

Report

**Event-Driven MD & anomale
Diffusion in porösen Medien**

Sebastian Eibl

15. Januar 2013

Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Inhaltsverzeichnis

1	Event-Driven Molekulardynamik	3
2	Phasenübergang	6
2.1	Diffusionsverhalten	6
2.2	Paar-Korrelationsfunktion	7
3	Perkolation im Booleschen Modell für poröse Medien in 2D	9
3.1	Kontinuumsperkolation	12
3.2	Voronoi-Diagramm	13
4	Anormale Diffusion - Lorentz-Modell	14
4.1	Lorentz-Modell	14
4.2	Diffusionsverhalten	15

1 Event-Driven Molekulardynamik

Im Gegensatz zum Ansatz in der vorherigen Arbeit (vgl. [Eib12]), beschäftigt sich diese Arbeit mit einem anderen Ansatz die Dynamik von Teilchen zu simulieren. Dabei werden nicht die Bewegungsgleichungen der einzelnen Teilchen um einen festen Zeitschritt integriert, um ihre Ortskurven zu erhalten und ihr Verhalten zu bestimmen, sondern die Simulation entwickelt sich von Ereignis zu Ereignis. Ein Ereignis in diesem Zusammenhang kann zum Beispiel eine Teilchen-Teilchen-Kollision, eine Teilchen-Wand-Kollision, ein Aktualisieren des Bildschirms, etc sein. Die Effizienz dieser Vorgehensweise hängt stark von der Teilchendichte ab, da diese die Ereignisse pro Zeitintervall bestimmt. Für geringe Teilchendichten mit relativ langer freier Weglänge ist die Event-Driven Simulation effizienter. [Rap04]

Bei dieser Art der Simulation können keine kontinuierlichen Teilchenpotentiale mehr betrachtet werden. Stattdessen werden Sprungpotentiale verwendet:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq R \\ 0 & \text{für } r > R \end{cases} \quad (1.1)$$

wobei R der Radius des Teilchens ist. Dies entspricht einem Harte-Kugel-Fluid, bei dem die Teilchen wie Billardkugeln miteinander stoßen.

Die erste mögliche Implementation ist nun, alle möglichen Ereignisse zu berechnen, die Simulation auf den Zeitpunkt des frühesten Ereignisses zu setzen und das Ereignis auszuführen. Dafür müssen in jedem Schritt die Kollisionen von allen Teilchen mit allen anderen berechnet werden. Dies führt zu einer quadratischen Laufzeit mit der Teilchenzahl (Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite). Für eine ernsthafte Simulation ist diese Variante deswegen unpraktisch.

Um die Komplexität zu verringern werden wie schon bei der Molekulardynamik von weichen Teilchen periodische Randbedingungen und eine Zellunterteilung eingeführt (siehe hierzu [Rap04] und [Eib12]). Weiterhin wird ein sogenannter

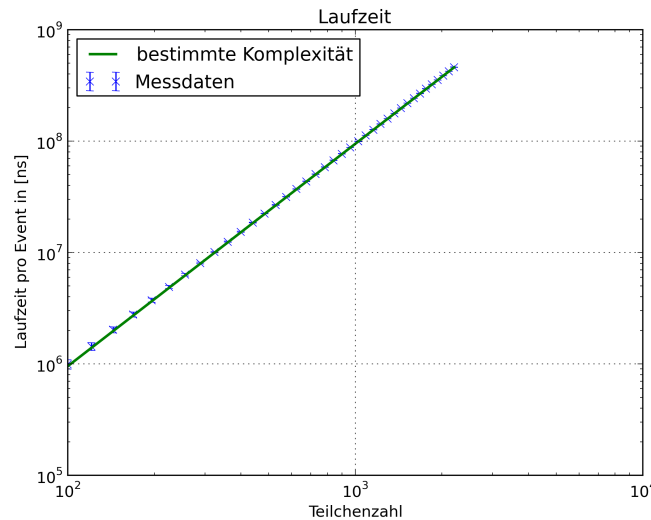


Abbildung 1.1: Laufzeit der einfachen Event-Driven Molekulardynamik-Simulation. Die ermittelte Komplexität beträgt $O(N^2.00)$. Dies ist für eine ernsthafte wissenschaftliche Simulation unbrauchbar.

Event-Kalender verwendet. Dieser speichert alle berechneten Ereignisse und stellt sie im nächsten Zeitschritt wieder zur Verfügung. Somit müssen nicht jedes Mal alle Ereignisse neu berechnet werden, was redundante Rechenarbeit spart. Im Endeffekt müssen nur diejenigen Ereignisse neu berechnet werden, die durch das ausgewertete Ereignis ungültig werden, z.B. zukünftige Teilchekollisionen eines gerade stoßenden Teilchens. Die Struktur des Event-Kalenders muss deswegen leistungsfähig im Bezug auf Löschen und Einfügen neuer Ereignisse sein. In dieser Arbeit wurde die Konstruktion des Event-Kalenders von Rapaport verwendet. [Rap04] Die Komplexität des Programms sollte sich damit theoretisch auf $O(N^1)$ reduzieren. Praktisch lies sich dieser Wert durch Ungenauigkeiten bei der Zeitmessung nicht ganz korrekt beobachten (Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite). Eine Komplexität von 1.12 zeigt aber eine deutliche Richtung und ist wesentlich besser als die Komplexität ohne Optimierungen.

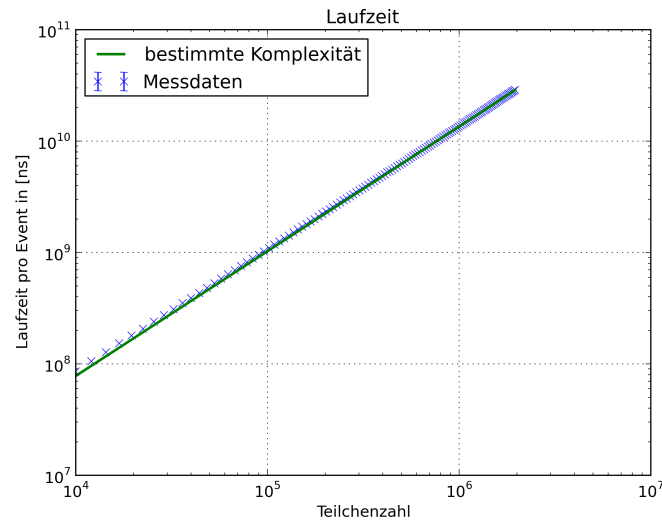


Abbildung 1.2: Laufzeit der verbesserten Event-Driven Molekulardynamik-Simulation mit Zellunterteilung und einem Event-Kalender. Die ermittelte Komplexität beträgt $O(N^{1.12})$. Die Abweichung von der theoretisch Erwarteten Komplexität von N^1 , lässt sich durch eine schwierige Bestimmung der restlichen Last auf dem Computer erklären.

2 Phasenübergang

Nun soll untersucht werden, ob es für ein Harte-Kugel-Fluid einen Phasenübergang gibt. Dazu werden die Partikel in der Startkonfiguration in einem zweidimensionalen dreieckigen Gitter angeordnet. Dies ist die dichteste Anordnung. Als physikalische Dichte wird die Teilchendichte verwendet. Diese ist das Inverse der Fläche der Elementarzelle und ist gegeben durch:

$$\rho = \frac{2}{\sqrt{3}\Lambda^2} \quad (2.1)$$

wobei Λ den Gitterabstand bezeichnet. Da alle Teilchen den gleichen Radius $R = 1$ besitzen, ist die maximale Dichte $\rho \approx 0.289$. Diese wird für $\Lambda = 2$ erreicht.

2.1 Diffusionsverhalten

Das Diffusionsverhalten für unterschiedliche Dichten ist in Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite dargestellt.

Bis zum ersten Teilchenstoß ist ein ballistisches Diffusionsverhalten zu beobachten. Danach sollte für den gasförmigen beziehungsweise flüssigen Zustand normales diffusives Verhalten beobachtbar sein. Für den festen Zustand ergibt sich durch die Brown'sche Molekularbewegung ein beschränktes Verhalten. In Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite kann deswegen ein Phasenübergang für $\Lambda = 2.20 - 2.28$ vermutet werden. Für $\Lambda = 2.20$ entspricht die Steigung einem beschränkten Verhalten - für $\Lambda = 2.28$ einem diffusiven. Dazwischen lässt sich keine genaue Zuordnung treffen. Dies rührt daher, dass während des „Schmelzens“ sowohl die feste als auch die flüssige Phase koexistieren. Diese Überlagerung der beiden Zustände führt zu einer undefinierte Diffusionserscheinung.

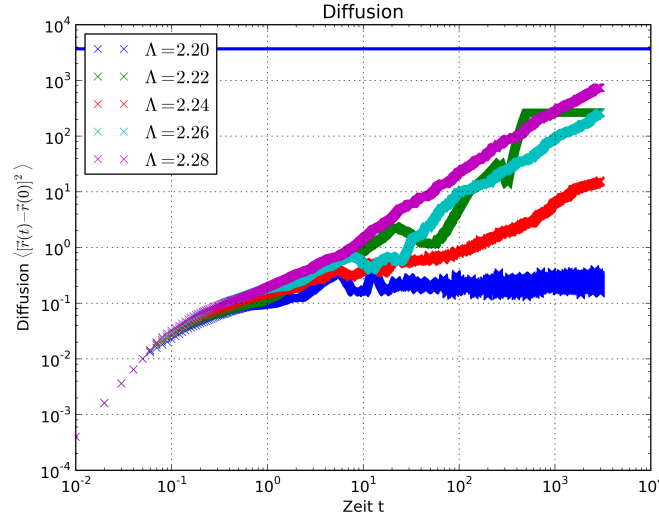


Abbildung 2.1: Dargestellt ist das Diffusionsverhalten bei verschiedenen Gitterabständen. Bis zum ersten Stoß lässt sich bei allen Dichten eine ballistische Diffusion feststellen. Ein Phasenübergang, das heißt eine Änderung des Diffusionsverhaltens von beschränkt auf diffusiv, lässt sich zwischen $\Lambda = 2.20 - 2.28$ beobachten. Die Überlagerung der festen und der flüssigen Phase während des Schmelzens führt zu einer undefinierten Diffusionserscheinung.

2.2 Paar-Korrelationsfunktion

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus dem vorherigen Abschnitt wird auch noch die Paarkorrelationsfunktion der verschiedenen Konfigurationen untersucht. Die Paarkorrelationsfunktion in zwei Dimensionen ist wie folgt definiert: [Rap04] und [Eib12]:

$$g(r_n) = \frac{h_n L_x L_y}{\pi N^2 r_n \Delta r} \quad (2.2)$$

wobei L_x und L_y die Ausdehnung der Simulationsbox, N die Gesamtzahl der Teilchen, h_n die Anzahl der Teilchen im Abstand r mit $(n-1)\Delta r < r < n\Delta r$, $r_n = (n + \frac{1}{2})\Delta r$ und Δr die Diskretisierung des Abstands ist.

Die Ergebnisse der Paarkorrelation in Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite bestätigen die Vermutung, die durch Beobachtung des Diffusionsverhaltens aufgestellt worden ist.

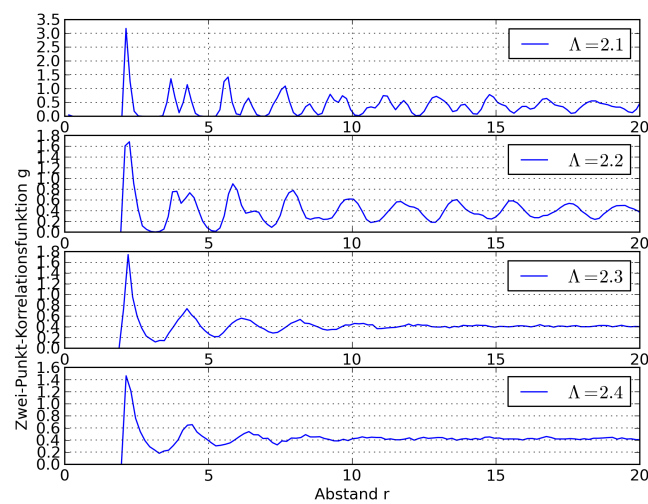


Abbildung 2.2: Es lässt sich beobachten, dass die strenge Ordnung des Kristallgitters für abnehmende Dichte - zunehmendem Λ - verloren geht. Dies entspricht einem Phasenübergang von fest nach flüssig.

3 Perkolation im Boolschen Modell für poröse Medien in 2D

Nun sollen die Perkolationseigenschaften eines porösen Mediums untersucht werden. Als Modell für das poröse Medium wird das Boolsche Modell für die Perkolation verwendet. Für die Untersuchung wird eine quadratische Simulationsbox mit der Länge L verwendet. In dieser Simulationsbox werden nun Kreise mit dem Radius $R = 1$ verteilt, die die Hindernisse darstellen. Eine Überlappung der Kreise ist erlaubt. Sich überlagernde Kreise werden als Cluster bezeichnet. Man spricht von einem perkolierenden Cluster, wenn es eine durchgängige Fläche von überlappenden Kreisen gibt, die die gegenüberliegenden Ränder verbindet. Es lässt sich zeigen, dass es ausreichend ist eine Perkolation in einer Richtung zu finden, um von allgemeiner Perkolation zu sprechen (vgl Kapitel 3.1 auf Seite 12).

In zwei Dimensionen lässt sich die Perkolationseigenschaft des Porenraumes aus der Perkolation des festen Teiles (überlappende Kreisscheiben berechnen). In diesem Fall verhalten sich die zwei Fälle komplementär, das heißt, wenn der eine perkoliert, perkoliert der andere nicht und umgekehrt. Somit ist es ausreichend die Perkolationseigenschaft des festen Teiles zu bestimmen.

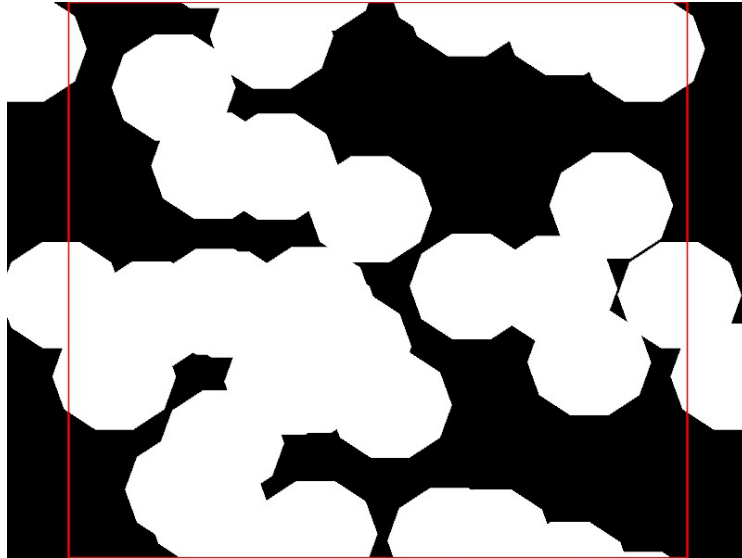


Abbildung 3.1: Beispiel eines perkolierenden Clusters. Die weiße Fläche stellt die überlagernden Kreise da. Es ist möglich, das System von oben nach unten auf der weißen Fläche zu durchqueren. Von rechts nach links gibt es kein perkolierendes Cluster. Aufgrund der periodischen Randbedingungen reicht allerdings eine Perkolation in eine Richtung. Im Unendlichen gäbe es damit auch eine Perkolation in der Waagrechten.



Abbildung 3.2: Beispiel für Cluster ohne Perkolation. Hier ist es weder möglich, das System von rechts nach links noch von oben nach unten über die weiße Fläche zu durchschreiten.

3.1 Kontinuumsperkolation

Unter Kontinuumsperkolation versteht man, dass die statistischen Perkolationseigenschaften eines System für ein unendlich großes System immer erfüllt sind, beziehungsweise eintreten. Um dies zu untersuchen, wird die Wahrscheinlichkeit ein perkolierendes Cluster zu finden in Abhängigkeit von der Kreisdichte

$$\rho = \frac{\text{Fläche der Kreise}}{\text{Fläche der Simulationsbox}} \quad (3.1)$$

bestimmt. Dies wird numerisch über die Mittelung von 1000 zufälligen Konfigurationen gemacht. Dieses Experiment wird für verschiedene Größen der Simulationsbox durchgeführt.

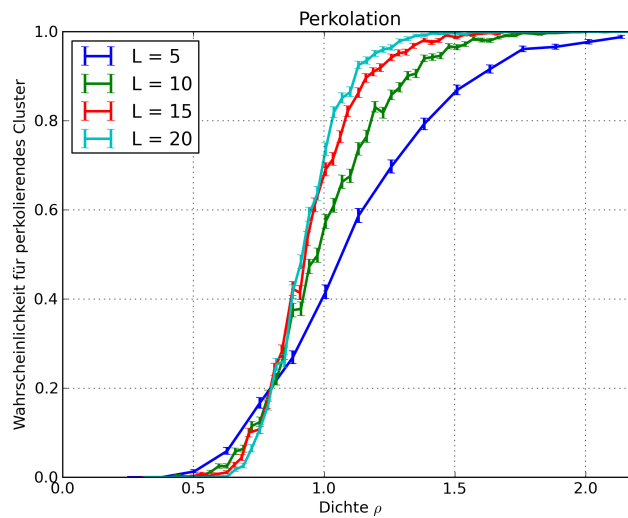


Abbildung 3.3: Es zeigt sich, dass für größere Systeme die statistische Vorrausage einer kritischen Dichte für die Perkolation immer besser erfüllt ist.

Offensichtlich ist die Wahrscheinlichkeit für ein perkolierendes Cluster aus Hindernissen bei kleiner Dichte gleich 0. Ebenso gilt für den Fall von großer Dichte, dass die Wahrscheinlichkeit gleich 1 ist. Dazwischen befindet sich ein kritischer Punkt, an dem die Wahrscheinlichkeit von 0 auf 1 ansteigt. Umso größer die Simulationsbox ist, desto exakter wird dieser Punkt bestimmt. Für eine unendlich große Simulationsbox würde sich eine Sprungfunktion ergeben.

3.2 Voronoi-Diagramm

Numerisch lässt sich die Perkolationseigenschaft mit Hilfe des Voronoi-Diagrammes bestimmen. Dazu werden um jeden Partikel herum Zellen gebildet. Die Zellen beinhalten alle Raumpunkte die näher an dem einen Partikel liegen, als an den anderen. In einem zweiten Schritt werden alle Zellen zusammengefasst, die zu sich überlagernden Kreisen gehören. Wenn es nun möglich ist, eine Verbindung von Kanten zu finden, die sich von einer Begrenzungswand zur anderen erstreckt, liegt keine Perkolation vor. Das Problem ist somit, auf Rechnungen mit Strecken reduziert.

4 Anormale Diffusion - Lorentz-Modell

4.1 Lorentz-Modell

Zum Abschluss soll das Diffusionsverhalten von Teilchen untersucht werden, die auf den Porenraum des Booleschen Modells beschränkt sind. Dieser spezielle Anwendungsfall wird auch als Lorentz-Modell bezeichnet. Die Visualisierung der Teilchentrajektorie eines Testteilchens mit Radius $\sigma = 0.1$ ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

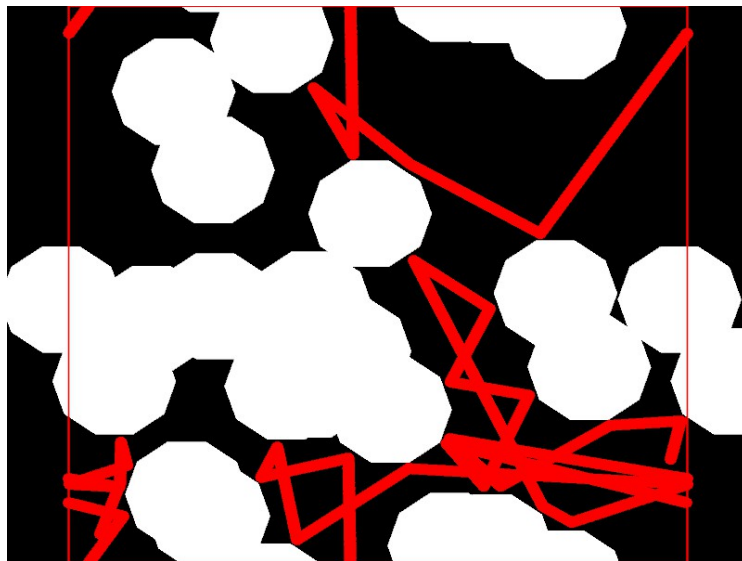


Abbildung 4.1: Teilchentrajektorie im Porenraum des Booleschen Modells für ein Teilchen mit Radius $\sigma = 0.1$

Die erste Frage, die sich stellt, ist, ob sich die Trajektorie ändert, wenn man

Punktteilchen betrachtet und dafür den Radius der Scheiben, die die Hindernisse darstellen, auf $R = R + \sigma$ vergrößert. Da für die Stöße mit den Hindernisteilchen vollkommen elastische Stöße angenommen werden, führt diese Änderung zu den gleichen Trajektorien (siehe Abbildung 4.2). Dies führt zu folgender Äquivalenz:

$$(R, \sigma) \Leftrightarrow (R + \sigma, 0) \quad (4.1)$$

Durch das gleiche Argument spielt auch der Betrag der Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen keine Rolle. Die Teilchen legen zwar insgesamt für höhere Anfangsgeschwindigkeiten weitere Wege zurück, aber das Abprallverhalten an den Hindernisse bleibt das gleiche.

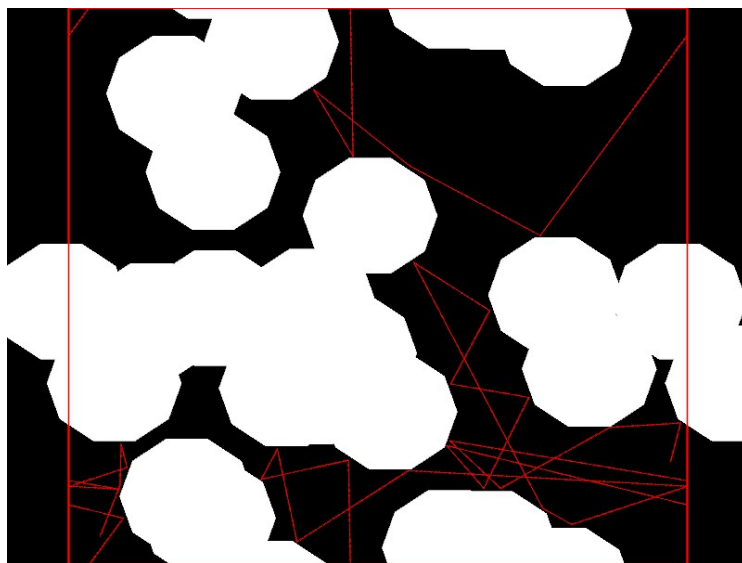


Abbildung 4.2: Die Größe der Testteilchen spielt keine Rolle, wenn die Größe der Hindernisse angepasst wird (vgl Abbildung 4.1 auf der vorherigen Seite).

4.2 Diffusionsverhalten

Für das Diffusionsverhalten im Lorentz-Modell ergeben sich nahe der Perkolationsschwelle interessante Phänomene. Zur Untersuchung dieses Verhaltens wird folgende Konfiguration verwendet.

Um die Diffusionseigenschaften zu untersuchen wird jeweils über 100 Testteilchen gemittelt. Dieses Experiment wird für verschiedene Teilchenradien

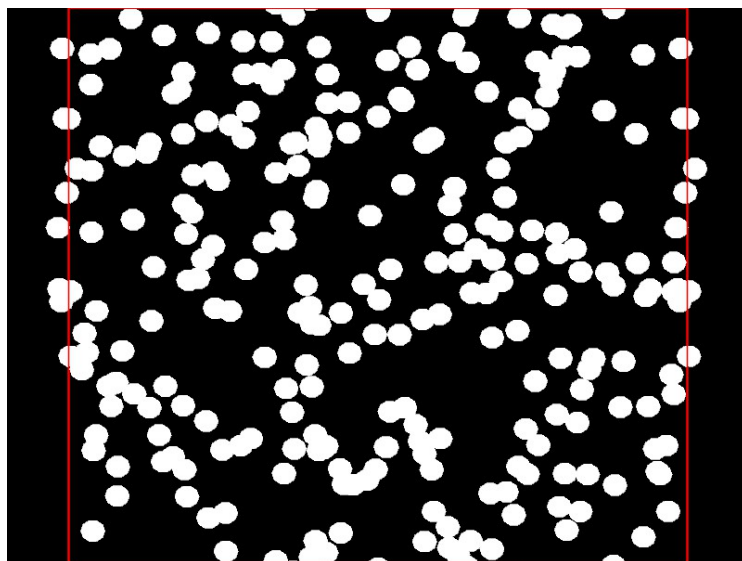


Abbildung 4.3: Testkonfiguration für die Diffusion im Lorentz-Modell.

durchgeführt. Durch die in Gleichung (4.1) auf der vorherigen Seite gegebene Äquivalenz lässt sich damit das Verhalten nahe am Perkulationspunkt untersuchen. Der Perkulationspunkt des angegebenen Systems liegt bei $(1.7562, 0)$.

Für kleinen Hindernisradius lässt sich normales diffusives Verhalten mit einem Exponenten von 1 beobachten. Für sehr große Hindernisradien wird das Verhalten beschränkt (Exponent = 0). Im Bereich um den Perkulationspunkt lassen sich verschiedene andere Exponenten im Intervall $[0,1]$ beobachten. Das Diffusionsverhalten mit Exponenten in diesem Bereich bezeichnet man als anormale Diffusion.

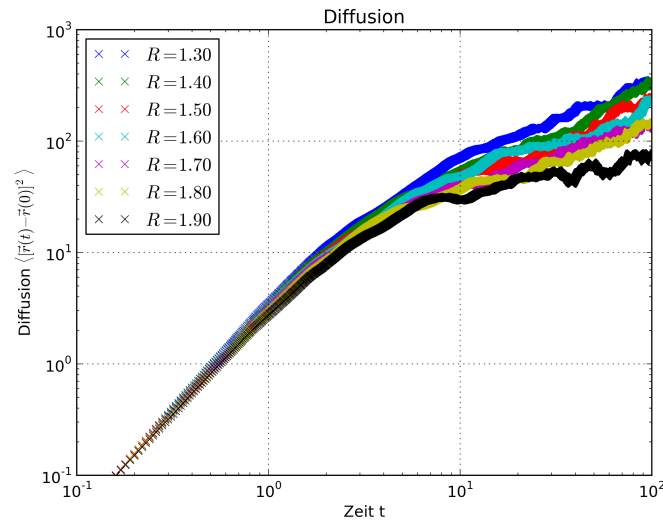


Abbildung 4.4: Diffusionsverhalten bei verschieden großem Hindernisradius R . Die Testteilchen besitzen in dieser Darstellung einen Radius von $\sigma = 0$. In der Nähe der Perkolationsschwelle lassen sich Diffusionen mit einem exponenten zwischen 0 und 1 beobachten.

Literaturverzeichnis

- [Dem08] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. 5., neu bearb. u. aktualisierte Aufl. Springer, 2008. – ISBN 3540792945
- [Eib12] EIBL, Sebastian: *Molekular-Dynamik von weichen Teilchen*. 2012
- [Rap04] RAPAPORT, D. C.: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2. Cambridge University Press, 2004. – ISBN 0521825687
- [SH12a] SCHRÖDER-TURK, Gerd ; HOFFMANN, Matthias: *Übungsblatt 1 – Molekular-Dynamik von weichen Teilchen (Computerphysik II)*. 2012
- [SH12b] SCHRÖDER-TURK, Gerd ; HOFFMANN, Matthias: *Übungsblatt 2 – Event-Driven MD & anomale Diffusion in porösen Medien (Computerphysik II)*. 2012