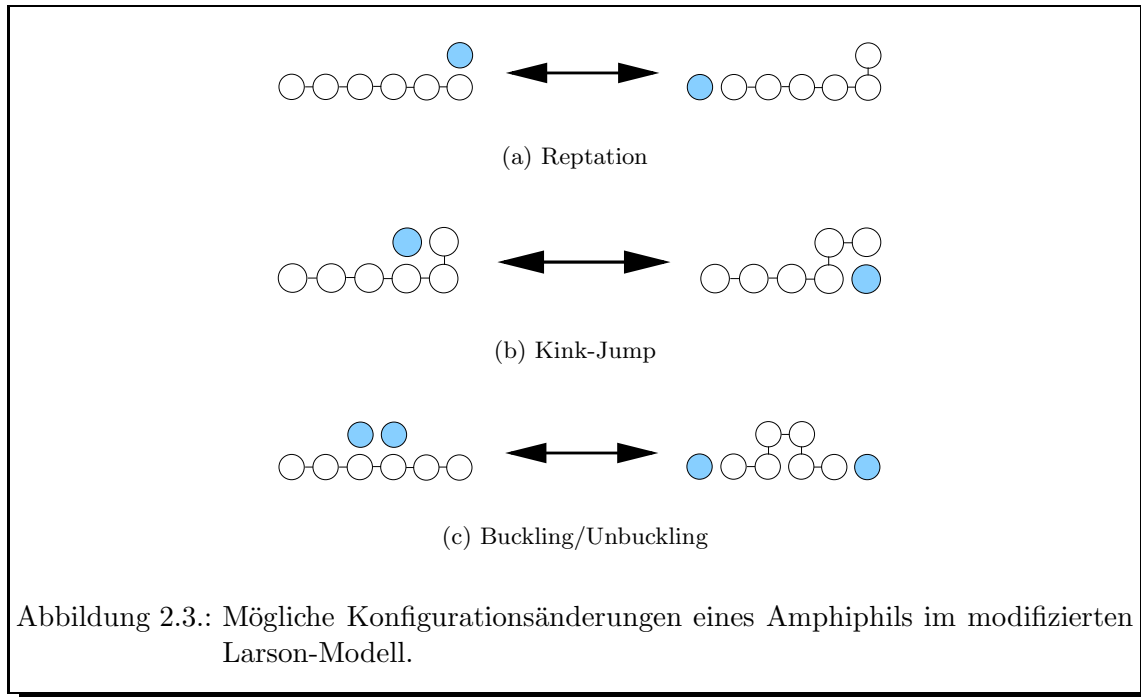
Die Hinzunahme von Kink-Jump und Buckling/Unbuckling zur Reptation verhindert, daß das System in metastabilen Zuständen „gefangen“ wird, aus denen es allein mit Reptation nicht mehr herauskommen könnte.

Entwicklung des Systems

Das System entwickelt sich wieder nach dem schon beschriebenen Metropolis Algorithmus, wobei die Akzeptierwahrscheinlichkeit bei einer Energieänderung ΔE nun durch

$$p = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}$$

gegeben ist. Im Gegensatz zum Metropolis Algorithmus des ursprünglichen Larson-Modells wird diesmal jedoch für **jeden** Wert ΔE mittels p über die Annahme einer Konfigurationsänderung entschieden.



Ein Monte-Carlo Schritt umfaßt eine versuchte Aktualisierung aller Öl/Wasser-Plätze sowie für alle Amphiphile jeweils einen Versuch aller vier möglichen Konfigurationsänderungen.

2.3.2. Programmtechnische Realisierung

Das abgewandelte Larson-Modell kann wie folgt programmtechnisch realisiert werden. Dabei wird der grobe Programmverlauf für die Simulation ternärer Mischungen mit Öl und Wasser gezeigt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen fanden dagegen alle in wäßriger Lösung statt. Dementsprechend fehlte Schritt 2.

1. **Initiale Verteilung** der Amphiphile und des Öl/Wassers auf dem Gitter. Diese Verteilung kann zufällig, gleichmäßig oder gesteuert werden. In den im folgenden besprochenen Simulationen war die Verteilung jeweils zufällig.
2. **Aktualisierung aller Öl/Wasser-Plätze**. Die jeweiligen Spins werden umgeklappt, wenn eine Zufallszahl kleiner der Akzeptierwahrscheinlichkeit zur doppelten Wechselwirkungsenergie zu den nächsten Nachbarn ist (Glauber-Kinetik).
3. **Aktualisierung aller Amphiphile**. Für alle Amphiphile werden jeweils alle vier möglichen Konfigurationsänderungen versucht. Anhand einer Zufallszahl und einer Annahmewahrscheinlichkeit zur möglichen Energieänderung wird über die Akzeptanz einer Konfigurationsänderung entschieden.
4. **Messung und Analyse** der aktuellen System-Konfiguration (z. B. Magnetisierung, Energie, Cluster, Amphiphilverteilung, Querverbindungen).
5. **Weiter im nächsten Monte-Carlo-Schritt** bei 2.

Ursprüngliches Larson-Modell	Modifiziertes Larson-Modell
$H = - \sum_{\langle ab \rangle} \sum_{\langle ij \rangle} E_{ab} P_a^i P_b^j$	$H = -J \sum_{\langle ij \rangle}^{nn} S_i S_j$
–	Es ist zusätzlich eine Hinzunahme von Kopf-Kopf-Abstoßung (<i>head-head repulsion</i>) und/oder Biege-Energie (<i>bending energy</i>) möglich.
Es existiert eine Wechselwirkung mit den nächsten und diagonal nächsten Nachbarn (<i>nn</i> und <i>nnn</i>).	Es existiert nur eine Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn (<i>nn</i>).
Die Amphiphilplätze entsprechen in der Besetzung den Öl/Wasser-Plätzen (± 1).	Die Amphiphilplätze können die Besetzung $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ haben. Damit wird auch die Stärke der Amphiphile berücksichtigt.
Es ist nur die Struktur $\mathcal{H}_i \mathcal{T}_j$ seifenartiger Amphiphile möglich.	Es ist eine Vielzahl an Strukturen - von $\mathcal{H}_i \mathcal{N}_p \mathcal{T}_j$ seifenartiger bis $\mathcal{T}_i \mathcal{N}_j \mathcal{H}_k \mathcal{S}_l \mathcal{H}_k \mathcal{N}_j \mathcal{T}_i$ dimerischer Amphiphile – möglich.
Ein MCS entspricht einer versuchten Konfigurationsänderung des Systems.	Ein MCS entspricht einer versuchten Konfigurationsänderung aller Öl/Wasser-Plätze und aller vier möglicher Konfigurationsänderungen bei den Amphiphilen.
Als mögliche Konfigurationsänderungen des Systems gibt es einen entfernten paarweisen Öl/Wasser-Austausch, Reptation und Twist.	Als mögliche Konfigurationsänderungen des Systems gibt es Glauber- oder Kawasaki-Kinetik, Reptation, Kink-Jump und Buckling/Unbuckling.
$p = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$	$p = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}$
Tabelle 2.1.: Einige Unterschiede zwischen dem ursprünglichen und dem abgewandelten Larson-Modell.	

Für die vier möglichen Konfigurationsänderungen der Amphiphile wird nun die Grundidee der programmtechnischen Realisierung kurz dargestellt. Monomere sind dabei jeweils als Teile eines Amphiphils zu verstehen und nicht als Öl oder Wasser.

Reptation

1. Anhand einer Zufallszahl wird entschieden, ob der Anfang oder das Ende des Amphiphils für eine Reptation ausgewählt wird.
2. Mit einer weiteren Zufallszahl wird nun ein nächster Nachbarplatz **newpos** des gerade ausgewählten Anfangs- bzw. End-Platzes unter Berücksichtigung der Randbedingungen bestimmt.
3. Nur dann, wenn der nächste Nachbarplatz **newpos** noch von keinem Amphiphil besetzt ist, mache folgendes.⁵
 - a) Berechne für das um den potentiell neuen Platz **newpos** „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie **ingo** als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren im Amphiphil gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - b) Lasse nun das Amphiphil „virtuell“ auf **newpos** wandern, wobei dessen Inhalt den freiwerdenden Amphiphilplatz am anderen Amphiphilende besetzt.
 - c) Berechne wieder für das „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie **ingn** als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren im Amphiphil gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - d) Berechne die Akzeptierwahrscheinlichkeit p anhand der Energiedifferenz von **ingo** und **ingn** und entscheide mit einer Zufallszahl über die Annahme der Konfigurationsänderung.
 - e) Wenn die Zufallszahl kleiner als die Akzeptierwahrscheinlichkeit ist, dann wird die Konfigurationsänderung angenommen und das Amphiphil, wie auch der beteiligte Nicht-Amphiphilplatz, nehmen die schon „virtuell“ angenommenen Gitterplätze ein.
 - f) Ist die Zufallszahl größer, dann verbleiben Amphiphil und Nicht-Amphiphilplatz an ihren ursprünglichen Positionen.

Kink-Jump

1. Wähle mit **jb** eine zufällige Position **innerhalb** eines Amphiphils aus, das den Kink-Jump machen soll.
2. Überprüfe, ob das Amphiphil an den Stellen **jp-1, jp, jp+1** überhaupt einen 'Kink' hat, oder ob nicht alle drei Plätze auf einer Gerade liegen und kein Kink-Jump bzgl. **jp** gemacht werden kann.
3. Wenn bei **jb** ein Kink vorliegt, dann bestimme den durch den Kink festgelegten Platz **newpos**, zu dem der Kink-Jump stattfinden soll.
4. Falls **newpos** nicht mit den Randbedingungen verträglich ist, dann beginne wieder bei Schritt 1.

⁵Ansonsten wird dieser Konfigurationsänderungsversuch abgebrochen.

5. Nur dann, wenn **newpos** noch von keinem Amphiphil besetzt ist, mache folgendes.⁶
 - a) Berechne für das um den potentiell neuen Platz **newpos** „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie **ingo** als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - b) Lasse nun den Kink des Amphiphils „virtuell“ auf **newpos** springen, wobei dessen Inhalt den durch den Sprung freiwerdenden Amphiphilplatz besetzt.
 - c) Berechne wieder für das „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie **ingn** als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren im Amphiphil gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - d) Berechne die Akzeptierwahrscheinlichkeit p anhand der Energiedifferenz von **ingo** und **ingn** und entscheide mit einer Zufallszahl über die Annahme der Konfigurationsänderung.
 - e) Wenn die Zufallszahl kleiner als die Akzeptierwahrscheinlichkeit ist, dann wird die Konfigurationsänderung angenommen und das Amphiphil, wie auch der beteiligte Nicht-Amphiphilplatz, nehmen die schon „virtuell“ angenommenen Gitterplätze ein.
 - f) Ist die Zufallszahl größer, dann verbleiben Amphiphil und Nicht-Amphiphilplatz an ihren ursprünglichen Positionen.

Buckling

1. Wähle mit **oldpos1** und **oldpos2** zwei zufällige benachbarte Positionen **innerhalb** eines Amphiphils aus, die „buckeln“ sollen.
2. Bestimme zufällig einen potentiellen neuen Platz **newpos1** als nächsten Nachbarn von **oldpos1**. Durch die gleiche „Nachbarschaftsrichtung“ ist dann auch **newpos2** zu **oldpos2** festgelegt.
3. Falls **newpos1** oder **newpos2** nicht mit den Randbedingungen verträglich sind, dann beginne wieder bei Schritt 1.
4. Nur dann, wenn **newpos1** und **newpos2** noch von keinem Amphiphil besetzt sind, mache folgendes.⁷
 - a) Berechne für das um die potentiell neuen Plätze **newpos1** und **newpos2** „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie **ingo** als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - b) Lasse nun das Amphiphil ausgehend von **oldpos1** und **oldpos2** „virtuell“ auf **newpos1** und **newpos2** springen und die beiden Amphiphil-Teilketten „nachziehen“. Die ursprünglichen Inhalte von **newpos1** und **newpos2** wandern an die freiwerdenden Plätze an den Enden des Amphiphils.

⁶Ansonsten wird dieser Konfigurationsänderungsversuch abgebrochen.

⁷Ansonsten wird dieser Konfigurationsänderungsversuch abgebrochen.

- c) Berechne wieder für das „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie ingn als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren gehen dabei jeweils nur einmal ein.
- d) Berechne die Akzeptierwahrscheinlichkeit p anhand der Energiedifferenz von ingo und ingn und entscheide mit einer Zufallszahl über die Annahme der Konfigurationsänderung.
- e) Wenn die Zufallszahl kleiner als die Akzeptierwahrscheinlichkeit ist, dann wird die Konfigurationsänderung angenommen und das Amphiphil, wie auch die beteiligten Nicht-Amphiphilplätze, nehmen die schon „virtuell“ angenommenen Gitterplätze ein.
- f) Ist die Zufallszahl größer, dann verbleiben Amphiphil und Nicht-Amphiphilplätze auf ihren ursprünglichen Positionen.

Unbuckling

1. Bestimme unter Berücksichtigung der Randbedingungen an beiden Amphiphilenden zufällig zwei nächste Nachbarplätze newpos1 und newpos2 .
2. Wenn newpos1 und newpos2 keine Amphiphilplätze sowie nicht identisch sind, durchwandere das Amphiphil auf der Suche nach „Buckles“ und merke alle gefundenen. Wenn kein „Buckle“ gefunden werden konnte oder die gestellten Anforderungen an newpos1 und newpos2 nicht erfüllt sind, dann wird dieser Konfigurationsänderungsversuch abgebrochen.
3. Aus den gefundenen „Buckles“ wird mit einer Zufallszahl ein Buckle ausgewählt, der „glattgezogen“ werden soll.
 - a) Berechne für das um die potentiell neuen Plätze newpos1 und newpos2 „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie ingo als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - b) Lasse nun das Amphiphil ausgehend vom gefundenen „Buckle“ „virtuell“ auf newpos1 und newpos2 glattziehen. Die ursprünglichen Inhalte von newpos1 und newpos2 wandern an die freiwerdenden Amphiphilplätze des ursprünglichen „Buckles“.
 - c) Berechne wieder für das „erweiterte Amphiphil“ die Gesamtenergie ingn als Summe über die Wechselwirkungen der Spinwerte eines jeden Amphiphil-Monomers mit seinen nächsten Nachbarn. Wechselwirkungen zu nächsten Nachbar-Monomeren gehen dabei jeweils nur einmal ein.
 - d) Berechne die Akzeptierwahrscheinlichkeit p anhand der Energiedifferenz von ingo und ingn und entscheide mit einer Zufallszahl über die Annahme der Konfigurationsänderung.

- e) Wenn die Zufallszahl kleiner als die Akzeptierwahrscheinlichkeit ist, dann wird die Konfigurationsänderung angenommen und das Amphiphil, wie auch die beteiligten Nicht-Amphiphilplätze, nehmen die schon „virtuell“ angenommenen Gitterplätze ein.
- f) Ist die Zufallszahl größer, dann verbleiben Amphiphil und Nicht-Amphiphilplätze auf ihren ursprünglichen Positionen.

3. Simulationen und Ergebnisse

3.1. Generelle Informationen zu den Simulationen und der Auswertung

3.1.1. Angaben zu den Simulationen

Die im folgenden besprochenen Simulationen werden – soweit nicht anders angegeben – in einem kubischen Gitter der Größe $L_x \times L_y \times L_z = 100 \times 100 \times 100$ durchgeführt, welches helixartige Randbedingungen in zwei Dimensionen und wasserartige Wände in der dritten Dimension aufweist. Es werden ausschließlich Simulationen von Amphiphilen in wäßriger Lösung durchgeführt.

Zu Beginn der Simulationen werden zunächst alle Gitterplätze mit Wasser (Spin $+1$) initialisiert, dann werden die Amphiphile entsprechend ihrer Konzentration zufällig im Gitter jeweils durch einen selbst- und andere Amphiphile vermeidenden Random-Walk mit zufälligem Anfangspunkt unter Berücksichtigung der Randbedingungen verteilt und ersetzen an den Stellen ihrer Monomere die Wasserplätze. Dadurch ist sichergestellt, daß sich Amphiphile nicht kreuzen (*self-avoidance, volume exclusion rule*).

Konzentrationen – sowohl die Gesamtkonzentration *conc*, wie auch die der einzelnen beteiligten Molekülarten – beziehen sich immer auf den Volumenanteil (*volume fraction*). Ebenso beziehen sich prozentuale Angaben zum Mischungsverhältnis auf den Volumenanteil. So bedeutet ein Mischungsverhältnis Seife/Gemini von 90/10 bei *conc* = 0.03 beispielsweise, daß insgesamt ein Volumen von drei Prozent des Gitters mit Amphiphil-Monomeren beider Amphiphilarten besetzt ist, wobei 90 Prozent dieses Gesamtvolumens auf Monomere seifenartiger und zehn Prozent auf Monomere dimerischer Amphiphile entfallen. Entsprechend der Länge eines jeweiligen Amphiphils entfallen auf diese Teilvolumen dann eine mehr oder weniger große Anzahl an Amphiphilen.

Soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, besitzen bei den Amphiphilen Kopf- und Spacer-Monomere (\mathcal{H}_i bzw. \mathcal{S}_j) im folgenden immer eine Stärke von $+1$, sind also hydrophil, neutrale Monomere (\mathcal{N}_k) eine Stärke von ± 0 und Schweif-Monomere (\mathcal{T}_l) eine Stärke von -1 , sind also hydrophob. Die Spacer sind in allen Simulationen flexibel.

Für jedes Amphiphil werden pro MCS alle vier möglichen Konfigurationsänderungen (vgl. Abb. 2.3) – Reptation, Kink-Jump, Buckling und Unbuckling – versucht. Bei Simulationen mit zwei Amphiphilarten werden dabei zuerst alle vier Konfigurationsänderungen für die eine Amphiphilart versucht und danach erst für die zweite. Die Entscheidung zur Annahme einer Konfigurationsänderung fällt im Rahmen eines Metropolis-Algorithmus mit der Übergangswahrscheinlichkeit

$$p = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}.$$

3.1.2. Gemittelte Aggregationszahlen

Wichtige Informationen über das Systemverhalten erhält man durch die Betrachtung der *gemittelten Aggregationszahlen* χ_s (*mean aggregation number*) aus Glg. 3.1. Andere Namen hierfür sind *gemittelte Clustergrößen* (*mean cluster sizes*) und *Gewichtsmittel der Clustergrößen-Verteilung* (*weightaverage of the clustersize-distribution*). Diese Gleichung ist aus der Perkolationstheorie [StA94] entliehen und stellt dort eine wichtige Analyse-methode von Clusterverteilungen dar. Insbesondere interessieren dort perkolierende Cluster. Das sind Cluster, die unendlich groß sind bzw. in einem endlichen Gittermodell zwei gegenüberliegende Seiten verbinden. Dabei können Cluster wie folgt definiert werden: Zwei besetzte Plätze (*site-percolation*), Verbindungen (*bond-percolation*) oder bei uns Amphiphil(-Monomer)e gehören zu demselben Cluster, wenn sie auf dem Simulationsgitter nächste Nachbarn sind.

$$\chi_s = \frac{\sum_{s=1}^{s_{max}} s^2 n(s)}{\sum_{s=1}^{s_{max}} s n(s)} \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung beschreibt s die Clustergröße und $n(s)$ die mit einem modifizierten Hoshen-Kopelman Algorithmus (vgl. Anhang A) bestimmte Häufigkeitsverteilung der Cluster mit einer Größe von s Monomeren. Bei Simulationen mit nur einer Amphiphilart kann statt einer in Monomeren gezählten auch eine in Amphiphilen gezählte Clustergröße verwendet werden. Demgegenüber ist dies bei Mischungen mit mehreren Amphiphilarten *nicht* mehr möglich und es muß dann ausschließlich die in Monomeren gezählte Clustergröße verwendet werden. s_{max} ist in dem gerade beschriebenen Sinn die maximale Clustergröße.

Um den dominierenden Einfluß des perkolierenden (unendlichen) Clusters zu beschränken, wird dieser in der Perkolationstheorie im Zähler der Gleichung üblicherweise nicht berücksichtigt. Die Summe im Zähler geht dann nur bis $s_{max} - 1$. Da in den hier durchgeführten Simulationen jedoch keine (unendlichen) perkolierenden Cluster vorkommen, wird auch das größte Cluster berücksichtigt.

χ_s beschreibt allgemein eine Summe über alle Clustergrößen s mit ihren Wahrscheinlichkeiten – daß ein Cluster zu dem ein willkürlich gewählten Platz gehört, genau s Amphiphile enthält – und damit eine spezielle gemittelte Clustergröße.

Es gibt auch andere Mittelungen, z. B. wird bei

$$\mathcal{M} = \frac{\sum_{s=1}^{s_{max}} s n(s)}{\sum_{s=1}^{s_{max}} n(s)}$$

die Gesamtzahl aller Amphiphile durch die Gesamtzahl der gefundenen Cluster geteilt. Somit beschreibt \mathcal{M} , wieviele Monomere bzw. Amphiphile sich durchschnittlich in einem

Cluster befinden. Der Unterschied zwischen χ_s und \mathcal{M} ist jedoch, daß bei χ_s das Hauptaugenmerk auf einzelne Amphiphil(plätz)e und bei \mathcal{M} auf einzelne Cluster gelegt wird – entsprechend werden die einen oder anderen mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus dem Gitter gewählt (vgl. insbesondere [StA94]).

Anhand von Glg. 3.1 wird in den entsprechenden durchgeführten Simulationen deren zeitliches Verhalten untersucht. Damit lassen sich z. B. Aussagen über das Gleichgewichtsverhalten treffen. Im Falle des Gleichgewichts wird der Graph beispielsweise stationär – eine weitere Aktivität in der Clusterbildung findet dann nicht mehr statt. Aber auch der eigentliche Verlauf des Graphen kann Rückschlüsse über das Systemverhalten liefern. Darüberhinaus können Werte stationären Verhaltens zwischen Simulationen zu verschiedenen Parametersätzen verglichen werden.

3.1.3. Kritische Mizellenkonzentration

Zur Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) wurden für verschiedene Konzentrationen – bei nur einer Amphiphilart ist dies sofort die Amphiphilkonzentration, bei zwei Amphiphilarten ist dies die Gesamtkonzentration beider Arten – für jeweils drei verschiedene Startwerte (*seeds*) des Zufallszahlengenerators¹ Simulationen bis 600000 MCS durchgeführt, wobei alle 100000 MCS ein Momentbild des System gemacht wurde.

Da die zu bestimmenden Konzentrationen sehr gering sind, wurde – anders als bei den anderen Simulationen – zur Bestimmung der CMC ein größeres Gitter mit den Dimensionen $L_x \times L_y \times L_z = 150 \times 150 \times 150$ verwendet.² Dadurch war sichergestellt, daß der CMC einer hinreichend hohen Anzahl von Amphiphilen entsprach – und nicht nur ein bis zwei, denn dies hätte keine verlässlichen Ergebnisse geliefert.

Während der Momentbilder wurde das Clusterverhalten mit Hilfe eines Hoshen-Kopelman Algorithmus (vgl. Anhang A) untersucht und der prozentuale Anteil einzelner und geclusterteter Amphiphile bestimmt. Dabei wurde schließlich über die Ergebnisse der letzten drei Momentbilder und die Simulationen zu allen drei Startwerten – getrennt nach individuellem und geclustertem Anteil – gemittelt und der Fehler als Standardabweichung vom Mittelwert bestimmt. Für jede Konzentration standen also insgesamt neun Werte zur Mittelung bereit. Die ermittelten Werte wurden dann mit ihren Fehlern in Abhängigkeit von der Konzentration, zu der sie bestimmt wurden, graphisch aufgetragen. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 3.1(a) für den Fall seifenartiger Amphiphile der Länge 6 bei $T = 2.2$.

Die kritische Mizellenkonzentration wurde entsprechend [Sta94] als der Bereich definiert, in dem die prozentualen Anteile von einzelnen und geclusterten Amphiphilen vergleichbar werden, wenn also beide Anteile bei 50 Prozent liegen. Dieser Wert wurde graphisch aus den Abbildungen ermittelt, wobei zusätzlich eine Fehlerabschätzung anhand der gegebenen Fehlerbalken durchgeführt wurde. Dazu war an die den Schnittpunkt bei 50 Prozent angrenzenden Fehlerbalken die Forderung zu stellen, daß sie die 50 Prozent-Marke nicht schneiden.

¹Es wurde der IBM-Zufallszahlengenerator aus [Sta88] mit zwei Multiplikatoren, 16807 und 65537, verwendet.

²Diese Gittergröße stellte den besten Kompromiß zwischen Hauptspeichergröße, Laufzeit und Zahl simulierter Amphiphile dar.

3.1.4. Analyse von Querverbindungen

Um auf *direktem* Weg mögliche Querverbindungen zwischen Mizellen oder anderen Aggregaten (vgl. Abb. 1.5) automatisiert erkennen und quantitativ erfassen zu können, wurde ein Programm – basierend auf dem in Anhang B beschriebenen selbstentwickelten Algorithmus – verwendet. Dieses Programm liefert zur weiteren Auswertung folgende Informationen zurück:

Generelles Auftreten von Querverbindungen Es wird die Information ausgegeben, welches zweischweifige Amphiphil bei welchem MCS als Querverbindung fungiert. Eine Ausgabe sieht z. B. so aus:

```
MC-Step: 1600000  
290 190 178 197 32 86
```

Dies bedeutet, daß bei MCS 1.6 Mio. das zweischweifige Amphiphil mit der Nummer 190 bei einer Analyse via Hoshen-Kopelman – hier nur über die hydrophoben Amphiphilschweife (einschweifige *und* zweischweifige) – die Cluster mit den Nummern 178 und 197 und den Größen 32 respektive 86 verbindet, und daß das durch diese Querverbindung gebildete Gesamtcluster bei einer Analyse über einen zweiten Hoshen-Kopelman – diesmal über alle Amphiphil-Monomere im Gitter – die Nummer 290 hat.

Anhand der Nummer 290 ist das querverbundene Cluster in seiner Gesamtheit aus dem System extrahierbar und kann getrennt analysiert und visualisiert werden.

Für weitere über diese Arbeit hinausgehende Analysen können diese Information verwendet werden, um andere Aspekte, wie z. B. die Lebensdauer von Querverbindungen, das Wachstumsverhalten der beteiligten Cluster, das Auftreten geschlossener Ringstrukturen etc., zu untersuchen.

Anzahl aller und querverbundener Cluster Es wird die Anzahl aller detektierter Cluster sowie die Zahl bei Querverbindungen beteiligter Cluster in Abhängigkeit vom MCS ausgegeben.

Prozentualer Anteil querverbundener Cluster von allen Clustern Es wird der prozentuale Anteil querverbundener Cluster von allen in Abhängigkeit vom MCS ausgegeben. Um den Weg zur Datenanalyse zu beschleunigen, wurden diese Informationen separat ausgegeben und nicht erst durch getrennte Programme aus der Anzahl aller Cluster und querverbundener Cluster berechnet.

Somit besteht die Möglichkeit, bei der Analyse querverbundener Cluster das Hauptaugenmerk sowohl auf die beteiligten zweischweifigen Amphiphile, wie auch auf die beteiligten Teil-Cluster zu richten. Insbesondere kann die Information über den prozentualen Anteil an Querverbindungen beteiligter (Teil-)Cluster aber als zuverlässiges Maß für den Grad der Ausbildung von Querverbindungen im System zu einem gegebenen Zeitpunkt verwendet werden. Daher wurde dieses Maß in den folgenden Simulationen vielfach als Vergleichskriterium bei Simulationen verschiedener Parametersätze – wie u. a. Mischungsverhältnis,

Spacerlänge, Gesamtkonzentration, Temperatur etc. – verwendet. Um diese Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde jede dieser Simulationen bis 2.5 Mio. MCS durchgeführt, bei denen jeweils 50 Momentbilder für die Auswertung zur Verfügung standen.

Obwohl auf Grundlage dieses Algorithmus’ bereits sehr gute quantitative Erkenntnisse über die Ausbildung querverbundener Mizellen gewonnen werden konnten, ist eine weitere Verbesserung – u. a. im Sinne stetigerer Graphen – durch Mittelung über eine Vielzahl an Simulationen (10-40) zu verschiedenen Ausgangskonfigurationen möglich. Da dies im Rahmen dieser Arbeit bei der Vielzahl durchgeführter Simulationen zeitlich, wie auch ressourcenmäßig nicht möglich war, muß dies zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

3.2. Untersuchung einzelner Amphiphile

Bevor der Hauptteil der Arbeit – die Untersuchung von Mischungen zweier Amphiphilarten – beginnt, wird anhand von Simulationen das Verhalten und einige charakteristische Größen von verschiedenen *einzelnen* Amphiphilarten in wäßriger Lösung studiert. Dies sind seifenartige, lipidartige, dimerische sowie telechelische Amphiphile.

3.2.1. Seifenartige Amphiphile

Seifenartige Amphiphile wurden in dieser Arbeit im Hinblick auf die CMC untersucht. Dazu wurde versucht, durch einige Simulationen eine Abhängigkeit von der Amphiphillänge und von der Temperatur zu bestätigen.

Abhängigkeit der CMC von der Amphiphillänge

Zunächst wurden für seifenartige Amphiphile der Form $\mathcal{T}_i\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ mit $i = 4, 6, 8, 10$ bei $T = 2.2$ je eine Simulationsreihe durchgeführt und die CMC bestimmt (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Die aus den Simulationen erhaltenen kritischen Mizellenkonzentrationen für verschiedene Amphiphillängen $l = i + 1 + 1$ sind in Tabelle 3.1 sowie Abb. 3.1(b) dargestellt. Sehr deutlich zeigt sich eine Abhängigkeit der CMC von der Amphiphillänge – *mit steigender Amphiphillänge sinkt die CMC*. Dieses Verhalten deckt sich mit experimentellen Beobachtungen [Liv96].

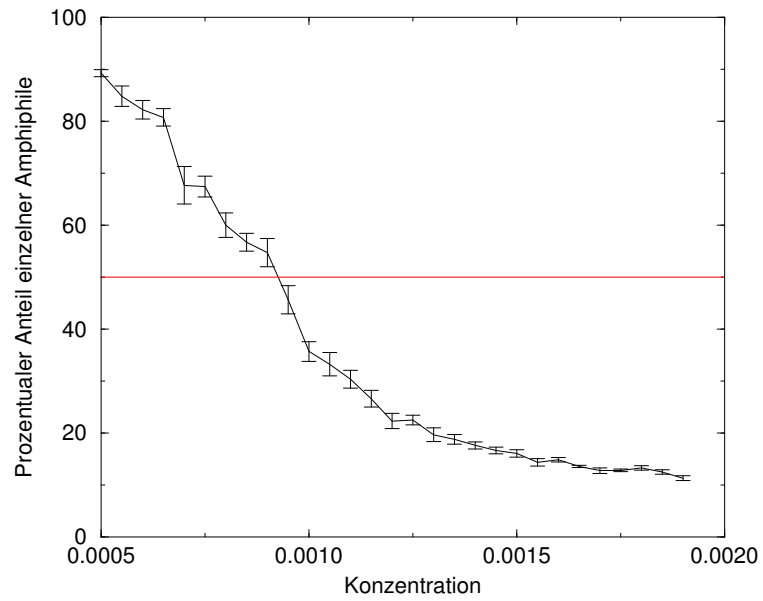
Allerdings konnte bei einer einfach-logarithmischen Auftragung der Daten nur sehr grob ein linearer Zusammenhang entsprechend [Neu97] gefunden werden. Daher wurde auf die Aufführung dieses Graphen verzichtet.

Temperaturabhängigkeit der CMC

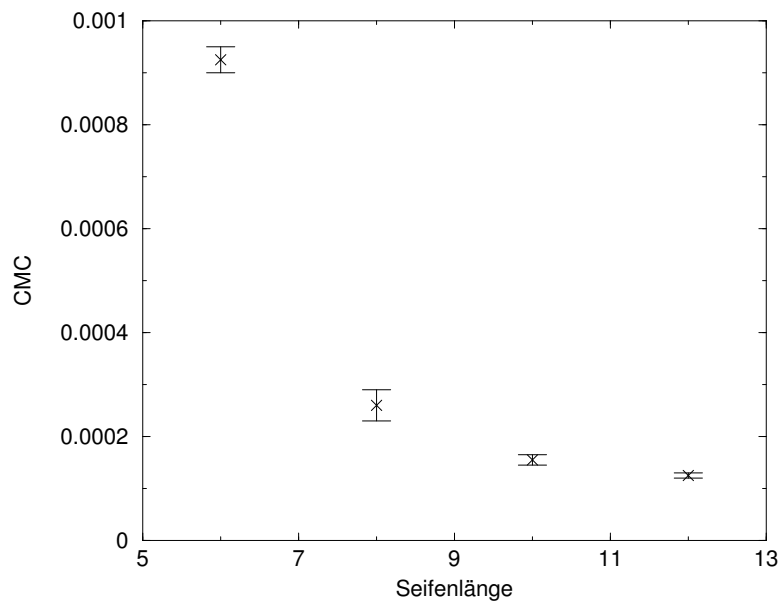
Darüberhinaus wurde für die Amphiphillänge 6 ($i = 4$) zusätzlich die CMC bei einer Temperatur von $T = 2.5$ mit 0.00198 ± 0.00010 bestimmt. Somit wurde ein *Ansteigen der CMC mit wachsender Temperatur* nachgewiesen. Auch dieses Verhalten entspricht den schon in [Liv96] beschriebenen Ergebnissen.

Qualitatives Verhalten knapp oberhalb der CMC

Um einen Eindruck davon zu bekommen, welche Art Cluster sich knapp oberhalb der CMC für seifenartige Amphiphile bilden, wurde das System dreidimensional visualisiert.



(a) Graphische CMC-Bestimmung bei seifenartigen Amphiphilen der Länge 6.



(b) Abhängigkeit der CMC von der Länge der seifenartigen Amphiphile.

Abbildung 3.1.: Kritische Mizellenkonzentrationen bei seifenartigen Amphiphilen.

	Amphiphillänge			
	6	8	10	12
CMC	0.000925	0.000260	0.000155	0.000125
Fehler	0.000025	0.00003	0.00001	0.000005

Tabelle 3.1.: CMC-Werte für verschiedene Längen seifenartiger Amphiphile bei $T = 2.2$.

Die beobachteten Cluster waren *sphärische Mizellen*. Auch diese Beobachtung deckt sich mit experimentellen Erkenntnissen und anderen unabhängig durchgeführten Simulationen [Liv96].

3.2.2. Lipidartige Amphiphile

Wie schon bei den Seifen, wurde auch bei lipidartigen Amphiphilen die CMC bestimmt und die Bildung von Strukturen untersucht.

Bestimmung der CMC

Für lipidartige Amphiphile der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_2\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ und damit der Länge $l = 12$ wurde die CMC bei $T = 2.2$ bestimmt. Sie betrug 0.00022 ± 0.00004 . Bei $T = 2.5$ betrug sie 0.00035 ± 0.00005 . Auch hier steigt also die CMC mit wachsender Temperatur.

Bildung von Vesikeln

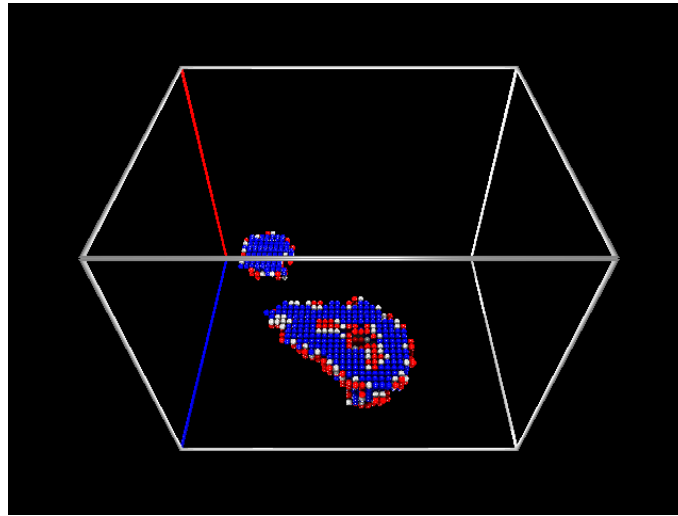
Um sowohl in bezug auf das Modell wie auch auf das verwendete Programm eine qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse mit denen von Américo Bernardes in [Be96a] und [Be96b] bezüglich der gebildeten Aggregatstruktur nachzuweisen, wurde eine Simulation von lipidartigen Amphiphilen über 60 Mio. MCS bei $T = 2.2$ und $conc = 0.08$ in einem Gitter der Größe $L_x \times L_y \times L_z = 40 \times 40 \times 50$ durchgeführt.

Bei dieser Simulation konnte beobachtet werden, daß nach einer gewissen Zeit der Mizellenbildung eine Vesikelbildung einsetzt. Ein Beispiel eines Vesikels³ nach 34 Mio. MCS ist in Abb. 3.2 dargestellt. Man kann in beiden Teilabbildungen sehr klar den für einen Vesikel typischen Hohlraum sowie eine Bilayer um ihn herum erkennen. Diese Ergebnisse entsprechen qualitativ denen von Américo Bernardes, wenn auch der von ihm vorgestellte Vesikel einen deutlich größeren Hohlraum in seiner Mitte aufweist.

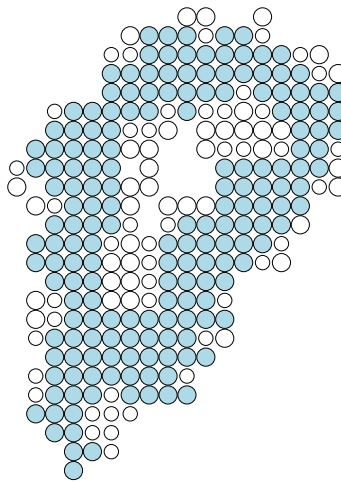
3.2.3. Dimerische Amphiphile

Bei dimerischen Amphiphilen wurden Simulationen zur Bestimmung der CMC, wie auch der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der gemittelten Aggregationszahl durchgeführt.

³Um einen Einblick in das Innere des Vesikels zu ermöglichen, wurde er in Abb. 3.2(a) aufgeschnitten und seine obere Hälfte entfernt.



(a) Dreidimensionaler Querschnitt durch das System mit einem Vesikel aus Lipiden bei MCS 34 Mio, $T = 2.2$ und $conc = 0.08$. Rote, graue und blaue Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf, neutralen Zwischenplatz und hydrophobe Schweife des lipidartigen Amphiphils.



(b) Zweidimensionaler Querschnitt des Vesikels aus Abb. 3.2(a). Große blaue, kleine weiße und große weiße Kugeln symbolisieren hydrophobe, neutrale und hydrophile Plätze.

Abbildung 3.2.: Bildung eines Vesikels aus lipidartigen Amphiphilen.

Bestimmung der CMC

Die CMC für ein dimerisches Amphiphil der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bei $T = 2.2$ wurde als 0.00068 ± 0.00018 bestimmt. Bei $T = 2.5$ wurde ein Wert von 0.00174 ± 0.00008 gefunden. Wie schon bei den seifenartigen Amphiphilen wurde auch hier ein Ansteigen der CMC mit steigender Temperatur bestätigt.

Verhalten der gemittelten Aggregationszahl

Schließlich wurde für binäre Mischungen mit Wasser und dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der gemittelten Aggregationszahl im verwendeten Modell untersucht. Dabei wurde entsprechend Glg. 3.1 in Simulationen über 10 Mio. MCS für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen der Graph der gemittelten Aggregationszahlen⁴ bestimmt. Ein hinreichend stationäres Verhalten dieses Graphen war spätestens bei MCS 10 Mio. erreicht. Daher wurde für alle Simulationen genau dieser Wert einer gemittelten Aggregationszahl für die durchzuführenden Vergleiche hinsichtlich Konzentration und Temperatur herangezogen. Das gefundene Verhalten ist in den beiden Graphen von Abb. 3.3 dargestellt. In Abb. 3.3(a) zeigt sich für alle untersuchten Konzentrationen ein Anwachsen der gemittelten Aggregationszahl mit der Temperatur. Wie Abb. 3.3(b) veranschaulicht, steigt dabei die gemittelte Aggregationszahl mit steigender Konzentration dimerischer Amphiphile für alle fest vorgegebenen Temperaturen. Dieses Verhalten entspricht dem konventioneller, nicht-ionischer Amphiphile und wurde von Prabal Maiti in [Mai99] auch für einschweifige Amphiphile der Form $\mathcal{T}_{10}\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ in seinen Simulationen nachgewiesen. Dieses Ergebnis deckt sich mit experimentellen Befunden, auf die wiederum in [Mai99] verwiesen wird.

3.2.4. Telechelische Amphiphile

Schließlich wurden Simulationen mit telechelischen Amphiphilen durchgeführt.

Bestimmung der CMC

Zunächst wurde die CMC für ein telechelisches Amphiphil der Form $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_1\mathcal{H}_{21}\mathcal{N}_1\mathcal{T}_1$ bei $T = 2.2$ und einer Stickerstärke von -10 mit 0.00022 ± 0.00001 bestimmt.

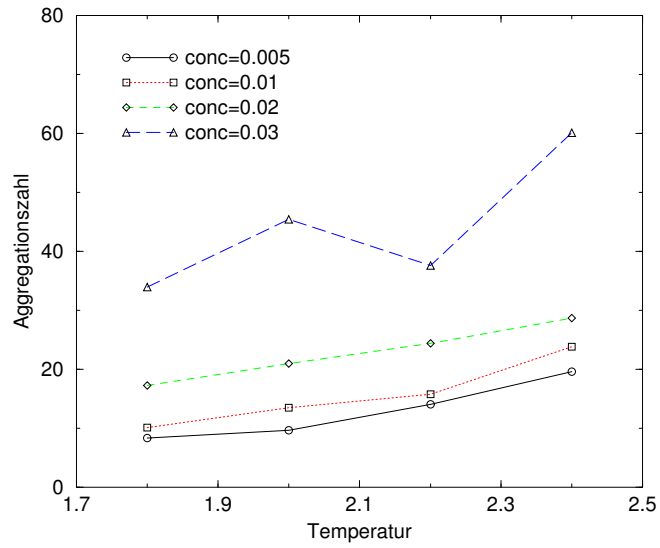
Aggregatstrukturen

Zur Untersuchung eines Amphiphils der Form $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_1\mathcal{H}_{20}\mathcal{N}_1\mathcal{T}_1$ mit Stickerstärken von -10 wurde eine Simulation bei $T = 2.2$ und $conc = 0.01$ über 10 Mio. MCS durchgeführt. Während dieser Simulation wurden insgesamt 50 Momentbilder zur Analyse erstellt. Auf ihrer Grundlage wurde sowohl eine Visualisierung des jeweiligen Gitterzustandes vorgenommen, wie auch die End-End Distanz der Amphiphile und die gemittelten Aggregationszahlen⁵ analysiert.

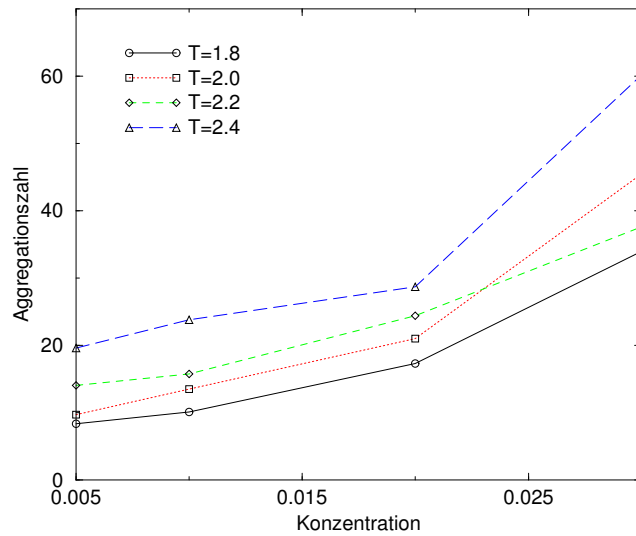
Anhand des sehr schnell stationär werdenden zeitlichen Verhaltens der gemittelten Aggregationszahlen – wie in Abb. 3.5(a) angegeben – erkennt man, daß das System schon mit MCS 1 Mio. in einen Gleichgewichtszustand strebt. Diese Erkenntnis wird auch von der

⁴Bei der Bestimmung der gemittelten Aggregationszahlen wurde amphiphilweise vorgegangen.

⁵Bei der Bestimmung der gemittelten Aggregationszahlen wurde amphiphilweise vorgegangen.

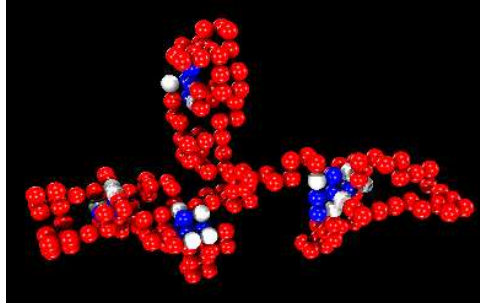


(a) Temperaturabhängigkeit der gemittelten Aggregationszahl in einer binären Mischung mit dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ für die Konzentrationen $conc = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$.



(b) Konzentrationsabhängigkeit der gemittelten Aggregationszahl in einer binären Mischung mit dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ für die Temperaturen $T = 1.8, 2.0, 2.2, 2.4$.

Abbildung 3.3.: Verhalten der Aggregationszahl dimerischer Amphiphile für eine wässrige binäre Mischung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.



(a) Telechelische Aggregate mit Querverbindungen und „Blumenblätter“ bei MCS 10 Mio., $T = 2.2$ und $conc = 0.01$. Rote, graue und blaue Kugeln symbolisieren hydrophilen Backbone, neutralen Zwischenplatz und hydrophoben Sticker des telechelischen Amphiphils. Die Sticker haben eine Stärke von -10 .

Abbildung 3.4.: Aggregatstruktur aus acht telechelischen Amphiphilen.

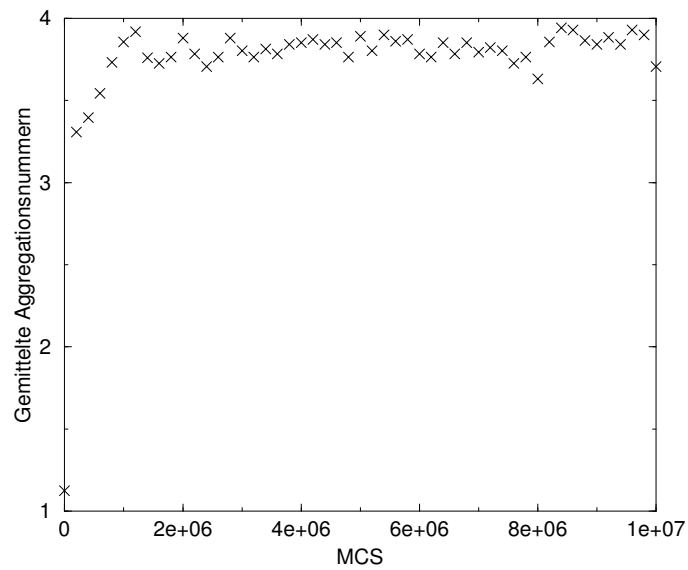
End-End Distanzverteilung der Amphiphile – zu sehen in Abb. 3.5(b) für MCS 10 Mio. – gestützt, die sich ab MCS 1 Mio. in sehr engen Grenzen nicht mehr ändert.

Die End-End Distanzverteilung gibt auch noch weitere Aufschlüsse. So finden sich zwei Regionen mit Maxima – eine sehr scharfe um die maximale Distanz 1 sowie eine weitere ausgedehntere um die maximale Distanz 7-8. Von den insgesamt 416 Amphiphilen in der Lösung können 211 der ersten und 205 der zweiten Region zugeordnet werden – also eine annähernd gleiche Zahl. Unabhängig davon, kann festgestellt werden, daß ab MCS 1.4 Mio. alle Amphiphile geclustert sind.

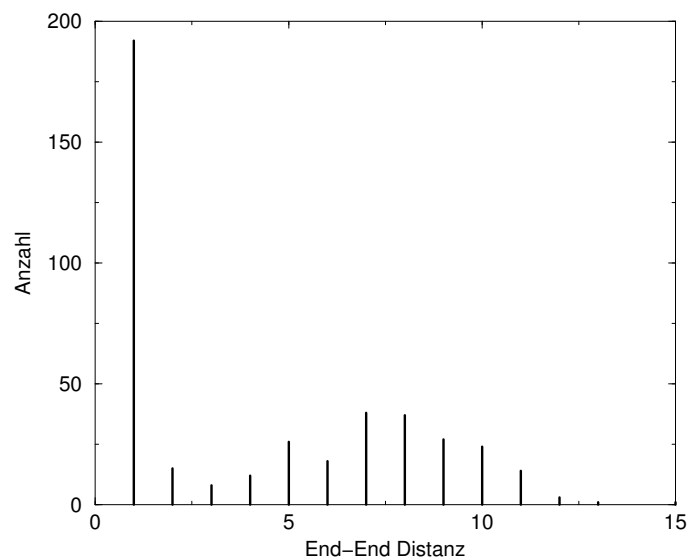
Aus der ersten Region kann man schließen, daß ungefähr die erste Hälfte der telechelischen Amphiphile jeweils seine beiden Sticker verbunden hat und so eine Schlaufe bzw. ein „Blumenblatt“ („*petal*“, vgl. [Sem95, KhK96]) formt.

Dagegen kann man aus der Existenz der zweiten Region folgern, daß die ungefähre zweite Hälfte der telechelischen Amphiphile als Querverbindung agiert – dabei können sowohl einzelne Amphiphile in Form einer Kette verbunden werden oder auch die Schlaufen, die die erste Hälfte bildet, verbinden.

Bildet sich in dieser Simulation nun aber ein weitgehend durchgehendes „Netzwerk“ aus Schlaufen, Ketten und Querverbindungen? Wäre dies der Fall, so gäbe es ein sehr großes Cluster. Die größte Clustergröße liegt jedoch bei 9 Amphiphilen, ist somit also sehr gering (vgl. auch Abb. 3.5(a)). Demnach existiert kein durchgehendes „Netzwerk“, sondern es gibt viele kleine Cluster. Eines der größeren ist in Abb. 3.4(a) dargestellt. Dieses Cluster besitzt ansatzweise die in [Sem95, KhK96] beschriebene Struktur von querverbundenen „Blumen“ aus mindestens zwei Amphiphilen. Ein „Netzwerk“ davon in Form eines Gels – wie ebenfalls in [Sem95, KhK96] für einen anderen Simulations-Algorithmus realisiert sowie durch eine Theorie abgesichert – konnte bei den in dieser Simulation verwendeten Parametern jedoch nicht gefunden werden.



(a) Gemittelte Aggregationszahlen bis 10 Mio. Monte-Carlo Schritte.



(b) End-End Distanzverteilung bei MCS 10 Mio. Sie ist annähernd identisch mit allen berechneten Verteilungen ab MCS 1 Mio. Siehe dazu auch Abb. 3.5(a).

Abbildung 3.5.: Telechelische Amphiphile der Form $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_1\mathcal{H}_{20}\mathcal{N}_1\mathcal{T}_1$ mit Stickerstärken von -10 bei einer Simulation über 10 Mio. MCS.

3.3. Mischungen von zwei verschiedenen Amphiphilarten

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt binäre Mischungen einzelner Amphiphile – darunter einschweifige (seifenartig), wie auch zweischweifige (lipidartig, dimerisch und telechologisch) – in wässriger Lösung untersucht wurden, wird nun nun mit dem Hauptteil dieser Arbeit fortgefahren, der Mischung zweischweifiger mit einschweifigen Amphiphilen – wiederum in wässriger Lösung. Dabei interessiert vorwiegend das Verhalten und die möglichen Funktionen der zweischweifigen Amphiphile, wenn sie in kleiner Zahl einem einschweifigdominierten System zugesetzt werden. Für diesen Fall kann man eine dominierende Mizellenbildung der einschweifigen Amphiphile erwarten, in die sich die zweischweifigen in einer – noch nachzuweisenden – Art einordnen müssen. Ein typisches Volumenverhältnis von einschweifigen und zweischweifigen Amphiphilen im Gitter ist daher 90 zu 10 bei Gesamt-Amphiphilkonzentrationen *conc* von 0.005 bis 0.03 (Volumenanteil) und einer Temperatur, die weitgehend bei $T = 2.2$ liegt. Darüberhinaus wurden aber auch andere Mischungsverhältnisse simuliert, um so einen Überblick über das Verhalten im annähernd gesamten Mischungsspektrum zu erhalten.

Im folgenden sind angegebene Mischungsverhältnisse prozentual jeweils als einschweifiges zu zweischweifiges Amphiphil zu verstehen.

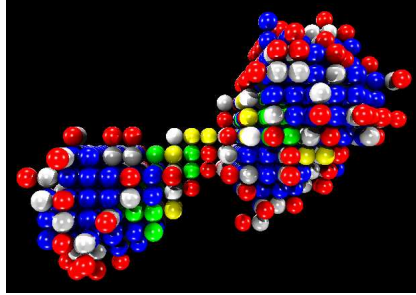
3.3.1. Seifenartige und lipidartige Amphiphile

Zunächst wurde die Mischung seifenartiger und lipidartiger Amphiphile untersucht, deren Aufbau durch $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ respektive $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_2\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ gegeben ist. Hierzu wurden Simulationen bei $T = 2.2$, den Konzentrationen *conc* = 0.008, 0.01, 0.02, 0.03 und einem Mischungsverhältnis Seife/Lipid von 90/10 für eine Dauer von 2.5 Mio. MCS mit insgesamt jeweils 50 Momentbilder durchgeführt. Bei den Simulationen mit den Konzentrationen 0.008, 0.01 und 0.02 wurden gemischte sowie vollständig aus seifenartigen Amphiphilen gebildete Mizellen nachgewiesen.

Bei der Konzentration 0.03 wurden zusätzlich zu den gemischten auch durch lipidartige Amphiphile querverbundene Mizellen gefunden (vgl. Abb. 1.5). Zwei solche durch ein Lipid querverbundene Mizellen sind in Abb. 3.6(a) dargestellt. Die Ausbildung von Querverbindungen war dabei – wie auch in den folgenden Simulationen von Mischungen mit anderen Amphiphilarten – generell ein dynamischer und kein dauerhafter Prozeß. Querverbindungen zwischen Mizellen an einer Stelle des Systems konnten auseinanderbrechen, während sich im Verlauf der Simulation an anderer Stelle neue bildeten.

Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit die Existenz von durch lipidartige Amphiphile querverbundene Mizellen in den betrachteten Mischungen qualitativ nachgewiesen werden.

Um ein Maß für die Häufigkeit des Auftretens querverbundener Mizellen – und somit eine für Vergleiche geeignete quantitative Größe – zu erhalten, wurde das System mit einem selbstentwickelten Programm analysiert, das Querverbindungen und die darin beteiligten Mizellen automatisiert erkennen und geeignete Informationen zurückliefern kann. Eine ausführliche Beschreibung des diesem Programm zugrundeliegenden Algorithmus findet sich in Anhang B.



(a) Querverbindung zwischen zwei Mizellen durch ein Lipid bei MCS 1.6 Mio., $T = 2.2$, $conc = 0.03$, Verhältnis Seife/Lipid=90/10. Rote, graue und blaue Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf, neutralen Zwischenplatz und hydrophoben Schweif des seifenartigen Amphiphils – gelbe, weiße und grüne Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf, neutralen Zwischenplatz und hydrophobe Schweife des lipidartigen Amphiphils.

Abbildung 3.6.: Querverbindungen zwischen Mizellen durch lipidartige Amphiphile.

Bei dieser Analyse wurde der durchschnittliche⁶ prozentuale Anteil an querverbundenen Mizellen (im folgenden von mir abgekürzt durch DPAQM) in bezug auf alle detektierten Mizellen als dieses Maß zurückgegeben. Eine Simulation mit der Konzentration $conc = 0.03$ und dem Mischungsverhältnis 90/10 lieferte als Ergebnis, daß im Mittel 0.04 Prozent aller Mizellen querverbunden waren.

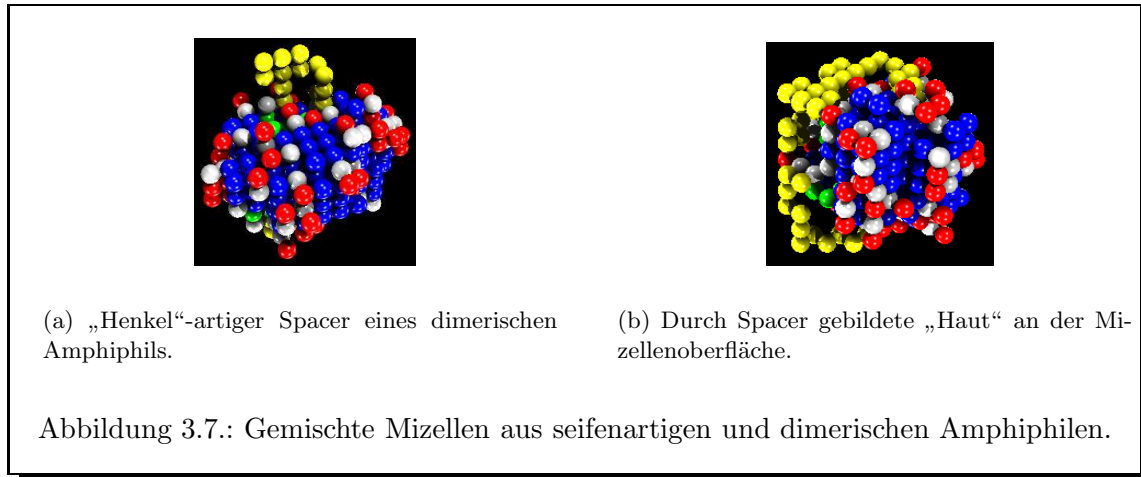
Somit ist das Auftreten querverbundener Mizellen bei Mischungen mit Lipiden – obwohl es hier zweifelsfrei nachgewiesen wurde – sehr unwahrscheinlich und stellt daher ein Verhalten dar, das vernachlässigt werden kann.

Im folgenden wurde untersucht, ob der DPAQM von dem Mischungsverhältnis der beiden Amphiphilarten abhängt. Dazu wurden bei $conc = 0.03$ und $T = 2.2$ weitere Simulationen mit 2.5 Mio. MCS für eine Vielzahl verschiedener Mischungsverhältnisse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 sowie später in anderem Kontext in Abb. 3.12(a) zusammengefaßt.

	Durchschnittlicher prozentualer Lipid-Anteil								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
DPAQM	0.04	0	0.02	0.08	0.1	0.3	0.46	0.48	0.2
Fehler	0.04	0	0.02	0.04	0.04	0.1	0.1	0.1	0.06

Tabelle 3.2.: Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen (DPAQM) bei Mischungen mit Lipiden sowie die zugehörigen Fehlergrenzen in Simulationen zu $T = 2.2$ und $conc = 0.03$.

⁶Es wurde über alle Momentbilder der Simulation gemittelt. Der angegebene Fehler entspricht der zugehörigen Standardabweichung vom Mittelwert.



Aus diesen Daten wird erkennbar, daß mit anwachsendem Lipidanteil in der Mischung der DPAQM zunächst merklich steigt und bei 90 Prozent wieder etwas abfällt. Dennoch liegt selbst der maximal erreichte DPAQM unter 0.5 Prozent und ist damit – wenn auch deutlich höher als bei 10 Prozent – so doch immer noch gering und kann vernachlässigt werden.

3.3.2. Seifenartige und dimerische Amphiphile

Nach den Simulationen von Seife-Lipid-Mischungen werden nun Mischungen von Seifen und dimerischen Amphiphilen betrachtet, die – wenn nicht anders aufgeführt – im folgenden durch die Amphiphilketten $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ bzw. $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_k\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ mit $k > 1$ repräsentiert werden. Der Fall $k = 0$ entspräche den bereits besprochenen Lipiden. Im Rahmen des verwendeten Modells ist also strukturell eine enge Verwandtschaft zwischen Lipiden und dimerischen Amphiphilen erkennbar.

Für die Untersuchung dieser Mischungen wurden zahlreiche Simulationen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen, Konzentrationen, Laufzeiten und Spacerlängen durchgeführt. Schließlich wurden auch Systeme unter Beteiligung dimerischer Amphiphile mit flexiblen hydrophoben Spacern simuliert – bis zu diesem Zeitpunkt waren in den Simulationen nur flexible hydrophile Spacer der Stärke +1 verwendet worden.

3.3.2.1. Bildung gemischter und querverbundener Mizellen

Bei den im folgenden durchgeführten Simulationen von Mischungen zwischen seifenartigen und dimerischen Amphiphilen mit hydrophilen Spacern wurden *immer* sowohl gemischte wie auch querverbundene Mizellen nachgewiesen. Zwei Beispiele für gemischte Mizellen sind in Abb. 3.7 dargestellt. Dabei zeigt Abb. 3.7(a) eine Mizelle in der an einer Stelle der hydrophile Spacer eines dimerischen Amphiphils eine Art „Henkel“ formt (vgl. Abb. 1.5(a)). Demgegenüber zeigt Abb. 3.7(b) wie aus mehreren hydrophilen Spacern dimerischer Amphiphile eine Art „Haut“ an der Oberfläche einer Seite der Mizelle gebildet wird. Ein Beispiel für zwei querverbundene Mizellen – eine von beiden ist zugleich auch gemischt – ist in Abb. 3.8(a) dargestellt.

Die Bildung von Querverbindungen ist jedoch nicht nur auf jeweils zwei Mizellen beschränkt, sondern kann auch in Form eines „Netzwerkes“ auftreten. Ein kleineres solches „Netzwerk“ zeigt Abb. 3.8(b). Es wurden aber auch deutlich größere „Netzwerke“ in den Simulationen beobachtet. Auch bei diesen „Netzwerken“ treten dimerische Amphiphile nicht nur in der Funktion von Querverbindungen auf, sondern bilden auch gemischte Mizellen.

Damit wurde im Rahmen dieser Arbeit – wie auch unabhängig davon durch Prabal Maiti mit seinen Simulationen – erstmals das bereits von Menger und Eliseev auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen postulierte Auftreten querverbundener Mizellen durch dimerische Amphiphile im Rahmen von Monte-Carlo Simulationen im Larson-Modell nachgewiesen (vgl. dazu insbesondere auch [Mai99]).

3.3.2.2. Abhängigkeit der Bildung querverbundener Mizellen vom Mischungsverhältnis

Zur Untersuchung des Einflusses des Mischungsverhältnisses auf die Ausbildung querverbundener Mizellen wurden für die Konzentrationen $conc = 0.01, 0.03$ bei $T = 2.2$ jeweils eine Simulationsreihe durchgeführt. Die dimerischen Amphiphile hatten dabei die Struktur $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$.

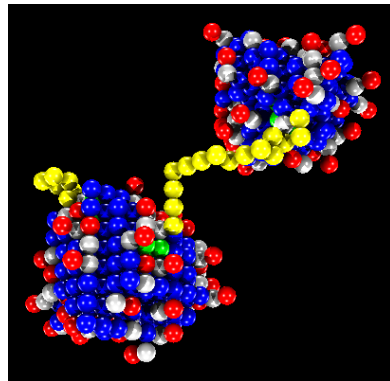
Als Maß für das Auftreten querverbundener Mizellen wurde wieder der durchschnittliche prozentuale Anteil querverbundener Mizellen von allen verwendet (vgl. Anhang B). Darüberhinaus wurden diese Daten aufgeschlüsselt nach der absoluten Anzahl aller und querverbundener Mizellen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.9 dargestellt. Es ist sowohl in Abb. 3.9(a) als auch Abb. 3.9(b) folgendes gemeinsame Verhalten zu erkennen:

- Wie schon die Untersuchung von Mischungen zwischen seifenartigen und lipidartigen Amphiphilen in sehr kleinem Rahmen vermuten läßt, wächst der durchschnittliche Anteil querverbundener Mizellen auch hier mit steigendem Anteil dimerischer Amphiphile an. Dies gilt für alle beiden untersuchten Konzentrationen.
- Eine höhere Konzentration begünstigt die Bildung querverbundener Mizellen.

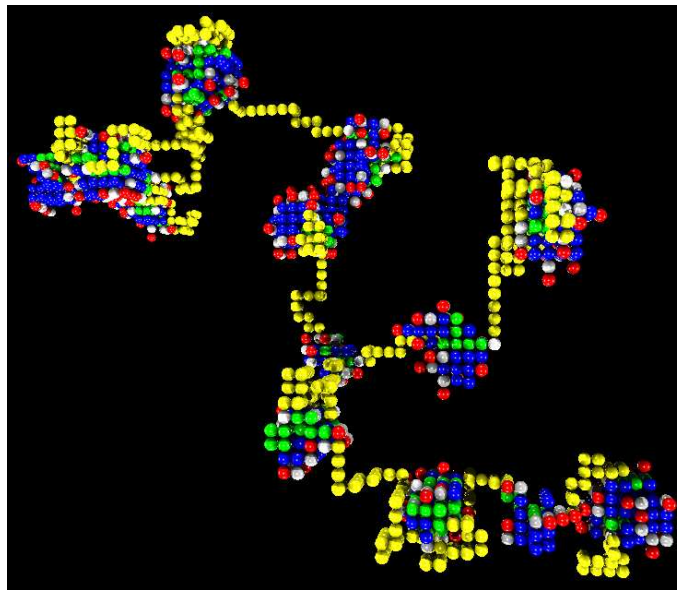
3.3.2.3. Zeitliches Verhalten

Um einen Eindruck von dem zeitlichen Verhalten in bezug auf die Ausbildung von Querverbindungen zu bekommen, wurden Mischungen von Seife und dimerischen Amphiphilen – $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ – bei $conc = 0.03$, $T = 2.2$ für verschiedene Mischungsverhältnisse über eine Dauer von 2.5 Mio. MCS simuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.10 zusammengefaßt, wobei Abb. 3.10(a) das Augenmerk auf die bei Querverbindungen beteiligten dimerischen Amphiphile lenkt, während Abb. 3.10(b) sich mit den beteiligten Mizellen befaßt. Die Abbildungen zeigen folgendes Verhalten:

- Je höher der Anteil dimerischer Amphiphile in der Mischung ist, desto mehr Querverbindungen und querverbundene Mizellen „überleben“ mit fortlaufender Zeit innerhalb eines festen Zeitintervalls. Somit begünstigen steigende Amphiphilkonzentrationen auch über die zeitliche Entwicklung des Systems betrachtet die Ausbildung querverbundener Mizellen.

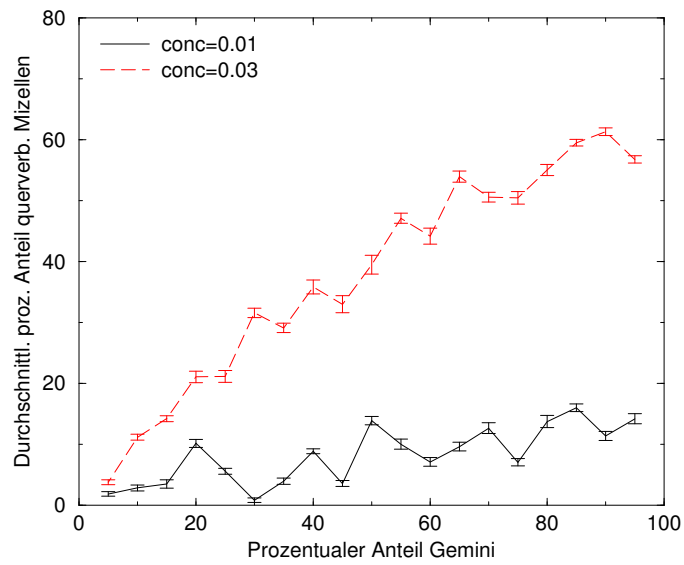


(a) Querverbindung zwischen zwei Mizellen bei MCS 550000, $T = 2.2$, $conc = 0.008$, Verhältnis Seife/Gemini=90/10. Rote, graue und blaue Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf, neutralen Zwischenplatz und hydrophoben Schweif des seifenartigen Amphiphils – gelbe, weiße und grüne Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf/Spacer, neutralen Zwischenplatz und hydrophobe Schweife des dimerischen Amphiphils. Eine farbliche Unterscheidung zwischen den hydrophilen Köpfen und Spacern findet bei letzteren nicht statt.

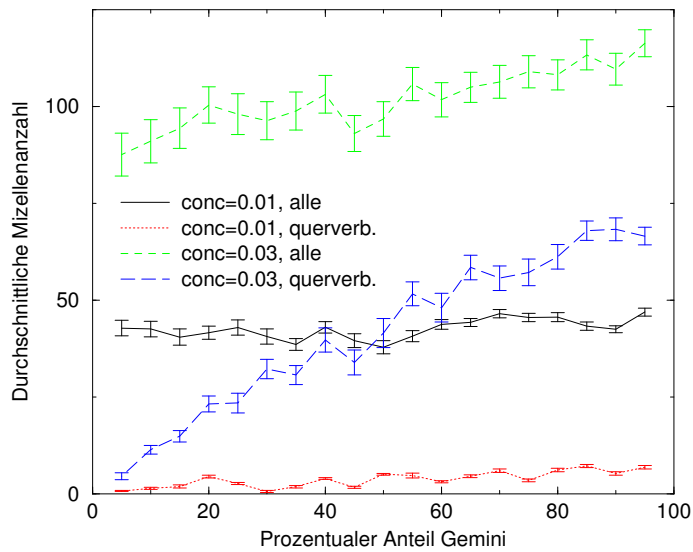


(b) „Netzwerk“ querverbundener Mizellen bei MCS 50000, $T = 2.2$, $conc = 0.03$, Verhältnis Seife/Gemini=60/40. Rote, graue und blaue Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf, neutralen Zwischenplatz und hydrophoben Schweif des seifenartigen Amphiphils – gelbe, weiße und grüne Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf/Spacer, neutralen Zwischenplatz und hydrophobe Schweife des dimerischen Amphiphils. Eine farbliche Unterscheidung zwischen den hydrophilen Köpfen und Spacern findet bei letzteren nicht statt.

Abbildung 3.8.: Querverbindungen zwischen Mizellen durch dimerische Amphiphile.



(a) Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil dimerischer Amphiphile in der Mischung.



(b) Durchschnittliche Anzahl aller und querverbundener Mizellen in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil dimerischer Amphiphile in der Mischung.

Abbildung 3.9.: Abhängigkeit der Ausbildung querverbundener Mizellen vom prozentualen Anteil dimerischer Amphiphile der Form $T_4N_1H_1S_{13}H_1N_1T_4$ in Mischungen mit seifenartigen Amphiphilen der Form $T_4N_1H_1$ bei $conc = 0.01, 0.03$ und $T = 2.2$.

- Beim Vergleich beider Abbildungen erkennt man, daß die Anzahl der Querverbindungen – bei gleichem Mischungsverhältnis – schneller abnimmt, als die Anzahl querverbundener Mizellen. Aus diesem Verhalten kann man schließen, daß zu Beginn der Simulation die entsprechenden Mizellen durch *mehrere* dimerische Amphiphile verbunden sind und diese multiplen Querverbindungen mit fortschreitender Zeit immer mehr aufbrechen und dann ausschließlich mit einer der beteiligten Mizellen verbunden sind. Besonders auffällig ist dieses Verhalten in den Graphen bei einem Mischungsverhältnis von 50/50.

3.3.2.4. CMC der Mischung

Bei einer Temperatur von $T = 2.5$ wurde für verschiedene Mischungsverhältnisse die CMC des Systems aus seifenartigen und dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 und Abb. 3.11 dargestellt.

	Prozentualer Anteil Gemini					
	0	10	30	50	70	100
CMC	0.00198	0.00204	0.00219	0.00242	0.00103	0.00174
Fehler	0.00010	0.00004	0.00011	0.00002	0.00013	0.00008

Tabelle 3.3.: CMC-Werte der Mischung für verschiedene Anteile dimerischer und seifenartiger Amphiphile bei $T = 2.5$.

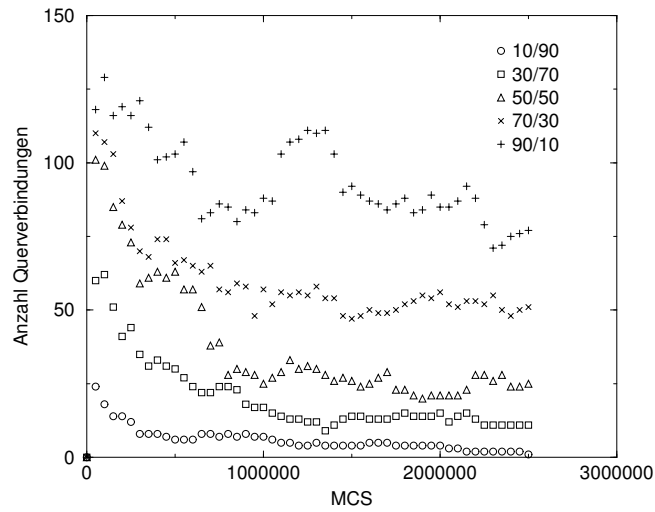
Somit wächst die CMC der Mischung mit steigendem Anteil dimerischer Amphiphile ausgehend von der CMC reiner seifenartiger Amphiphile zunächst leicht an, bevor sie bei einem 70-prozentigen Anteil merklich absinkt und dann wieder ansteigt bis zu dem CMC-Wert bei reinen dimerischen Amphiphilen. Daher wurde nachgewiesen, daß die steigende Zugabe dimerischer Amphiphile zu einer Beeinflussung der CMC der Mischung führt.

3.3.2.5. Einfluß der Spacerlänge auf die Ausbildung von Querverbindungen

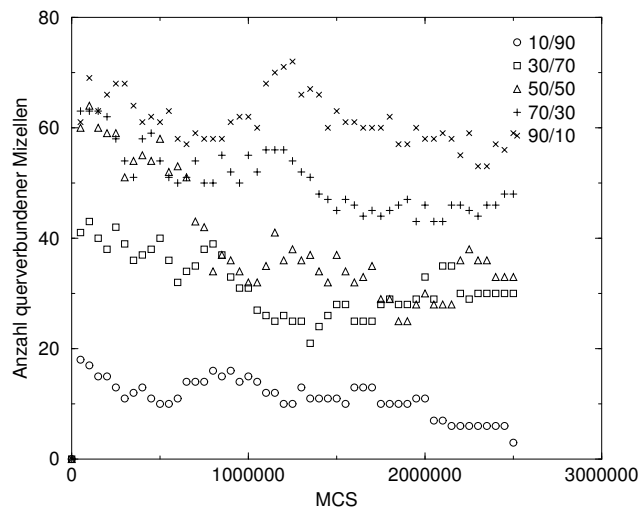
Um den Einfluß der Spacerlänge auf die Ausbildung von Querverbindungen zu untersuchen, wurde in mehreren Serien von Simulationen sowohl die Spacerlänge als auch das Mischungsverhältnis von seifenartigen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_k\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ mit $k = 0, 3, 7, 10, 13$ – wobei $k = 0$ einer Mischung mit Lipiden entspricht (vgl. Abschnitt 3.3.1) – variiert. Diese Simulationen wurden bei $T = 2.2$ und $conc = 0.03$ über die Dauer von insgesamt 2.5 Mio. MCS durchgeführt.

Die Analyse des durchschnittlichen prozentualen Anteils querverbundener Mizellen wurde wieder mit dem auf dem Algorithmus aus Anhang B basierenden Programm durchgeführt. Die gefundenen Ergebnisse sind in Abb. 3.12 zusammengefaßt.

Bei einer Auftragung des DPAQM gegen den Anteil zweischweifiger Amphiphile (Lipid, Gemini) für verschiedene Spacerlängen, wie in Abb. 3.12(a) zu sehen, kann man sehr deutlich erkennen, daß mit wachsender Spacerlänge der Hang zur Bildung von Querverbindungen

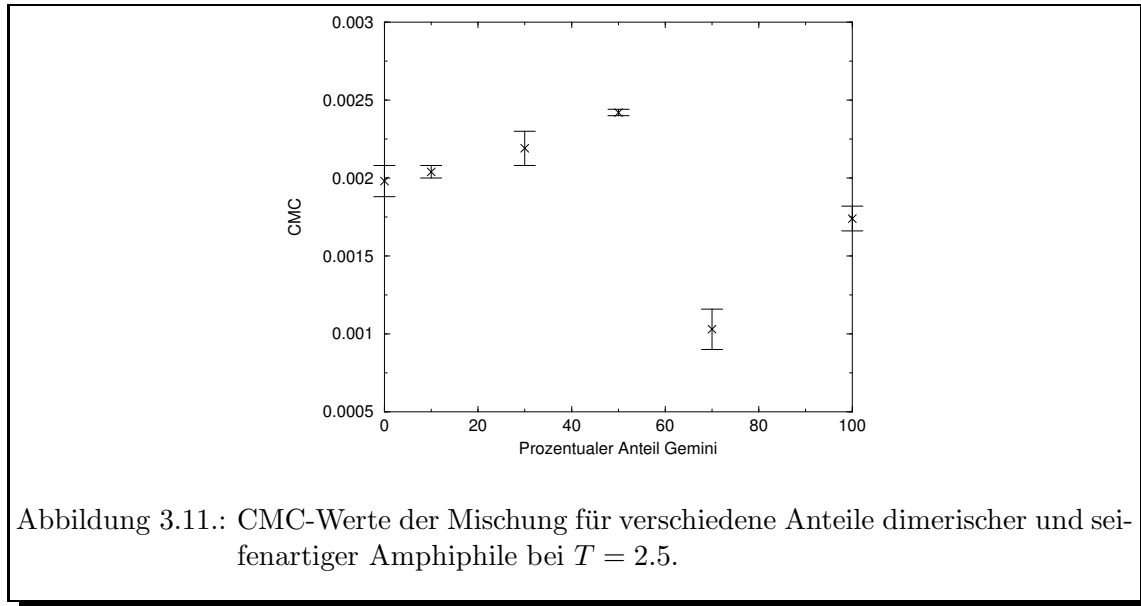


(a) Zeitliches Verhalten in MCS der Anzahl von Querverbindungen bei einer Mischung aus dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}^-\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ und seifenartigen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.03$ und verschiedenen Verhältnissen von dimerischen zu seifenartigen Amphiphilen.



(b) Zeitliches Verhalten in MCS der Anzahl querverbundener Mizellen bei einer Mischung aus dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}^-\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ und seifenartigen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.03$ und verschiedenen Verhältnissen von dimerischen zu seifenartigen Amphiphilen.

Abbildung 3.10.: Zeitliches Verhalten der Anzahl von Querverbindungen und dabei beteiligten Mizellen.



zwischen Mizellen deutlich zunimmt. Dies zeigt sich insbesondere auch bei einer Auftragung gegen die Spacerlänge für verschiedene Mischungsverhältnisse, wie in Abb. 3.12(b). Da in beiden Abbildungen die zugehörigen Fehlerbalken jeweils kleiner als die, einen Wert markierenden, Symbole waren, wurde auf deren Angabe verzichtet.

Der Grund für diesen Einfluß der Spacerlänge auf das Auftreten von Querverbindungen ist in dem Energiegewinn der hydrophilen Spacer zu sehen, wenn diese von Wasser umgeben bleiben. Dieser Energiegewinn ist um so größer, je mehr Spacer-Monomere beteiligt sind, also je länger der Spacer ist. Demgegenüber steht der Verlust von Entropie durch die Ausbildung der „geordneteren Struktur“ einer querverbundenen Mizelle.

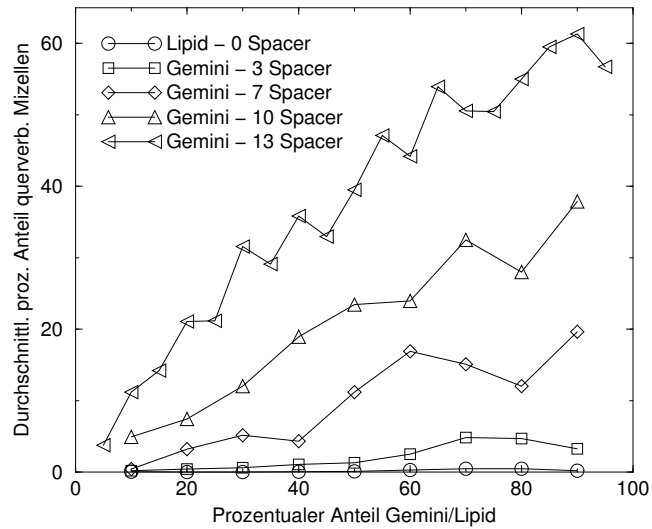
Somit liegt es nahe zu vermuten, daß mit immer kürzer werdenden Spacerlängen der Energiegewinn durch den Wasserkontakt immer mehr abnimmt und den Verlust an Entropie immer weniger kompensieren kann. Entsprechend nimmt dann auch die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung querverbundener Mizellen ab.

3.3.2.6. Langzeitverhalten

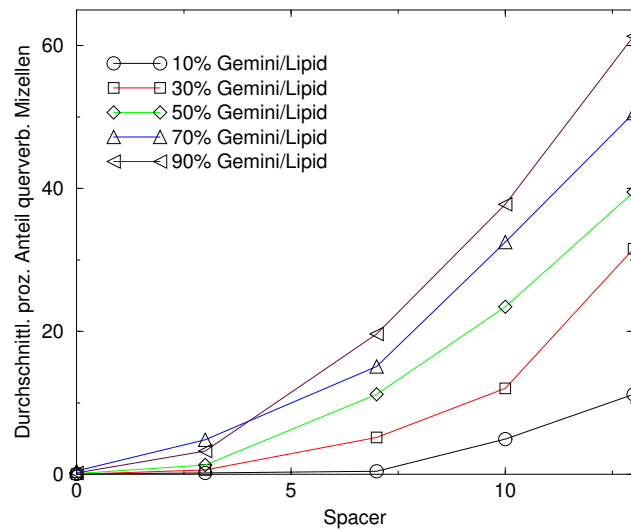
Neben den bisherigen Untersuchungen zweier verschiedener Amphiphilarten in wäßriger Lösung, die üblicherweise eine Laufzeit von 2.5-10 Mio. MCS aufwies, soll nun untersucht werden, wie sich ein solches System hin zu sehr hohen MCS entwickelt. Dazu gehört quantitativ eine Analyse der gemittelten Aggregationszahlen⁷ entsprechend Glg. 3.1 und der maximalen Clustergrößen sowie qualitativ eine Untersuchung der gebildeten Strukturen – insbesondere in bezug auf mögliche Querverbindungen zwischen verschiedenen Clustern.

Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens eines Systems aus seifenartigen und dimerischen Amphiphilen – $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bei einem entsprechenden Mischungsverhältnis von 90 zu 10 – wurde bei $T = 2.2$ und $conc = 0.01$ eine Simulation über 200 Mio.

⁷Bei der Bestimmung der gemittelten Aggregationszahlen wurde monomerweise vorgegangen.



(a) Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an Lipiden/Gemini bei $T = 2.2$ und $conc = 0.03$ für die Spacerlängen 0 (Lipid) sowie 3, 7, 10 und 13 (Gemini).



(b) Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen in Abhängigkeit von der Spacerlänge für prozentuale Anteile an Lipiden/Gemini von 10, 30, 50, 70 und 90 Prozent bei $T = 2.2$ und $conc = 0.03$.

Abbildung 3.12.: Einfluß der Spacerlänge auf die Ausbildung querverbundener Mizellen.

Region	MCS-Bereich				Exponent m_i
1	0	-	14	Mio.	0.3865 ± 0.0089
2	14	-	42	Mio.	1.2854 ± 0.0237
3	42	-	200	Mio.	(0.3262 ± 0.0283)

Tabelle 3.4.: MCS-Bereiche und Exponenten in drei Wachstums-Regionen.

MCS⁸ durchgeführt. Während dieser Simulation wurde alle 1 Mio. MCS ein Momentbild des Systems gemacht, so daß insgesamt 200 Meßpunkte zur weiteren Analyse verfügbar waren.

Gemittelte Aggregationszahlen

Zunächst wurde mit einem Hoshen-Kopelman Algorithmus für jeden der 200 Meßpunkte die Verteilung der Clustergrößen bestimmt um mit ihr dann die gemittelten Aggregationszahlen zu erhalten, die dann – wie in Abb. 3.13(a) dargestellt – gegen die Zeit in MCS aufgetragen wurden.

Es fällt auf, daß in dem Graph – selbst bei sehr hohen MCS – keine Sättigung der gemittelten Aggregationszahlen auftritt, er stattdessen immer weiter ansteigt. Dies bedeutet, daß einige Cluster in ihren Größen weiter wachsen, auf diese Weise weiter zu den Werten von Glg. 3.1 beitragen und damit das System sein globales Gleichgewicht auch nach 200 Mio. MCS immer noch nicht erreicht hat. Stattdessen kann ein Wachstumsprozeß im Nicht-Gleichgewicht beobachtet werden.

Obwohl das System während der gesamten Simulation offensichtlich seinen globalen Gleichgewichtszustand nicht erreicht, kann man dennoch untersuchen, ob das Systemverhalten irgendwelche Besonderheiten aufweist. Hierzu wurden die Daten aus Abb. 3.13(a) doppelt-logarithmisch aufgetragen, wie in Abb. 3.13(b) dargestellt.

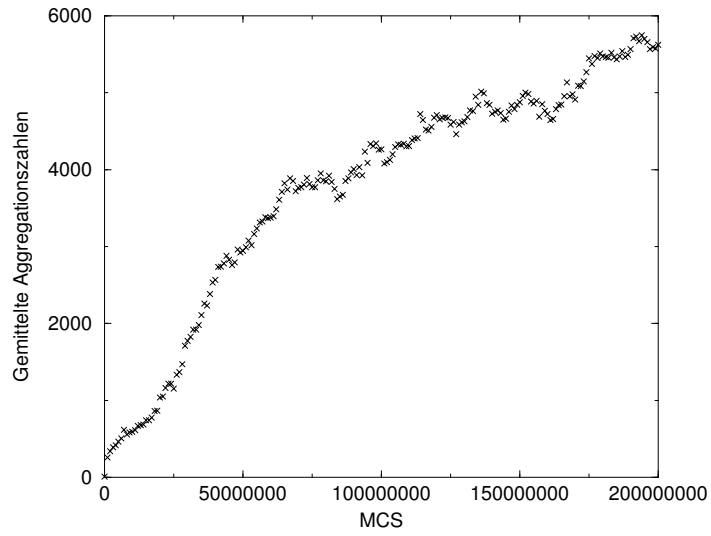
Man kann in diesem Graph sehr deutlich drei verschiedene Wachstums-Regionen erkennen, von denen die ersten beiden ein deutlich lineares Verhalten zeigen. Bei der dritten Region ist hingegen nur *sehr grob* ein lineares Verhalten zu erkennen, wenngleich auch hier – um eine quantitative Abschätzung zum Vergleich mit den beiden anderen Regionen zu erhalten – eine Gerade rechnerisch angepasst wurde.

Dieses bereichsweise lineare Verhalten der doppelt-logarithmisch dargestellten Verteilung $\chi(t)$ führt zu der Identifikation der Steigungen mit Exponenten m_i eines Potenzgesetzes und dem folgenden angenäherten Verhalten

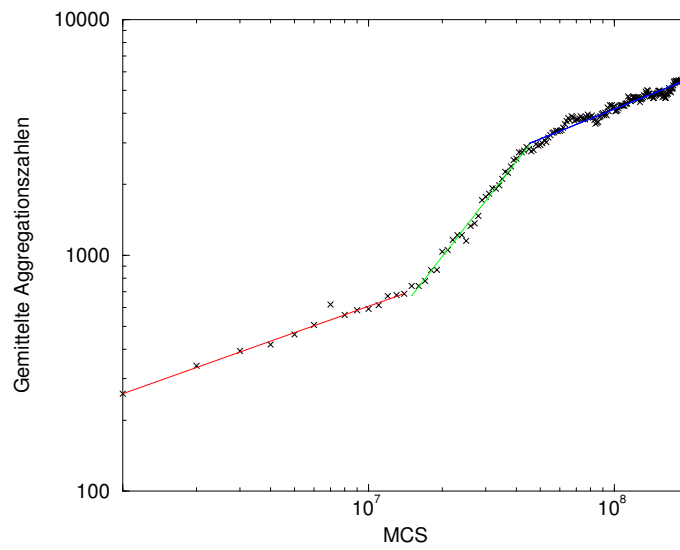
$$m_i = \frac{\ln(\chi_i(t))}{\ln(t)} \Rightarrow \chi_i(t) \propto t^{m_i} . \quad (3.2)$$

Die drei Regionen dieser Simulation mit ihren MCS-Bereichen und den Exponenten m_i sind in Tabelle 3.4 angegeben.

⁸Die Simulation dauerte insgesamt 25 Tage auf einer SUN Ultra2 mit 296 MHz und 640MB Hauptspeicher.



(a) Gemittelte Aggregationszahlen bis 200 Mio. Monte-Carlo Schritte.



(b) Doppelt-logarithmische Darstellung von Abb. 3.13(a).

Abbildung 3.13.: Langzeitverhalten der gemittelten Aggregationszahlen bei einer Simulation über 200 Mio. MCS von $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.01$ und einem Mischungsverhältnis Seife/Gemini von 90/10.

Die Existenz verschiedener Exponenten für die drei Regionen deutet auf unterschiedliche Wachstumsprozesse der Cluster während des Verlaufs der Simulation hin.

Eine Theorie, die sich mit Clusterwachstum – ursprünglich für Kristalle – beschäftigt, ist die des Prozesses der *Ostwald-Reifung* [Ber99]. In ihr wird das favorisierte Wachstum größerer Kristalle auf Kosten kleinerer beschrieben. Gewissermaßen *fressen* die großen Kristalle die kleineren in ihrer näheren Umgebung auf, so daß die Wahrscheinlichkeit, in diesem Gebiet kleinere Cluster zu finden, sehr gering wird.

Die Ostwald-Reifung ist ein spontaner Prozeß, bei der energetisch die Bildung großer Cluster gegenüber der kleinerer vorgezogen wird – der kinetische Energievorteil der Bildung kleiner Cluster wird durch den thermodynamischen Energievorteil der Bildung größerer Cluster überwogen.

Dieser Prozeß des „der Größere schluckt den Kleineren“ ist nicht auf Kristalle beschränkt, sondern kann auch mit dem Wirtschaftsleben und insbesondere dem in dieser Arbeit untersuchten Clusterwachstum bei Amphiphilen anhand der visualisierten Momentbilder assoziiert werden. Dabei muß nicht notwendigerweise der größte Cluster alle anderen schlucken – dieser Prozeß kann sich auch bei kleineren oder mittleren Clustergrößen abspielen, wenn der jeweils „Geschluckte“ noch kleiner ist.

In den durchgeführten Simulationen ist dieses grundsätzliche Verhalten der Ostwald-Reifung vielfach beobachtet worden. Zusätzlich kam es jedoch auch zur Vereinigung ähnlich großer Cluster.

Im Jahr 1994 hat Bray [Bra94] in diesem Zusammenhang drei Wachstumsregionen mit zugehörigen Wachstumsexponenten für die Phasenseparation bei binären Fluiden identifiziert, die bei den ersten beiden Regionen mit Exponenten von $1/3$ und 1 eine Ähnlichkeit mit den hier gefundenen Exponenten 0.3865 ± 0.0089 und 1.2854 ± 0.0237 aufweisen. Dennoch kann eine genauere Untersuchung eines möglichen Zusammenhangs erst durch zukünftige Publikationen erfolgen.

Zur Untersuchung der Unterschiede in den drei Wachstums-Regionen wurden zahlreiche Momentbilder visuell analysiert. Dabei stellte sich folgendes heraus:

Region 1 In dieser Region findet ausschließlich eine Mizellenbildung statt, die sich aus der zufälligen Anordnung der Amphiphile zu Beginn der Simulation entwickelt.

Region 2 In dieser Region werden neben Mizellen auch vesikelartige Aggregate beobachtet.

Region 3 In dieser Region bildet der überwiegende Teil der Amphiphile Vesikel (vgl. Abb. 3.15(b)).

Anfang 1998 untersuchten Egelhaaf und Schurtenberger [EgS99] u. a. mit Neutronenstreuung sowie zeitaufgelöster Licht-Streuung den Übergang von Mizellen zu Vesikeln in Systemen mit gemischten amphiphilischen Molekülen. So konnten z.B bei kleinwinkligen Neutronenstreuexperimenten für eine Verdünnungsserie einer Mischung aus einer Lecithin-Art (*egg yolk lecithin*) und Gallen-Salz (*bile salt*) im Verhalten der normierten Streuintensität als Funktion des Streuvektors drei Regionen identifiziert werden. Aus den Streu-Ergebnissen wurde dann auf das Aggregationsverhalten in den Regionen geschlossen.

Region 1 In dieser Region findet eine Änderung der Mizellenform von kleinen sphärischen hin zu länglichen, polymerartigen Strukturen statt.

Region 2 In dieser Region wird eine Koexistenz zwischen den länglichen, polymerartigen Mizellen und vesikelartigen Aggregaten beobachtet.

Region 3 In dieser Region finden sich ausschließlich Vesikel.

Dabei findet der Übergang von Mizellen zu der Zwischenphase sehr schnell statt, während sich der folgende Übergang zu Vesikeln sehr langsam vollzieht.

Obwohl einzelne experimentelle Details – wie z. B. die länglichen, polymerartigen Mizellen oder das *ausschließliche* Vorkommen von Vesikeln in der dritten Region – nicht in der Simulation beobachtet und damit bestätigt werden konnten, so ist dennoch eine hohe qualitative Ähnlichkeit sichtbar:

1. Sowohl in der Simulation, wie auch in dem Experiment finden sich drei Regionen mit unterschiedlichem Wachstumsverhalten in bezug auf die gebildeten Strukturen.
2. Die gebildeten Strukturen in den Regionen entsprechen sich weitgehend.

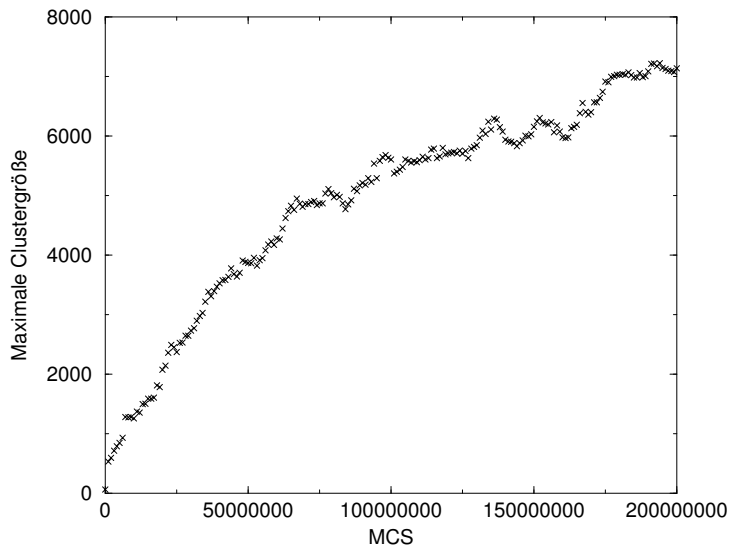
Diese Übereinstimmung zeigt die Realitätsnähe, die im Rahmen von Monte-Carlo Simulationen von Amphiphilen im Larson-Modell erreicht werden kann. Eine intensive Untersuchung der Mischphase in Region 2 wird dabei nachfolgenden Publikationen vorbehalten bleiben.

Maximale Clustergröße

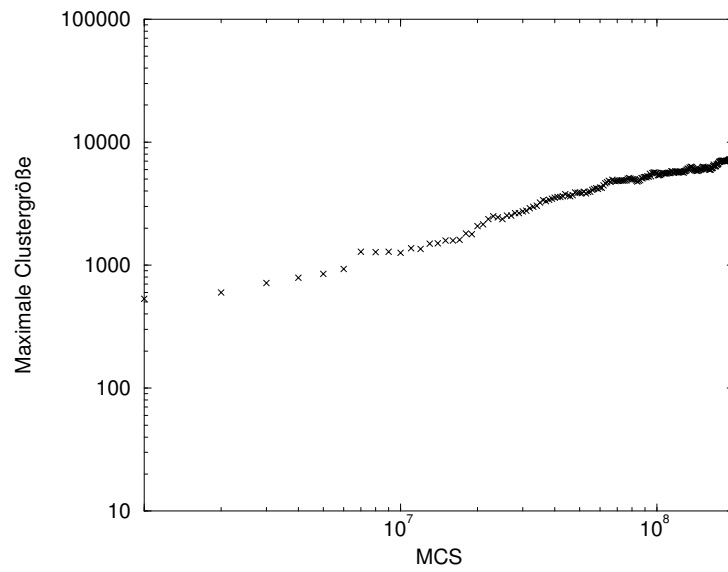
Zusätzlich zu dem Verhalten der gemittelten Aggregationszahlen wurde auch das zeitliche Verhalten der maximalen Clustergrößen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.14 dargestellt. Bei einem Vergleich des doppelt-logarithmisch aufgetragenen Verhaltens in Abb. 3.13(b) und 3.14(b) erkennt man, daß es im Verhalten der maximalen Clustergröße keine drei eindeutig definierbaren Regionen mehr gibt. Vielmehr zeigt der Graph – wenn auch nicht vollständig linear – einen deutlich gleichmäßigeren Anstieg, als dies bei den gemittelten Aggregationszahlen der Fall war. Dies bedeutet jedoch, daß der maximale Cluster keinen sehr großen Einfluß auf das Systemverhalten hat. Der Wachstumsprozeß der Cluster spielt sich also vor allem bei kleineren bis mittleren Clustergrößen ab.

Querverbindungen zwischen Mizellen und Vesikeln

Schließlich wurde für diese Simulation das qualitative Verhalten in bezug auf mögliche Querverbindungen zwischen Clustern bei weit fortgeschrittener Laufzeit betrachtet. Dabei wurden auch noch nach sehr langer Zeit, die deutlich über der der anderen durchgeführten Simulationen lag, Querverbindungen beobachtet. Während bei den kurzen Simulationen – üblicherweise 2.5 Mio. bis 10 Mio. MCS – maßgeblich gemischte und querverbundene Mizellen auftraten, konnte nach 119 Mio. MCS eine weitere Art querverbundener Strukturen im Rahmen des Modells nachgewiesen werden: eine **Querverbindung zwischen einer Mizelle und einem Vesikel**. Diese gebildete Struktur ist in Abb. 3.15(a) dargestellt. Um den inneren Aufbau des dabei dargestellten großen Clusters zu erkennen, wurde dieser schichtenweise zweidimensional visualisiert. Ein Querschnitt aus der Mitte des Clusters



(a) Maximale Clustergröße bis 200 Mio. Monte-Carlo Schritte.



(b) Doppelt-logarithmische Darstellung von Abb. 3.14(a).

Abbildung 3.14.: Langzeitverhalten der maximalen Clustergröße bei einer Simulation über 200 Mio. MCS von $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_{13}\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.01$ und einem Mischungsverhältnis Seife/Gemini von 90/10.

ist in Abb. 3.15(b) dargestellt. Sehr deutlich ist die für Vesikel charakteristische Anordnung hydrophiler und hydrophober Monomere zu erkennen, wie sie schon in Abb. 1.3(e) schematisch dargestellt wurde.

Somit wurde in dieser Simulation nicht nur ein Übergang von vorwiegend in Mizellen organisierten Amphiphilen zu vorwiegend in Vesikeln organisierten Amphiphilen beobachtet. Der Mechanismus von dimerischen Amphiphilen, als Querverbindungen zwischen Mizellen zu agieren, muß nun auch auf Vesikel ausgedehnt werden.

3.3.2.7. Hydrophobe Spacer

Bisher wurden alle Simulationen von Mischungen mit einem flexiblen hydrophilen Spacer bei den dimerischen Amphiphilen vorgenommen. Nun soll für verschiedene Spacerlängen untersucht werden, ob sich auch mit flexiblen hydrophoben Spacern der Stärke -1 , symbolisiert durch \mathcal{S}_i^- , querverbundene Mizellen ausbilden.

Dazu wurde eine Mischung von seifenartigen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und dimerischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1\mathcal{S}_i^-\mathcal{H}_1\mathcal{N}_1\mathcal{T}_4$ mit $i = 1, \dots, 13$ bei $T = 2.2$, $conc = 0.01$ und einem Mischungsverhältnis Seife/Gemini von 90/10 in wäßriger Lösung bis 2.5 Mio. MCS simuliert.

Bei der Analyse konnten bei keiner der Simulationen und Spacerlängen Querverbindungen gefunden werden. Der Grund hierfür ist in dem großen Energieverlust der hydrophoben Spacer-Monomere bei dem Kontakt mit der sie umgebenden wäßrigen Lösung zu sehen. Konnte bei den Simulationen mit hydrophilen Spacern der Entropieverlust bei der Bildung der Querverbindungen noch durch hinreichend viele Spacer-Monomere kompensiert werden, so ist dies bei flexiblen hydrophoben Spacern – wie sie in diesen Simulationen verwendet wurden – nicht möglich.

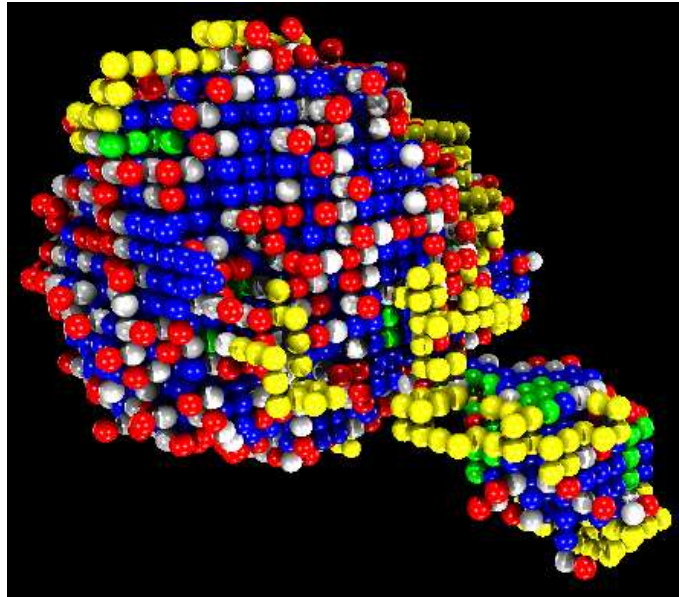
Wie Prabal Maiti [Mai99] in seinen Simulationen mit starren Spacern bei Mischungen von seifenartigen und dimerischen Amphiphilen beobachten konnte, sind dort – im Gegensatz zu Simulationen mit flexiblem Spacer – aber sehr wohl Querverbindungen zu finden.

3.3.3. Seifenartige und telechelische Amphiphile

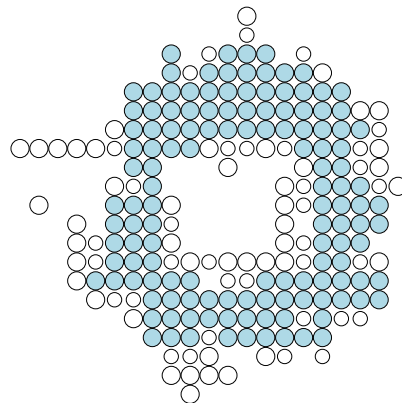
Schließlich wurden Mischungen aus seifenartigen und telechelischen Amphiphilen untersucht.

Ausbildung von querverbundenen Mizellen

Zur Untersuchung einer möglichen Ausbildung querverbundener Mizellen in einer Mischung aus seifenartigen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_4\mathcal{N}_1\mathcal{H}_1$ und telechelischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_1\mathcal{H}_{21}\mathcal{N}_1\mathcal{T}_1$ bei $T = 2.2$ und $conc = 0.03$ wurde für verschiedene Mischungsverhältnisse der durchschnittliche prozentuale Anteil querverbundener Mizellen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.16(a) (\circ) dargestellt. Es ist ein gleichmäßiges Ansteigen bis zu einem Mischungsverhältnis von 50/50 – wo ein Maximum erreicht wird – zu beobachten und danach ein ebenso gleichmäßiges Abfallen. Dieses Verhalten ist qualitativ und quantitativ ein anderes als bei einer Mischung von seifenartigen und dimerischen Amphiphilen mit gleichen Längen, Konzentrationen und Temperaturen, wie es in der gleichen Abbildung (\times) sowie Abb. 3.9(a) dargestellt ist.



(a) Querverbindung zwischen einer Mizelle und einem Vesikel bei MCS 119 Mio., $T = 2.2$, $conc = 0.01$, Verhältnis Seife/Gemini=90/10. Rote, graue und blaue Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf, neutralen Zwischenplatz und hydrophoben Schweif des seifenartigen Amphiphils – gelbe, weiße und grüne Kugeln symbolisieren hydrophilen Kopf/Spacer, neutralen Zwischenplatz und hydrophobe Schweife des dimerischen Amphiphils. Eine farbliche Unterscheidung zwischen den hydrophilen Köpfen und Spacern findet bei letzteren nicht statt.



(b) Querschnitt des Vesikels aus Abb. 3.15(a). Große blaue, kleine weiße und große weiße Kugeln symbolisieren hydrophobe, neutrale und hydrophile Plätze. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Amphiphilarten findet nicht statt.

Abbildung 3.15.: Querverbindung zwischen einer Mizelle und einem Vesikel.

Folgende Unterschiede sind zu erkennen:

- Während der Hang zur Bildung querverbundener Mizellen mit steigender Konzentration bei den dimerischen Amphiphilen kontinuierlich wächst, nimmt er bei den telechelischen Amphiphilen nach Erreichen von 50% wieder ab.
- Über alle Mischungsverhältnisse hinweg liegt der Hang zur Bildung querverbundener Mizellen mit telechelischen Amphiphilen deutlich unter dem von dimerischen Amphiphilen.

Einfluß der Stickerstärke

Um einen Eindruck vom Einfluß der Stickerstärke bei den telechelischen Amphiphilen in einer Mischung mit seifenartigen Amphiphilen zu bekommen, wurden für die beiden Stickerstärken -1 und -10 bei telechelischen Amphiphilen der Form $\mathcal{T}_1\mathcal{N}_1\mathcal{H}_{21}\mathcal{N}_1\mathcal{T}_1$ und den aus Abschnitt 3.3.3 bekannten Systemparametern zwei Simulationsreihen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.16(b) dargestellt.

Das qualitative Verhalten des Verlaufs in den Graphen ist für beide Stickerstärken ähnlich – zuerst erfolgt ein Anstieg des Hangs zur Ausbildung querverbundener Mizellen bis bei einem Mischungsverhältnis 50/50 ein Maximum erreicht wird. Danach erfolgt bei beiden Graphen ein Abfallen.

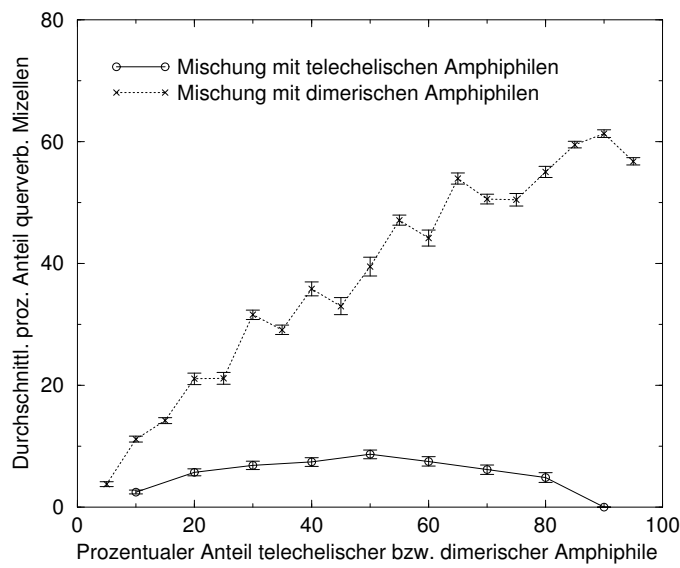
Weiterhin ist klar zu erkennen, daß der Graph für die Stickerstärke -10 für fast alle Mischungsverhältnisse deutlich über dem für die Stickerstärke -1 liegt. Das bedeutet aber, daß eine größere Stickerstärke die Ausbildung von Querverbindungen begünstigt.

3.4. Ausblicke

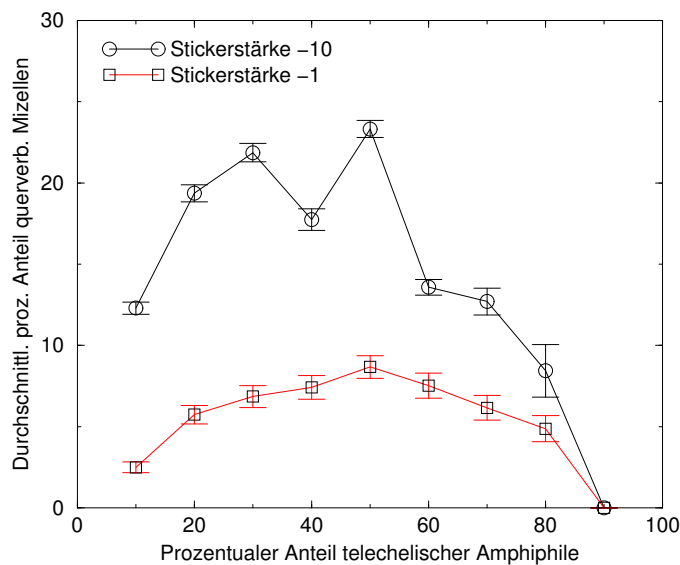
In dieser Arbeit wurden neben binären Mischungen der vier vorgestellten Amphiphilarten – seifenartige, lipidartige, dimerische und telechelische – mit Wasser insbesondere Mischungen zweier verschiedener Amphiphilarten – einschweifige und zweischweifige – in wäßriger Lösung durchgeführt. Bei allen untersuchten Mischungen zweier Amphiphilarten wurden querverbundene Mizellen nachgewiesen und quantitativ erfaßt. Dies war nur möglich durch die Entwicklung und Verwendung eines Algorithmus zur *direkten* automatisierten Erkennung von Querverbindungen.

Gerade dieser Algorithmus bietet sich an, um weitere Systeme qualitativ und quantitativ auf die Ausbildung querverbundener Aggregate zu untersuchen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden konnten. Es sind dies insbesondere Mischungen zweier Amphiphilarten mit Wasser *und* Öl. Ebenso bestehen noch keine quantitativen Untersuchungen zu Mischungen mit dimerischen Amphiphilen, die einen starren hydrophilen oder hydrophoben Spacer besitzen. Denn qualitativ hatte Prabal Maiti in [Mai99] schon die Existenz von querverbundenen Mizellen durch starre hydrophobe Spacer nachgewiesen. Im Gegensatz dazu konnten in den hier durchgeführten Simulationen mit flexiblem hydrophoben Spacer *keine* Querverbindungen gefunden werden.

Darüberhinaus wurde bei Mischungen von seifenartigen und telechelischen Amphiphilen ein anderes quantitatives Verhalten bei der Ausbildung querverbundener Mizellen beobachtet,



(a) Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen in einer Mischung aus seifenartigen und telechelischen bzw. dimerischen Amphiphilen in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an telechelischen bzw. dimerischen Amphiphilen bei $T = 2.2$ und $conc = 0.03$.



(b) Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen in einer Mischung aus seifenartigen und telechelischen Amphiphilen in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil an telechelischen Amphiphilen bei $T = 2.2$ und $conc = 0.03$ für die beiden Stickerstärken -1 (vgl. Abb. 3.16(a)) und -10 .

Abbildung 3.16.: Verhalten des durchschnittlichen prozentualen Anteils querverbundener Mizellen bei Mischungen mit telechelischen Amphiphilen.

als bei Mischungen mit dimerischen Amphiphilen. Die Ursachen dieser Unterschiede müssen in weiteren Simulationen abgeklärt werden.

An einigen Stellen dieser Arbeit wurden weiterhin große Ähnlichkeiten zu experimentellen Erkenntnissen festgestellt. Es war dies insbesondere der Übergang von Mizellen zu Vesikeln mit den drei verschiedenen Wachstumsregionen (vgl. Abb. 3.13(b)). Um einen grundlegenden Eindruck von dem Prozeß der Vesikelbildung bekommen zu können ist gerade die Entwicklung des Systems in der zweiten Region, einer Art „Mischphase“ aus mizellen- und vesikelartigen Aggregaten, von großem Interesse und sollte noch eingehender untersucht werden.

A. Clustercount-Algorithmen

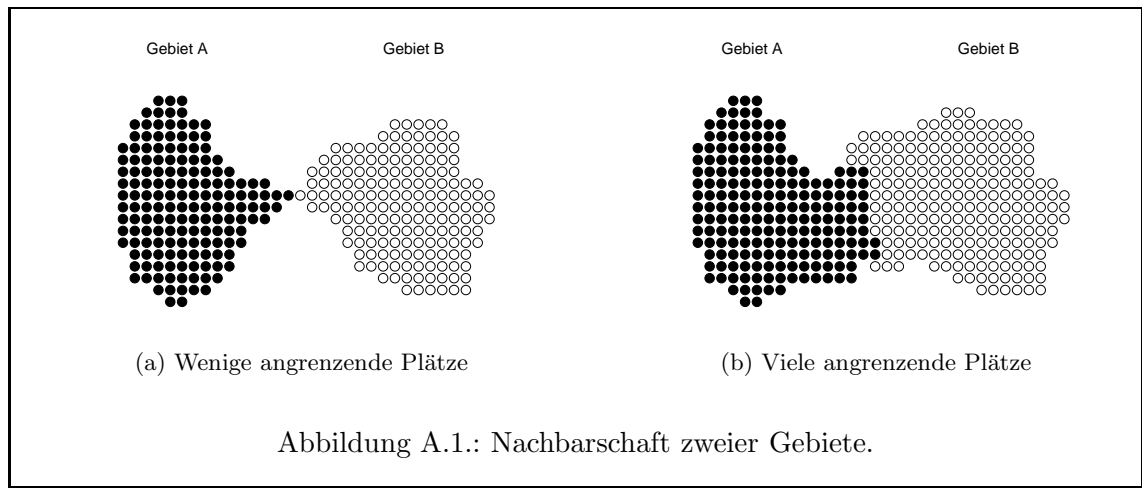
A.1. Allgemeines

Clustercount-Algorithmen werden in dieser Arbeit verwendet, um Anzahl und Größe der bei den Monte-Carlo Simulationen berechneten Amphiphilaggregate (*Cluster*) zu bestimmen, um Querverbindungen zwischen ihnen (vgl. Anhang B) zu finden sowie um einzelne Amphiphile samt Cluster für eine weitere Analyse oder Visualisierung herauszugreifen. Dabei können zwei grundsätzliche Sichtweisen eines Clusters gewählt werden:

Deterministisch: Zwei besetzte Gitterplätze gehören zu demselben Cluster, wenn sie nächste Nachbarn sind.

Probabilistisch: Zwei besetzte Gitterplätze gehören mit einer fest vorgegebenen Wahrscheinlichkeit zu demselben Cluster, wenn sie nächste Nachbarn sind.

Die Realisierung der deterministischen Variante kann dabei durch den Algorithmus von Hoshen-Kopelman [HoK76, Rie97, StA94] erfolgen, die probabilistische Variante z. B. durch den Algorithmus von Coniglio-Klein.



Der Unterschied zwischen beiden Varianten läßt sich anhand der beiden Gebiete A und B in Abb. A.1(a) und Abb. A.1(b) illustrieren.

Während der deterministische Algorithmus von Hoshen-Kopelman die beiden Gebiete A und B sowohl in Abb. A.1(a), wie auch in Abb. A.1(b) als ein einziges Cluster betrachtet, ist für den probabilistischen Algorithmus von Coniglio-Klein durch die sehr viel geringere Zahl

der benachbarten Plätze der Gebiete A und B in Abb. A.1(a) auch die Wahrscheinlichkeit, daß beide Gebiete zu einem Cluster gehören, sehr viel geringer als in Abb. A.1(b).

Da die zu untersuchenden Amphiphile aus einer Kette verbundener Gitterplätze bestehen, ist bei beiden Varianten der Clusterbegriff entsprechend auf Amphiphile auszudehnen.

Zur Analyse der Systeme in den Simulationen dieser Arbeit wurde aufgrund seines deterministischen Charakters (fast) ausschließlich der Algorithmus von Hoshen-Kopelman verwendet. Daher wird dieser im folgenden ausführlich erläutert.

A.2. Der Algorithmus von Hoshen-Kopelman

A.2.1. Grundidee und Verwirklichung

Bei dem Algorithmus von Hoshen-Kopelman¹ [HoK76] geht man das Gitter platzweise ab – Zeile für Zeile und Ebene für Ebene. Dabei wird anhand der schon bearbeiteten besetzten nächsten Nachbarn entschieden, welche Clusternummer der aktuelle besetzte Platz bekommt. Es kann jedoch vorkommen, daß sich im weiteren Verlauf eine „falsche“ Nummerierung einiger Plätze herausstellt. Daher wäre eigentlich ein weiterer Lauf durch das Gitter nötig, um diese Plätze zu reklassifizieren.

Durch den Algorithmus von Hoshen-Kopelman wird anhand einer Unterscheidung von „richtigen“ und „falschen“ Plätzen, die über Zusatzinformationen in einer Art „Metaindex“ realisiert sind, dieser zusätzliche Lauf vermieden.

Bei diesem „Metaindex“ $n(i)$ handelt es sich einfach um eine Liste, in die Informationen zum Cluster mit der Nummer i abgelegt werden. Ist $n(i) > 0$, dann ist das Cluster mit der Nummer i „richtig“ nummeriert, und $n(i)$ gibt die zugehörige Clustergröße an. Ist $n(i) < 0$, so ist das Cluster mit der Nummer i falsch nummeriert, und seine „richtige“ Nummer ist $-n(i)$. Dabei kann $n(-n(i))$ natürlich wiederum negativ sein. Daher ist es notwendig, um die „richtige“ Nummer zu erhalten, sich durch die Liste n rekursiv so lange „durchzuhangeln“, bis ein $n(u) > 0$ ist. Dann ist das zugehörige u die gesuchte „richtige“ Clusternummer.

Die Idee der Mitführung von Metainformationen sowie das damit verbundene „Durchhangeln“ zur Bestimmung der „richtigen“ Clusternummer stellt den Kern des Algorithmus' nach Hoshen-Kopelman dar und ist durch das folgende Programm-Listing exemplarisch dargestellt.

```
c    Wenn wir keinen oberen Nachbarn haben, oder er
c    schon 'richtig' nummeriert ist, dann ueberspringe die
c    Reklassifizierung und mache mit dem hinteren Nachbarn weiter

        if(.not.top.or.n(ltop).ge.0) goto 12

c    Er ist nun also 'falsch' nummeriert, hat also eine negative
c    Clusternummer

c    Hole in ms die negative Clusternummer des oberen Nachbarn ...
```

¹Hier in einem dreidimensionalen Gitter.

```

ms=n(ltop)

c ... negiere die Clusternummer, ...

13 mtop=-ms

c ... um an die 'richtige' zugehoerige Clusternummer mtop
c zu kommen ...

ms=n(mtop)

c (Wenn die Nummer immernoch negativ ist - dieses Cluster also auch
c falsch nummeriert wurde, dann hangel dich solange durch n, bis
c mit mtop die 'richtige' Clusternummer gefunden wurde)

if(ms.lt.0) goto 13

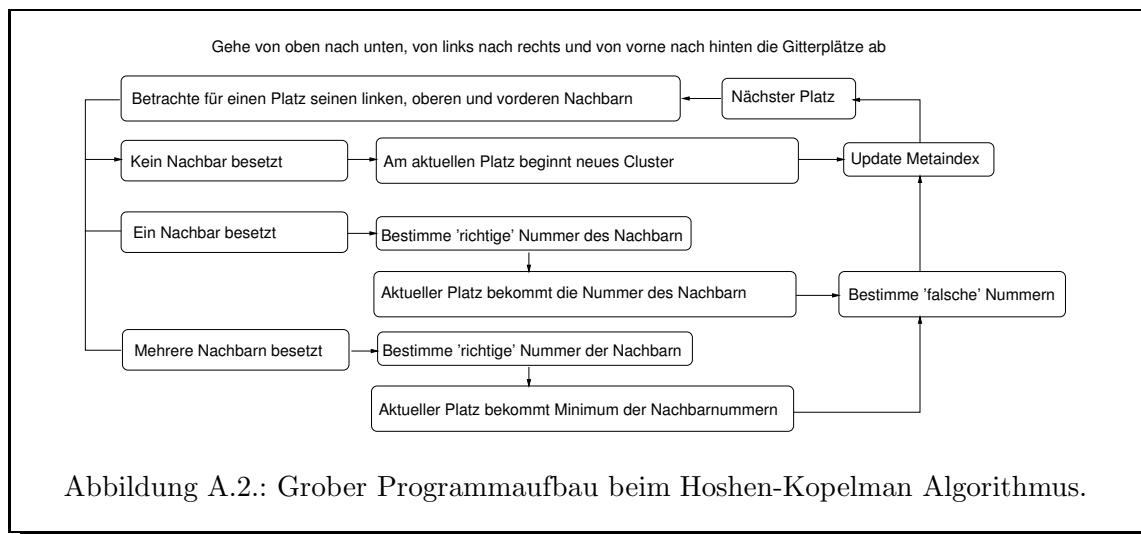
c ... und lasse ltop auf diese 'richtige' Clusternummer zeigen.

n(ltop)=-mtop

12 continue

```

Um diesen Kern herum wird dann das Programm zum Hoshen-Kopelman Algorithmus aufgebaut. Sein grober schematischer Aufbau ist in Abb. A.2 dargestellt.



In diesem Programm werden zunächst die auf Cluster zu untersuchenden Plätze in einem Gitter, z. B. der Größe $l \times l \times l$, als besetzt markiert. Dann wird dieses Gitter platzweise unter Berücksichtigung der gewählten Randbedingungen durchgegangen – in einer Ebene Spalte für Spalte und auf diese Weise Ebene für Ebene. Das Gitter ist dabei linear abgespeichert, und mit Hilfe eines weiteren Gitters der Größe $l \times l + l$ werden die Clusternummern der Nachbarplätze zur Auswertung zwischengespeichert.

Für jeden Platz p werden dann die schon besuchten oberen $(p - 1)$, linken $(p - l)$ und vorderen $(p - l^2)$ Nachbarplätze betrachtet. Ist keiner dieser Plätze besetzt, d.h. schon

nummeriert, dann beginnt bei p ein neues Cluster, er bekommt eine neue Clusternummer k , und seine Größe wird in den Metainformationen $n(k)$ auf 1 initialisiert.

Ist nur einer dieser Nachbarn besetzt, so wird p diesem Cluster zugerechnet und bekommt die – eventuell durch „Durchhangeln“ bestimmte „richtige“ – Clusternummer j seines Nachbarn. Damit ist dieses Cluster um einen Platz gewachsen, und die neue Größe muß in den Metainformationen vermerkt, also $n(j)$ um eins erhöht werden.

Ist mehr als ein Nachbar besetzt, dann werden zu all diesen Nachbarn – wie beschrieben – die „richtigen“ Clusternummern bestimmt. Der aktuelle Platz erhält dann die kleinste Clusternummer m aller besetzten Nachbarplätze, und die Größe zu dieser Clusternummer $n(m)$ muß in den Metainformationen um eins erhöht werden.

Haben nicht alle besetzten Nachbarplätze mit den Nummern f_i die gleiche minimale, „richtige“ Clusternummer m , so müssen auch diese f_i dem Cluster mit der minimalen Nummer zugerechnet werden. Das geschieht, indem alle davon verschiedenen Nummern in $n(f_i)$ als „falsch“ markiert werden und auf die minimale Nummer m zeigen, es wird also $n(f_i) = -m$ gesetzt. Schließlich muß die Clustergröße $n(m)$ des Clusters m noch um die entsprechenden Clustergrößen $n(f_i)$ erhöht werden.

Im trivialen Fall, daß der aktuelle Platz nicht besetzt ist, wird sofort zum nächsten weitergegangen.

Wenn alle Gitterplätze besucht wurden, dann können die Metainformationen zu den dort abgelegten „richtigen“ Clusternummern analysiert werden. Man erhält diesbezüglich dann Informationen zu den einzelnen Größen und somit zur Verteilung der Clustergrößen.

Für eine hervorragende Erläuterung des Algorithmus’ anhand eines zweidimensionalen Beispiels verweise ich auf [Rie97].

A.2.2. Notwendige Modifizierung des Algorithmus’

Obwohl die aus dem Hoshen-Kopelman Algorithmus gewonnenen Informationen zu den Clustergrößen sehr hilfreich sind, so hatte der Algorithmus in seiner ursprünglichen Form für das Themengebiet dieser Arbeit jedoch einige Nachteile und mußte daher modifiziert werden.

Monomersichtweise und Amphiphilsichtweise Der ursprüngliche Algorithmus geht platz- bzw. monomerweise vor. In den Simulationen dieser Arbeit interessiert bei der Angabe von Clustergrößen jedoch nicht die Anzahl beteiligter Gitterplätze, sondern – da Amphiphile aus mehreren Gitterplätzen bestehen – die Anzahl beteiligter Amphiphile.² Dies gilt insbesondere bei Mischungen zweier Amphiphilarten, wo auch Fragestellungen wie „Wieviel Amphiphile der Art **A** und wieviele der Art **B** befinden sich im Cluster mit der Nummer **X**?“ interessieren können.

Keine Zuordnung der Amphiphile zu Clustern Weiterhin ist es nicht möglich, einzelne Amphiphile einem bestimmten Cluster zuzuordnen und umgekehrt. Gerade diese Informationen sind aber sehr wichtig, wenn z. B. das System nach Querverbindungen untersucht (vgl. Anhang B) oder einzelne Cluster für eine Visualisierung oder Analyse separat herausgegriffen werden sollen.

²Oder Teilketten einzelner Amphiphile.

Die Erfüllung dieser zusätzlichen Anforderungen wurde durch das Mitführen einer weiteren Liste während des ursprünglichen Algorithmus' realisiert. Jeder Platz in dieser Liste korrespondiert dabei mit genau einem der im System befindlichen Amphiphile und beinhaltet schließlich dessen zugehörige „richtige“ Clusternummer.

Die Analyse dieser Liste liefert die bereits angesprochenen gewünschten und notwendigen Informationen.

B. Erkennung querverbundener Mizellen

B.1. Vorgehensweise

Bei den Simulationen von Mischungen aus seifenartigen und dimerischen, seifenartigen und lipidartigen, sowie seifenartigen und telechelischen Amphiphilen in einer wäßrigen Lösung wurden in Kapitel 3 nicht nur gemischte, sondern auch querverbundene Mizellen gefunden. Dabei wurde der erste qualitative Nachweis zunächst rein visuell durch Betrachtung des Systems geführt. Einige Beispiele hierfür sind, wie bereits an anderer Stelle vorgestellt, in den Abbildungen 3.8(a) und 3.8(b) sowie Abb. 3.15(a), die eine Querverbindung zwischen einer Mizelle und einem Vesikel zeigt, gegeben.

Obwohl schon die reine Existenz von Querverbindungen (*cross-links*) bei diesen Arten von Mischungen eine wichtige Erkenntnis ist, möchte man auch qualitative Untersuchungen diesbezüglich durchführen. So interessiert z. B. als Maß für ihr Auftreten der Anteil querverbundener Mizellen von allen gefundenen Mizellen in Abhängigkeit vom Anteil an dimerischen Amphiphilen in der Lösung (siehe z. B. Abb. 3.9(a)). Zur Untersuchung solcher Fragestellungen ist die rein visuelle Vorgehensweise nicht geeignet. Sie ist aufwendig, fehleranfällig und nicht automatisierbar.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein einfacher Algorithmus entwickelt, mit dessen Hilfe Querverbindungen durch jegliche Art zweiseitiger Amphiphile – seien es nun dimerische, lipidartige oder telechelische – automatisiert und zuverlässig gefunden werden können.

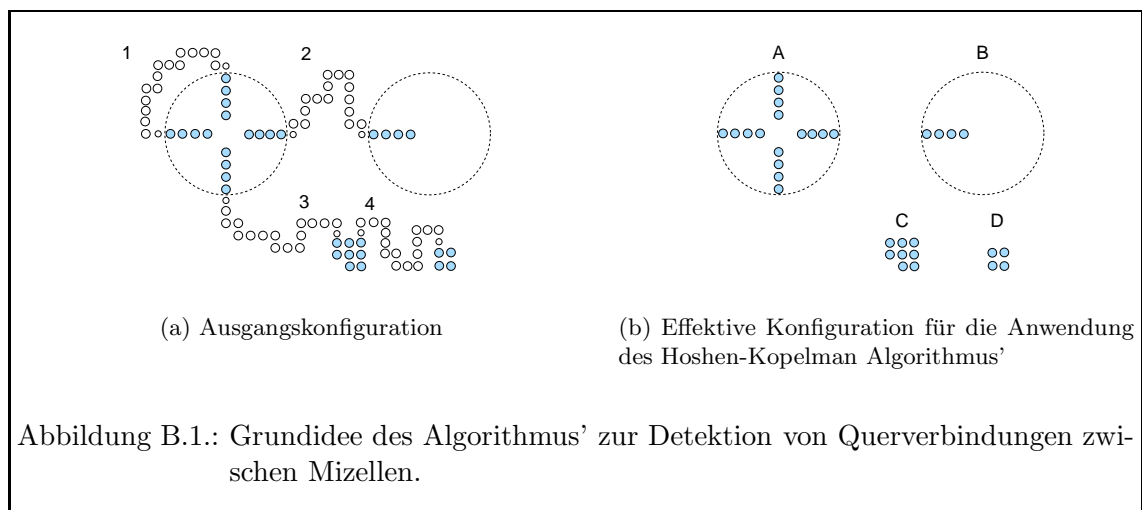


Abbildung B.1.: Grundidee des Algorithmus' zur Detektion von Querverbindungen zwischen Mizellen.

Die Grundidee des Algorithmus' ist in Abb. B.1 für den Fall von Mischungen mit dime-

rischen Amphiphilen veranschaulicht. In Abb. B.1(a) ist eine Ausgangskonfiguration mit zwei Mizellen – symbolisiert durch zwei Kreise – und vier dimerischen Amphiphilen – nummeriert von eins bis vier – dargestellt, anhand der der Algorithmus vorgestellt werden soll. Die anderen die Mizellen bildenden seifenartigen Amphiphile tauchen nicht in dem Bild auf, gleichwohl sind sie aber vorhanden und tragen implizit zu ihren Größen bei.

Ziel des Algorithmus¹ ist es, sowohl beide einzelne Mizellen wie auch Amphiphil 2 als ihre Querverbindung zu erkennen. Um dies zu erreichen, wird folgenderweise vorgegangen:

1. In einem zweiten Gitter werden die Schweife aller Amphiphile mit einer Nummer, die sie eindeutig ihrem jeweiligen „Gesamtamphiphil“ zuordbar macht, markiert. Sind im gesamten Gitter z. B. n_{st} seifenartige (*single tail*) und n_{di} dimerische Amphiphile, so können für die seifenartigen – sie besitzen nur einen Schweif – die Nummern $1 \dots n_{st}$, für den jeweils ersten Schweif der dimerischen Amphiphile die Nummern $n_{st} + 1 \dots n_{st} + n_{di}$ und für den jeweils zweiten Schweif die Nummern $n_{st} + n_{di} + 1 \dots n_{st} + 2n_{di}$ gewählt werden. Mit dieser Numerierung können dann z. B. dem ersten dimerischen Amphiphil seine beiden Schweife mit den Nummern $n_{st} + 1$ und $n_{st} + n_{di} + 1$ zugeordnet werden, usw.

Die Spacer, Köpfe und neutralen Plätze der Amphiphile werden *nicht* in das zweite Gitter eingetragen. Das zweite Gitter sieht dann für dieses Beispiel aus wie in Abb. B.1(b) dargestellt. Die Mizellen bestehen nur noch aus einem hydrophoben Kern von Schweifen.

2. Mit diesem zweiten Gitter wird ein modifizierter Hoshen-Kopelman Algorithmus (vgl. Anhang A und [HoK76, Rie97]) durchgeführt, der zusätzlich zu den Clustergrößen auch die Information zurückgibt, welche Schweifnummer $1 \dots n_{st} + 2n_{di}$ zu welchem Cluster gehört. Zwar arbeitet der Hoshen-Kopelman Algorithmus monomerweise, ausgewertet wird jedoch schweifweise. In dem Beispiel würden die Cluster A, B und C aus Abb. B.1(b) gefunden. D besteht nur aus einem einzigen Schweif, stellt also demnach kein Cluster dar.
3. Betrachte nun jedes dimerische Amphiphil als potentielle Querverbindung. Dazu vergleiche die Clusternummern der zugehörigen beiden Schweife und garantiere eine minimale Clustergröße, ab der ein Cluster als Mizelle bezeichnet und erst für das Crosslinking berücksichtigt wird. Diese Mindestgröße wurde mit sechs Schweifen angesetzt – für jede Raumorientierung bzw. jeden nächsten Nachbarn einer. Hierbei ist zu beachten, daß dimerische Amphiphile durch das Vorhandensein von zwei Schweifen z. B. bei gemischten Mizellen doppelt zu einer eventuellen Überschreitung der Mindestgröße beitragen.

- Wenn beide Schweife eines dimerischen Amphiphils die gleiche Clusternummer haben und das zugehörige Cluster die Mindestgröße hat, dann handelt es sich um eine gemischte Mizelle und das Amphiphil fungiert z. B. als „Henkel“. In unserem Beispiel würde Amphiphil 1 erkannt werden. Dieses Amphiphil kann keine Querverbindung sein.
- Wenn beide Schweife verschiedene Clusternummern haben¹ und *beide* zugehöri-

¹Allein mit dieser Bedingung wären sowohl Amphiphil 2 und 3 Querverbindungskandidaten.

gen Cluster die Mindestgröße haben,² dann wurde eine wirkliche Querverbindung gefunden. In unserem Beispiel ist dies Amphiphil 2.

Anhand der Informationen, welche dimerischen Amphiphile Querverbindungen sind, kann nun ein zweiter modifizierter Hoshen-Kopelman Algorithmus durchgeführt werden, bei dem jedes Amphiphil in seiner Gesamtheit in dem zweiten Gitter markiert wird. Auf diese Weise wird es möglich, Verbände von querverbundenen Mizellen durch geeignete weitere Programme einzeln herauszugreifen, zu visualisieren und zu analysieren.

B.2. Einfluß der gewählten Mindestmizellengröße

In dem beschriebenen und bei der Analyse verwendeten Algorithmus zur Erkennung von Querverbindungen wurde eine Mindestgröße eines Clusters von sechs Schweifen vorausgesetzt, damit er als „Mizelle“ gilt und für die Findung von Querverbindungen berücksichtigt wird. Im folgenden wird dies mit „Mizellendefinition“ bezeichnet.

Die Wahl dieser Größe mag, obwohl sie in bezug auf die Nachbarschaftsverhältnisse im Gitter – ein Gitterpunkt hat sechs nächste Nachbarn – und den Abschirmungscharakter der hydrophilen Amphiphilköpfe sinnvoll ist, willkürlich erscheinen. Denn bei der Berechnung der kritischen Mizellenkonzentration reichte es für das Vorhandensein einer „Mizelle“ schon, wenn zwei Amphiphile zu einem Cluster gehörten. Daher wurde zur Abschätzung des Einflusses der „Mizellendefinition“ der Algorithmus an der betreffenden Stelle entsprechend geändert und anhand einer typischen Simulation die Ergebnisse gegenübergestellt.

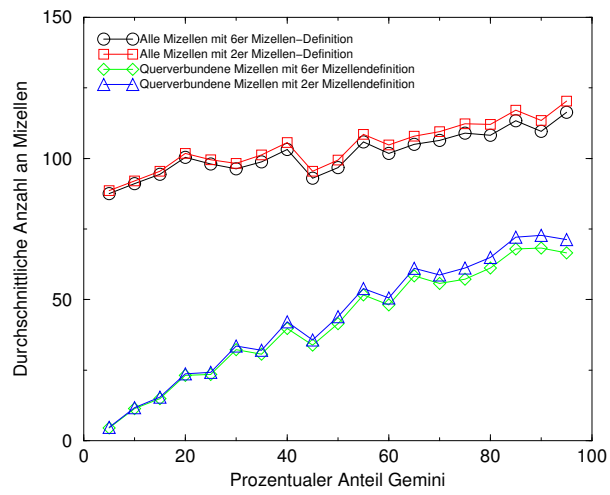
Folgende Änderungen wurden durchgeführt:

- Bei der Berechnung der Clustergröße wurde wieder schweifweise gezählt. Diesmal tragen jedoch dimerische Amphiphile, bei denen sich beide Schweife in demselben Cluster befinden, nur mit dem Faktor 0.5 zur Clustergröße bei. Somit erhalten wir dann für ein dimerisches Amphiphil mit seinen beiden Schweifen einen Gesamtbeitrag von 1.0. Dimerische Amphiphile, die nur mit *einem* Schweif am Cluster beteiligt sind, tragen auch mit 1.0 bei. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß ein einzelnes dimerisches Amphiphil, dessen beide Schweife Kontakt haben, nicht irrtümlich als Cluster oder Mizelle gezählt wird.
- Die Mindestgröße – im bereits geschilderten Sinne – beträgt 2.

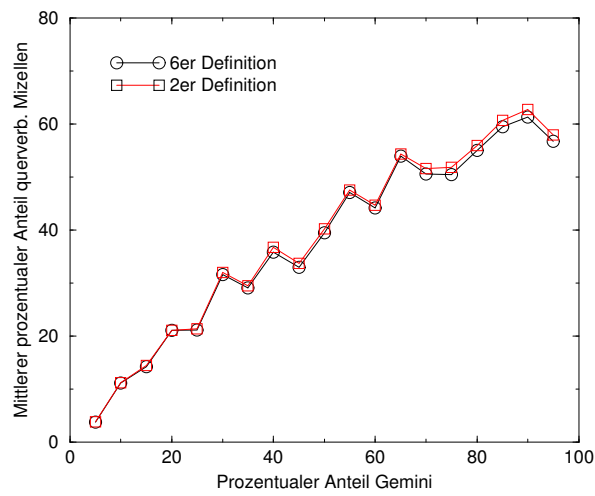
Bei der Messung der durchschnittlichen Gesamtanzahl an Mizellen und der durchschnittlichen Anzahl querverbundener Mizellen in Abhängigkeit vom Anteil der dimerischen Amphiphile bei einer Mischung mit seifenartigen Amphiphilen bei $T=2.2$ und einer Gesamtkonzentration von 0.03 ergibt sich das in Abb. B.2 dargestellte Verhalten.

Aus diesem Graph ist ersichtlich, daß es keinen Unterschied im qualitativen Verhalten gibt und quantitativ beim geänderten Algorithmus nur eine sehr geringe Abweichung nach oben zu verzeichnen ist. Der Einfluß der Definition, ob ein Cluster mit einer Mindestgröße von 2 oder 6 als Mizelle bezeichnet wird, kann in den von mir durchgeführten Simulationen also vernachlässigt werden.

²Erst hier fällt die Unterscheidung zwischen Amphiphil 2 und 3.



(a) Durchschnittliche Mizellenzahlen



(b) Durchschnittlicher prozentualer Anteil querverbundener Mizellen

Abbildung B.2.: Einfluß der Mizellendefinition im Algorithmus auf die Ergebnisse.

C. Praktische Durchführung

In diesem Anhang werden nun noch kurz einige, bei der praktischen Durchführung dieser Arbeit gewonnenen, Erfahrungen dargestellt. Diese beziehen sich sowohl auf die Strukturierung der eigentlichen Simulationsprogramme, wie auch der daran angepaßten und anschließend benötigten Auswertungsprogramme.

C.1. Simulationsprogramme

Generell hat es sich vorteilhaft gezeigt, die Verwendung monolithischer Programme im Sinne von „ein Programm für Alles“ zu minimieren und stattdessen entsprechend der bereits jahrzehntelang praktisch erprobten „UNIX Philosophie“ [Gan95] einen Satz auf konkrete Aufgaben spezialisierter und aufeinander abgestimmter Programme zu bevorzugen.

Dies beginnt bereits bei der Konzeption des eigentlichen Simulationsprogramms. Hier wurde darauf geachtet, außer dem Ausgabedaten produzierenden Algorithmus so wenig wie möglich Analyseaufgaben mit hineinzunehmen. Manchmal läßt sich dies jedoch nicht vermeiden, wenn beispielsweise bei der Simulation eine Unmenge an Daten anfallen, die direkt an Ort und Stelle im selben Programm analysiert und damit in ihrem relevanten Umfang reduziert werden müssen. Dies war in den Simulationen dieser Arbeit nicht der Fall.

Folgende Vorteile bringt der verwendete Ansatz:

- Große monolithische Programme sind schwer zu debuggen. Es ist möglich, daß Fehler in Auswertungsroutinen – z. B. nicht korrekt verwendeter Speicher – die Ergebnisse der Simulation verfälschen. Die große Gefahr liegt hierbei u. a. in der Verschleppung nicht erkannter Fehler – wie sie immer auftreten können – und der erst später gewonnenen Erkenntnis, daß aufgrund eines kleinen Fehlers alle bisherigen Simulationsergebnisse fehlerbehaftet sind und mit einem korrigierten Programm nochmals gewonnen werden müssen. Kleinere spezialisierte Programme sind überschaubarer und bieten weniger Angriffspunkte für Programmfehler. Durch die Entkoppelung der Aufgaben sind Programmfehler, wenn sie denn doch auftreten sollten, auf ein Programm beschränkt und können nicht die anderen unabsichtlich in ihrem Ablauf beeinflussen.
- Erfahrungsgemäß kann sich die Zielrichtung bei der Auswertung der Simulationsdaten auf Grundlage nach und nach gewonnener Erkenntnisse verändern. Geschieht die gesamte Auswertung im Simulationsprogramm, dann muß für die Beleuchtung eines anderen Aspektes für einen gegebenen Parametersatz das Simulationsprogramm umgeschrieben, debugged und für den selben Parametersatz nochmals ausgeführt werden.

Damit ist weder eine effektive Nutzung der vorhandenen Rechenkapazitäten gewährleistet, noch wird mit zeitlichen Terminzwängen (Abgabetermin der Arbeit) vorteilhaft umgegangen. Eine Simulation dieser Arbeit dauerte beispielsweise 25 Tage. Hier wäre eine mehrfache Ausführung in Hinsicht mehrerer nach und nach notwendiger Auswertungsaspekte zeitlich nur mit erheblichen Problemen möglich gewesen.

Weiterhin wurden alle Daten einer Simulation in einer Datei gespeichert und nicht auf viele verschiedene aufgeteilt. Zu den gespeicherten Daten gehören auch die verwendeten Parameter, wie Temperatur, Anfangswert (*seed*) der Zufallszahlen, Konzentrationen, verwendete Randbedingungen, Konfigurationsänderungen etc., so daß anhand dieser einen Datei sofort ersichtlich ist, was genau wie simuliert wurde.

Dieser Ansatz bringt auch Vorteile bei der nachgeschalteten Analyse der Simulationsdaten, da jedes Analyseprogramm immer auf alle relevanten Informationen zugreifen kann und sie nicht aus einer Vielzahl eventuell „diffundierender“ Dateien zusammensuchen muß.

Zur Minimierung des verwendeten Speicherplatzes wurde die jeweils aus einer Simulation gewonnene Simulationsdatei komprimiert gespeichert.

C.2. Auswertungsprogramme

Separate Auswertungsprogramme resultieren aus der bereits beschriebenen weitgehenden Entkoppelung von Simulation und Auswertung. Sie sind so konzipiert, daß sie als Eingabestrom die gesamte Simulationsdatei verwenden, deren Daten dann bearbeiten und – in einer möglichst zur Weiterverarbeitung durch andere Programme aufbereiteten Form – ausgeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl solcher Programme geschrieben. Für (nicht zeitkritische) Auswertungen bietet sich aufgrund ihrer mächtigen Funktionen zur Zeichenkettenverarbeitung und ihren regulären Ausdrücken die von Larry Wall entwickelte Programmiersprache `Perl` an, aber auch `C` kann – wenn auch mit deutlich mehr Programmieraufwand – insbesondere für zeitkritische Analysen verwendet werden. So wurde im Rahmen dieser Arbeit z. B. der Algorithmus zur Erkennung querverbundener Mizellen in `C` implementiert.

Auswertungsprogramme wurden u. a. zur Berechnung und Ausgabe der gemittelten Aggregationszahlen, der maximalen Clustergrößen oder zur Umwandlung der jeweiligen Besetzung des Gitter in für Visualisierungsprogramme wie `povray` und `geomview` geeignete Eingabedateien verwendet.

Als Nachweis für die vielen Vorteile, die diese Vorgehensweise bietet, werden nun abschließend einige Beispiele aus der Praxis genannt.

Beispiel 1: Berechnung der gemittelten Aggregationszahlen

```
zcat laron4.dat.gz|result2sums2ns.vs.time.pl > sums2ns.vs.time
```

Die Simulationsdaten `laron4.dat.gz` werden durch `result2sums2ns.vs.time.pl` analysiert und die Ergebnisse in die Datei `sums2ns.vs.time` geschrieben. In dieser Datei befinden

sich nun die nach Glg. 3.1 ermittelten Werte in Abhängigkeit von der Zeit. Diese Datei kann mit `xmgr` dargestellt und weiterverarbeitet werden.

Beispiel 2: Herausgreifen eines Systems querverbundener Mizellen und Konvertierung in ein für die Visualisierung mit `povray` geeignetes Format

```
zcat laron4.dat.gz|snip-iteration.pl --iteration=50000|result2pov.pl  
--clustnr=48
```

Hiermit werden die Simulationsdaten zu MCS 50000 mit `snip-iteration.pl` aus den Gesamtdaten `laron4.dat.gz` extrahiert und aus diesen dann mit dem Konvertierungsprogramm `result2pov.pl` die für die Visualisierung des Clusters¹ querverbundener Mizellen mit der Nummer 48 mittels `povray` benötigten Daten erzeugt. Diese Daten werden dann in einer Datei `lattice-50000.pov` abgelegt und können mit `povray` dreidimensional aufbereitet und dargestellt werden.

¹Die Clusternummer wurde vorher mit einem anderen Auswertungsprogramm bestimmt.

Literaturverzeichnis

- [Ale78] S. Alexander: *J. Physique Lett.* **39** L1 (1978).
- [Ber99] T. Bergfors: *Tutorial on Ostwald ripening*; (1999) <http://alpha2.bmc.uu.se/terese/crystallization/tutorials/tutorial6.html>.
- [Be96a] A. T. Bernardes: *Monte Carlo simulation of vesicle self-organisation*; *Journal Physique* **6** (1996) 169–174.
- [Be96b] A. T. Bernardes: *Computer simulations of spontaneous vesicle formation*; *Langmuir* **12(24)** (1996) 5763–5767.
- [Bra94] A. J. Bray: *Adv. Phys.* **43** (1994) 357.
- [DiA98] H. Diamant, D. Andelman: *Self-assembly in mixtures of amphiphilic polymers and surfactants*; Los Alamos eprint archive cond-mat/9804086 (1998).
- [Duq98] D. Duque, P. Tarazona, E. Chacón: *A microscopic model for mixed surfactant vesicles*; Los Alamos eprint archive cond-mat/9809391 (1998).
- [EgS99] S. U. Egelhaaf, P. Schurtenberger: *Micelle-to-vesicle transition: A time-resolved structural study*; *Physical Review Letters* **82(13)** (1999) 2804–2807.
- [Gan95] M. Gancarz: *The Unix philosophy*; (Digital Press, 1995).
- [KhK96] P. G. Khalatur, A. R. Khokhlov: *Computer simulation of solutions of telechelic polymers with associating end-groups*; *Macromol. Theory Simul.* **5** (1996) 877–899.
- [HoK76] J. Hoshen, R. Kopelman: *Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm*; *Physical Review B* **14(8)** (1976) 3438–3445.
- [Kel95] S. Kelly-Bootle: *The computer contradictionary*; 2nd ed. (MIT Press, 1995).
- [Knu81] D. E. Knuth: *Random numbers in: The art of computer programming: Seminumerical algorithms*; **2** (Addison-Wesley, 1981).
- [Lar85] R. G. Larson, L. E. Scriven, H. T. Davis: *Monte Carlo simulation of model amphiphile-oil-water systems*; *J. Chem. Phys.* **83(5)** (1985) 2411–2420.
- [Lar88] R. G. Larson: *Monte Carlo lattice simulation of amphiphilic systems in two and three dimensions*; *J. Chem. Phys.* **89(3)** (1988) 1642–1650.

- [Lar89] R. G. Larson: *Self-assembly of surfactant liquid crystalline phases by Monte Carlo simulation*; J. Chem. Phys. **91**(4) (1989) 2479–2488.
- [Lar92] R. G. Larson: *Monte Carlo simulation of microstructural transitions in surfactant systems*; J. Chem. Phys. **96**(11) (1992) 7904–7918.
- [Lip91] R. Lipowsky: *The conformation of membranes*; Nature **349**(7) (1991) 475–481.
- [Liv96] T. B. Liverpool: *Larson models of amphiphiles in complex fluids*; Annual Reviews of Computational Physics **IV** (World Scientific Publishing Company, 1996) 317–358.
- [MaC98] P. K. Maiti, D. Chowdhury: *A microscopic model of gemini surfactants: Self-assemblies in water and at air-water interface*; J. Chem. Phys. **109**(12) (1998) 5126–5130.
- [Mai99] P. K. Maiti, K. Kremer, O. Flimm, D. Chowdhury, D. Stauffer: *Cross-linking of micelles by gemini surfactants*; Eingeschickt an Langmuir (1999).
- [MeE95] F. M. Menger, A. V. Eliseev: *Cross-linked micelles*; J. Chem. Phys. **11**(6) (1995) 1855–1857.
- [Neu97] D. Neupane: *Gemini surfactant-treated oxide particles for removal of nonionic organic compounds from aqueous phase*; Doktorarbeit (University of Hawaii, 1997) <http://student-www.eng.hawaii.edu/neupane/THESIS.htm>.
- [New99] M. E. J. Newman, G. T. Barkema: *Monte-Carlo methods in statistical physics*; (Oxford University Press, 1999).
- [Rie97] C. Rieckmann: *Clusteranalyse mit dem Hoshen-Kopelman-Algorithmus in: Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken - Theoretische und experimentelle Untersuchungen*; Doktorarbeit (Harburg, 1997) <http://pc50.vt4.tu-harburg.de/dissert/rieckmann/>.
- [Sed90] R. Sedgewick: *Random numbers in: Algorithms in C* (Addison-Wesley, 1990) 509–519.
- [Sem95] A. N. Semenov, J.-F. Joanny, A. R. Khokhlov: *Associating polymers: Equilibrium and linear viscoelasticity*; Macromolecules **28** (1995) 1066–1075.
- [Sch98] F. Schmid: *Systems involving surfactants*; Los Alamos eprint archive cond-mat/9811070 (1998).
- [Sta88] D. Stauffer, F. W. Hehl, V. Winkelmann, J. G. Zabolitzky: *Monte Carlo simulations in statistical physics in: Computer simulation and computer algebra*; (Springer, 1998) 55–81.
- [Sta93] D. Stauffer, N. Jan, R. B. Pandey: *Simulation of amphiphilic polymer chains in a lattice model for microemulsions*; Physica A **198** (1993) 401–409.

-
- [Sta94] D. Stauffer, N. Jan, Y. He, R. B. Pandey, D. G. Marangoni, T. Smith-Palmer: *Micelle formation, relaxation time, and three-phase coexistence in a microemulsion model*; *J. Chem. Phys.* **100(9)** (1994) 6934–6943.
- [StA94] D. Stauffer, A. Aharony: *Introduction to percolation theory*; (Taylor & Francis, 1994).
- [Vat95] I. Vattulainen, T. Ala-Nissila, K. Kankaala: *Physical models as tests for randomness*; *Physical review E* **52(3)** (1995) 3205–3213.
- [WhW68] J. Wheeler, B. Widom: *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3064.
- [Zan97] R. Zana, H. Lévy, D. Danini, Y. Talmon, K. Kwetkat: *Mixed micellization of cetyltrimethylammonium bromide and an anionic dimeric (gemini) surfactant in aqueous solution*; *Langmuir* **13(3)** (1997) 402–408.
- [Zan98] R. Zana: *Dimeric (gemini) surfactants* in: *Novel surfactants: Preparation, applications and biodegradability*; (Dekker, New York, 1998) 241–277.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit auf vielfältige Weise unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dietrich Stauffer für die Betreuung sowie Auswahl und Vergabe des Themas dieser Diplom-Arbeit,
- weiterhin Prof. Debashish Chowdhury, der mich während des Großteils der Arbeit persönlich betreut und mich mit zahlreichen Diskussionen immer wieder neu von dem Themengebiet begeistert hat,
- sowie Prabal K. Maiti für viele interessante Diskussionen per e-mail und die enge Zusammenarbeit in bezug auf [Mai99].
- Ebenso richtet sich mein Dank an Prof. Dr. G. Nimtz für die Zweitkorrektur dieser Arbeit.
- In unserer Arbeitsgruppe unterstützten mich mit interessanten Diskussionen und provokativen Fragestellungen: Daniel Volk und Asmus Michelsen.
- Außerhalb unserer Arbeitsgruppe – aber innerhalb desselben Zimmers – unterstützten mich: Christian Dziurzik, Marc Toussaint und Mehmet Azik.
- Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Korrekturlesern Heike Jurzik, Jens Chr. Bachem und Uwe Münch sowie wiederum Daniel Volk, Christian Dziurzik und Marc Toussaint für ihre Kommentare bedanken.
- Weiterer Dank gebührt Uwe Münch für seine Unterstützung, die er mir seit vielen Jahren im Umgang mit \LaTeX zuteil werden ließ.

Erklärung

Oliver Flimm
Oberstr. 74
51149 Köln

17. Dezember 1999

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig angefertigt und außer den angegebenen Quellen keine weiteren Hilfsmittel verwendet habe. Insofern Tabellen, Graphiken oder Bilder anderen Werken entnommen wurden, so ist dies an den betreffenden Stellen kenntlich gemacht.

(Oliver Flimm)