

CP 2 2011/12 Report

Event-Driven MD und Anomale Diffusion

Johannes Hielscher, Simon Weis, Michael Stauber, 14. Oktober 2012, r2883

Inhaltsverzeichnis

1 Molekulardynamik (MD)	1	3 Physik in ED-MD-Systemen	4
2 Implementierung einer Hard Disk-ED-MD	2	3.1 Paarkorrelation	4
2.1 Stoßgesetze	2	3.2 Phasenübergang kristallin–fluid	7
2.2 Simulationsbox, Rand- und Anfangsbedingungen	3	3.3 Hindernisse, Porenraum, anomale Diffusion . . .	7
2.3 Details der Implementierung	3	3.3.1 Das Lorentz-Modell	7
2.4 Billard	4	3.3.2 Perkolation von Hindernissen und Poren .	8
		3.3.3 Ortsvarianz im Porenraum	11

1 Molekulardynamik (MD)

[gst-cp2, rapaport:2004] Die Teilchen eines Ensembles werden, den Gesetzen der Mechanik gehorchend, nach einem Regelsatz bewegt, und deren Trajektorien als Funktion der Simulationszeit iterativ bestimmt.

Das zentrale Ereignis der Simulation ist die Abweichung der Teilchen von der Trägheitsbewegung, insbesondere das „Stoßen“. Je nach Sichtweise darauf unterscheidet man zwei prinzipielle Arten von MD:

Integrierende MD Zwischen den Teilchen vermittelt bei endlichem Abstand ein *Potential* eine *Kraft*. Die Änderung der Bewegung ergibt sich nach den Gesetzen der Kräftemechanik (Dynamik) nach NEWTON über die Integration der Bewegungsgleichungen.

Dies wird numerisch mit einem endlichen Integrations-Zeitschritt durchgeführt, und liefert Trajektorien, die eine inhärent *chaotische* Abhängigkeit nicht nur von der Wahl der Anfangskonfiguration, sondern auch vom Integrationsverfahren, Zeitschritt, des gewählten Interpolationsverfahrens und der Genauigkeit der Berechnung/Speicherung aufweisen.

Eine typische Anwendung dieser Methode stellen atomistische Simulationen dar.

Event-driven MD (ED-MD) Das Stoßereignis wird mechanistisch als Ereignis eines Austauschs von Energie und Impuls zwischen zwei Teilchen (von definierter, ggf. endlicher Ausdehnung) interpretiert, für die nach den jeweiligen Erhaltungssätzen der Endzustand analytisch bestimmt werden kann.

Eine „innere“ Strukturierung der Objekte findet bei integrierender MD über die Gestalt des Wechselwirkungspotentials statt, und bei Event-driven MD ggf. über diskrete Definition der anzuwendenden „Stoß“-Gesetze.

2 Implementierung einer Hard Disk-ED-MD

2.1 Stoßgesetze

Aufg. 1a

Ein Ensemble von harten, elastischen Kugeln (bzw. Scheiben: „Hard Disk“) gleicher Größe in zwei Raumdimensionen soll mittels ED-MD untersucht werden. Die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen einer ED-MD findet durch eine (analytische) Kollisionsberechnung statt.

Anders als bei integrierender MD¹ spielt ein Paarpotential – wenn überhaupt – nur zur Veranschaulichung der Wechselwirkung eine Rolle. Auf Grund der Zerteilung der Abstände in Intervalle, an deren Grenzen Wechselwirkungen (*events*) stattfinden, sind ED-MD-Potentiale *stückweise konstant*.

Form der Wechselwirkung: Hard Disk Die einfachste Form der Teilchen in einem ED-MD-System ist die Hard Disk-Wechselwirkung: Ideal harte, elastische Kugeln der klassischen prä-FARADAYSchen Physik. Kein Punkt eines anderen Objektes kann dem Zentrum der Scheibe (Kugel in drei Dimensionen) näher kommen als dessen Radius R .

Als Paarpotential formuliert, spiegelt das „Hard Disk-Potential“ diese Bedingung in einem unendlichen Wert der potentiellen Energie für einen Abstand $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ kleiner als $2R$ wieder:

$$U_{\text{HD}}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \begin{cases} 0 & r_{ij} > 2R \\ \infty & r_{ij} < 2R \end{cases} \quad (1)$$

Streuvektor Bei „Berührung“ zweier Teilchen ($r_{ij} = 2R$) tauschen diese, den jeweiligen Erhaltungssätzen folgend, kinetische Energie E und Impuls $\vec{p} = m\vec{v}$ aus, und entfernen sich voneinander.

Im Schwerpunktsystem $\vec{p}_i + \vec{p}_j = 0$ charakterisiert der Streuvektor $\vec{q} = \vec{p}_i^{\text{nach}} - \vec{p}_i^{\text{vor}} = \vec{p}_j^{\text{vor}} - \vec{p}_j^{\text{nach}}$ den Impulsübertrag zwischen den Teilchen i und j . Er liegt aus Symmetriegründen kollinear mit dem Verbindungsvektor \vec{r}_{ij} der Stoßpartner.

Der Betrag von \vec{q} wird bestimmt, indem die „EWALDKugel“² des Radius $k = |\vec{p}_i|$ mit der Verbindungslinie \vec{r}_{ij} der beiden Mittelpunkte geschnitten wird:

$$\begin{aligned} (p_x - k)^2 + p_y^2 &= k^2 \\ p_y &= \alpha p_x \\ (1 + \alpha^2) p_x^2 + 2k p_x &= 0 \\ p_x^0 &= 0 \\ p_x^S &= -\frac{2}{1 + \alpha^2} \\ p_y^S &= -\alpha \frac{2}{1 + \alpha^2} \\ \vec{q} &= \begin{pmatrix} p_x^S \\ p_y^S \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

¹Dort müssen Potential *glatt* (stetig differenzierbar) sein, um Kraftstöße zu vermeiden. Die ED-MD basiert im Prinzip auf der Vorhersage genau dieser Unstetigkeiten.

²Die Einhaltung der EWALD-Konstruktion stellt die Energieerhaltung sicher.

Im Schwerpunktsystem ist \vec{q} der Impulsvektor, der von Teilchen i auf Teilchen j übertragen wird. Unbewegliche Teilchen können durch eine unendliche Masse realisiert werden.

„Integration“ Aus den bekannten Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen können sämtliche Stoßprozesse berechnet werden. Ist das nächste Stoßereignis ermittelt worden (vgl. Abschn. 2.3), wird die globale Zeit um den zeitlichen Abstand dorthin inkrementiert, und alle Teilchen entsprechend ihrer trägen Bewegung vorwärtsbewegt.

Nach Ausführen der Geschwindigkeitsänderungen durch Stoß und ggf. Auswertung des Systems bezüglich relevanter Informationen wird dieser Prozess wiederholt.

2.2 Simulationsbox, Rand- und Anfangsbedingungen

Alle Teilchen befinden sich in einer Simulationsbox, die das Volumen des simulierten Systems begrenzt. Dadurch haben die Randbedingungen erheblichen Einfluss auf das Verhalten des Systems.

Toroidales Verbinden der Ränder (periodische Randbedingungen) macht diese für die Teilchen „unsichtbar“ und stören damit die lokalen Volumeneigenschaften (Paarkorrelation, Kristallisation/Koordination, Dichte) des Systems nicht. Bei der Auswertung der interessierenden Messgrößen muss auf die korrekte Entfaltung der Ortswerte geachtet werden.

Die Größe der Simulationsbox bestimmt zum einen die (statistische) Qualität der Daten (Anzahl der Teilchen, über deren Eigenschaften gemittelt werden kann), andererseits aber auch den numerischen Aufwand in Rechenaufwand und Speicher, den die Simulation erfordert. Hinzu kommt die Anforderung, möglichst große Systeme zu untersuchen, um Finit-Size Effekten vorzubeugen.

2.3 Details der Implementierung

„Locking“, Numerische Genauigkeit Auf Grund der endlichen numerischen Genauigkeit kann durch den Zeitschritt der Abstand zweier Teilchen geringfügig kleiner als der Ausschlussradius $2R$ werden. Die Kugeln hängen dann „ineinander“ („Locking“), und der „innere“ Stoß (mit „korrekter“ Berechnung der Richtungsänderungen durch das Stoßgesetz) wird im Event-Handling als Ereignis berücksichtigt.

Bei jedem Stoß muss daher überprüft werden: Wenn $r_{ij}^2 < (2R)^2$ und $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{v} < 0$ zutreffen, muss das Ereignis verworfen werden. So werden nur Stöße ausgeführt, die beim Aufeinanderzubewegen entstehen.

Komplexität und Effizienz: Event-Kalender Die Kollisionskontrolle in einem System von N Teilchen besitzt an sich die Komplexität $\mathcal{O}(N^2)$ und skaliert damit schlecht (in großen Systemen intolerabel langsam). Die Komplexität ergibt sich aus der Tatsache, dass für jedes Teilchen alle Nachbarpartikel untersucht werden müssen, was effektiv eine Überprüfung von $N \cdot (N - 1) = \mathcal{O}(N^2)$ Teilchen erfordert.

Hier kann die Eigenheit der ED-MD, diskrete Stoßereignisse (an denen die allermeisten Teilchen unbeteiligt sind) zu verwenden, genutzt werden, um bereits berechnete Kollisionsdaten wiederzuverwerten. Es werden einmal alle künftigen Ereignisse (Kollisionen zwischen Teilchen, Anwendung

Aufg. 2

der Randbedingungen)³ berechnet,⁴ und als komplexer Datentyp *Event* gespeichert. Eine geeignet strukturierte Form zur Speicherung der Events (binärer Baum) sortiert die Events nach der Zeit ihres Auftretens. Zusätzlich werden für jedes Teilchen alle Events mit dessen Beteiligung miteinander verknüpft (Liste).

So erhält man einen *Event-Kalender*. Durch Abfrage des Baums wird das nächste Ereignis bestimmt und das System in den entsprechenden nächsten Zustand versetzt (Änderung der Bewegungszustände, Zeitinkrement). Da über die Listenverkettung nun bekannt ist, welche Ereignisse durch das aktuelle Event nicht mehr aktuell sind, können diese gezielt neu berechnet werden.

2.4 Billard

Aufg. 1a-c

Das „klassische“ Analogon des zweidimensionalen Hard Disk-Systems ist das *Billard*-Spiel mit harten Kugeln.⁵

Dichte Die Größenverhältnisse der (rechteckigen) Simulationsbox und der Kugeln=Teilchen wird in Anlehnung an das reale Spiel gewählt. Die Dichte ist damit sehr gering, das Verhalten der Kugeln wird (ohne dissipative Effekte zu berücksichtigen) einem idealen Gas sehr ähnlich sein.

Anfangsbedingungen Zunächst sind alle Kugeln bis auf die „weiße“ Startkugel ruhend in einem Dreieck angeordnet. Die weiße Kugel beinhaltet die gesamte kinetische Energie, das System ist in einem extremen Nicht-Gleichgewichtszustand.

Equilibrierung Nach dem Verteilen von Impuls und Energie der „weißen“ Kugel auf alle Kugeln, pendelt sich nach mehrfachem Stoß aller Teilchen eine RAYLEIGH-Verteilung der Geschwindigkeiten ein (MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung in zwei Dimensionen).

3 Physik in ED-MD-Systemen

Das Hard Disk-System ist ein einfaches, nichttriviales Modellsystem für reale, physikalische Systeme, und ist deshalb aus theoretischer Sicht besonders interessant, da man (bei überschaubarer technischer Komplexität) systemspezifische Eigenschaften vom generischen Verhalten statistischer Systeme trennen kann.

3.1 Paarkorrelation

Aufg. 3

Die räumliche Ordnung periodisch geordneter Teilchenensembles und Strukturen kann kristallographisch beschrieben werden.

Für die Charakterisierung nichtperiodischer, isotroper Systeme ist (mehr oder weniger) strenge Symmetrie nur lokal von Bedeutung. In diesen Fällen (Zufällige Packungen, Gläser, Fluide: Gase und Flüssigkeiten; Ensemble-Mittel über viele kleine Kristalle) hat sich die normierte, radiale Paarkorrelationsfunktion (englisch: Radial Distribution Function, RDF) $g(r)$ als Abstandsstatistik im quasistatischen Limit (Ensemble-/Zeitmittel im Gleichgewicht) bewährt.

³Kommt zusätzlich eine Zellunterteilung der Simulation zum Einsatz, ist ein Zellübertritt ein weiteres Ereignis.

⁴Eine einfache ED-MD würde nun das nächste Ereignis in der Zukunft ausführen, und dann alle Ereignisse neu berechnen.

⁵In diesem Modell werden die Rotationsfreiheitsgrade der Kugeln nicht beachtet, welche in der Realität ebenfalls zur inneren Energie des Systems beitragen.

Die RDF ist also das Histogramm der Abstände von N Teilchen i zu anderen Teilchen j

$$g(r) = 4\sqrt{3}\Lambda^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{\delta(r_{ij} - r)}{r_{ij}} \quad (3)$$

mit einer Normierung $\propto \Lambda^2 (N \cdot r_{ij})^{-1}$, die die direkte Vergleichbarkeit der RDFs untereinander sicherstellt (s. u.).

Aufnahme An einem Hard Disk-System wird die RDF bei verschiedenen Teilchendichten aufgenommen. Als Startkonfiguration wird die 2D-dichte Kugelpackung (Dreieckgitter, Raumgruppe $p6mm$, 1 Teilchen je Elementarzelle) aus Kugeln des Radius R mit der Gitterkonstante $\Lambda \cdot 2R$ gewählt.

Die Gitterskalierung Λ definiert (im unendlich ausgedehnten System) die Dichte (Anzahldichte)

$$c = \frac{N}{V} = \frac{1 \text{ Teilchen}}{\text{Volumen der Elementarzelle}} = \frac{\sqrt{3}}{6\Lambda^2 R^2} \quad (4)$$

des Systems. Natürliche Untergrenze in Hard Disk-Ensembles ist $\Lambda = 1$, wo sich die Scheiben gerade berühren. Entsprechend ist die Maximaldichte harter Scheiben $c_{\max} = 0,2887R^{-2}$ bei idealer dichter Packung.

Eigenschaften Die RDF gibt an, wie oft man im Ensemblemittel für einen Abstand von einem Teilchen ein anderes findet. Die Normierung von (3) sorgt dafür, dass alle RDFs (unabhängig von der tatsächlichen Teilchendichte) einen Mittelwert von 1 aufweisen.

Der Abwesenheit von Korrelation (ideales Gas) entspräche $g(r) \equiv 1$.

Im Bereich $r < 2R$ liegt das *Ausschluss-Volumen*, in dem sich durch die Stöße keine anderen Teilchen aufhalten können.

Ordnungs-Reichweiten sind in der RDF als Bereiche mit großer Dynamik zwischen Peaks und Minima sichtbar. Abwesenheit von Ordnung spiegelt sich in strukturlosem Verhalten der RDF wieder.

Beobachtungen Für ein Hard Disk-Ensemble wurde die Paarkorrelation als Funktion von Λ mit Hilfe einer ED-MD-Simulation berechnet. Die RDF sind in Abb. 1 dargestellt.

Für sehr hohe Dichten ($\Lambda \lesssim 1,05$; $c \gtrsim 0,262R^{-2}$) kann die Dynamik (Gitterdynamik) die Teilchen nicht aus ihren Anfangspositionen „heben“. Es liegt stabile, langreichweitige Ordnung vor, die RDF zeigt starke Peaks bei „erlaubten“ Abständen, und dazwischen den Wert Null.

Bei sinkender Dichte wächst der individuelle Freiraum der Teilchen (Gitterkonstante). Dadurch vergrößern sich zum einen die Abstände der Korrelationspeaks voneinander, und andererseits bewirkt lokale Dynamik eine Verbreiterung der Korrelationen.

Im Limit großer Abstände bzw. kleiner Dichten ($\Lambda \gtrsim 1,4$; $c \lesssim 0,147R^{-2}$) verhält sich das System annähernd wie ein ideales Gas (mit Ausschlussvolumen).

Im Bereich $\Lambda \approx 1,08 \cdots 1,15$ ($c \approx 0,247 \cdots 0,218R^{-2}$) ändert sich das Bild der kristallinen Korrelation qualitativ:

Aufg. 3d

- Die Minima zwischen den Peaks sind nicht mehr „verboten“, sondern endlich wahrscheinlich. Für größere Abstände tritt dies bei kleineren Λ auf.

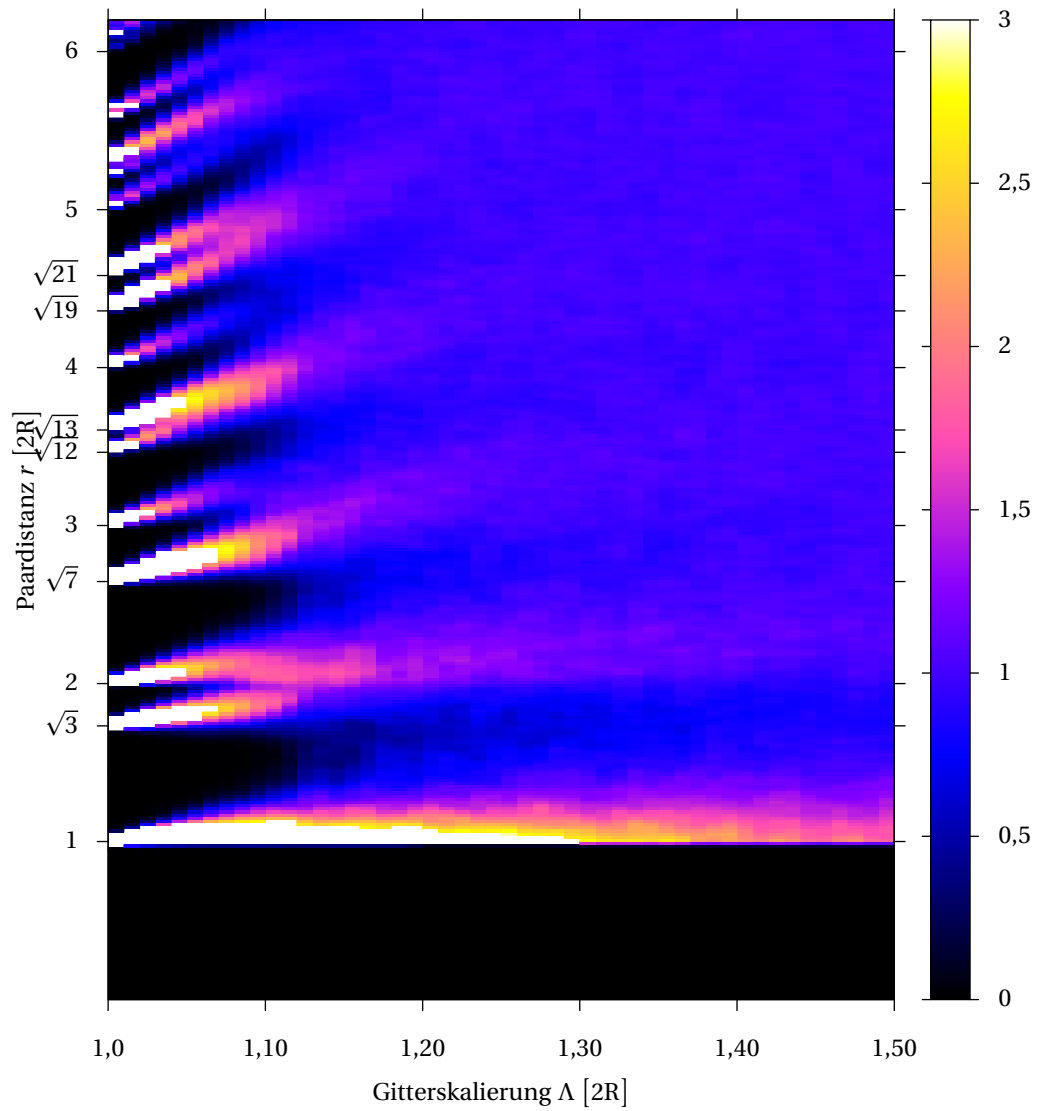


Abbildung 1: Normierte radiale Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ (Farbskala) eines Ensembles harter Scheiben in Abhängigkeit der Gitterskalierung (bzw. Dichte, vgl. Gl. (4)) als Funktion der ausgewerteten Paardistanz. Die Startkonfiguration ist ein Dreiecksgitter.

- Verschwimmen und Verschmelzen von Korrelationspeaks. Im festen Gitter werden die Peaks von konkreten Nachbar-Schalen erzeugt und liegen an Abständen, die durch die Kristallstruktur vorgegeben werden. Die RDF von Flüssigkeiten zeigt dagegen eine oszillationsartige Form.

3.2 Phasenübergang kristallin–fluid

Die Visualisierung zeigt im kristallinen Regime tatsächlich ein starres Kristallgitter mit geringem Bewegungsfreiraum des Einzelatoms und ohne Platzwechsel. Bei Verringerung der Dichte deformiert das Gitter ab $\Lambda \approx 1,12$ ($c \approx 0,230R^{-2}$) zunehmend und schafft dabei relevante Freiräume für vereinzelte Teilchen. Im weiteren Verlauf zerfällt die Startkonfiguration in Kristallite, die in sich stabil, aber von ungeordneten Schichten gegeneinander abgegrenzt sind.

Aufg. 3b

Ab $\Lambda \approx 1,17$ ($c \approx 0,211R^{-2}$) sind keine Kristallite mehr zu sehen, das System verhält sich flüssigkeits-ähnlich.

Der Volumenanteil der Scheiben im Übergangsbereich liegt bei $V_{\text{Scheiben}}/V_{\text{Simbox}} = \pi R^2 c \approx 66 \dots 72\%$.

Aufg. 3b

Damit decken sich die visuellen Informationen über die Molekulardynamik mit dem aus den Paarverteilungsfunktionen ersichtlichen Verhalten: Ein Phasenübergang kristallin–fluid.

Der Review-Artikel [strandburg:1988] stellt einen Querschnitt der Literatur über den Schmelzübergang in zweidimensionalen Hard Disk-Systemen vor. Die KTHNY-Theorie erklärt den Zusammenbruch der kristallinen Ordnung u. a. über die Entstehung von *Versetzen* und *Vortices* bei wachsendem Platzangebot für die Scheiben. Dabei wird ein zweistufiger Prozess des Schmelzens festgestellt: Bei der festen Phase zerfällt zunächst die Fernordnung: Es entsteht eine *hexatische* (flüssigkristalline) Phase, in der die lokale hexagonale Ordnung erhalten ist, aber keine stabilen Strukturen bildet. Der Zusammenbruch von deren sechszähliger lokaler Ordnung markiert den Übergang hexatisch→flüssig.

Aufg. 3c

[watanabe:2004] In der Literatur herrscht keine Einigkeit, ob die hexatische Phase tatsächlich existiert, oder auf *finite size*-Effekte der numerischen Berechnung zurückzuführen ist. ALDER und WAINWRIGHT finden via MD die hexatische Phase im Intervall $0,228R^{-2} > c > 0,220R^{-2}$. FERNANDEZ *et al.* beobachten in Monte Carlo-Simulationen einen direkten Übergang fest–flüssig bei $c = 0,229(1)R^{-2}$ ohne prägnantes Auftreten einer hexatischen Phase.

3.3 Hindernisse, Porenraum, anomale Diffusion

Aufg. 4, 5

Mit einer Event-driven Molekulardynamik-Simulation wird nun ein Medium mit beschränkter Bewegungsfreiheit (Hindernisse) betrachtet. Ziel ist die Untersuchung qualitativer Änderungen von *dynamischen Prozessen* (Teilchenbewegung im freien Raum, Transporteigenschaften) im Bereich sich ändernder *Perkolationseigenschaften* (Zusammenhängen des Porenraums bzw. der Hindernisse).

3.3.1 Das Lorentz-Modell

Hindernisse im Raum Auf eine 2D-Simulationsbox der Größe $[0; 1] \times [0; 1]$ werden M kreisförmige „Hindernisse“ zufällig verteilt, indem die x - und y -Koordinaten unabhängig gleichverteilt gesetzt werden. Die *Anzahldichte* entspricht dann

$$c = \frac{\text{Anzahl}}{\text{Volumen}} = \frac{M}{1 \times 1} = M.$$

Probeteilchen Es wird ein Probeteilchen in das System gesetzt. Die Hindernisse wirken darauf wie *Harte Kugeln* mit einem Ausschluss-Radius R .⁶

Aufg. 5bde

Die Anzahldichte wird in die (*Volumen*)-*Dichte*

$$\rho = \frac{V_{\text{Scheiben}}}{V_{\text{Simbox}}} = \pi R^2 c = \pi R^2 M \quad (5)$$

umgerechnet, um unabhängig vom Radius der Scheiben vergleichbar zu sein.

Event-driven Simulation Für das Probeteilchen gelten die ED-MD-Bewegungsgesetze prinzipiell genau so wie in Abschn. 2.1 beschrieben. Durch die Unbeweglichkeit der Hindernisse ergibt sich die Vereinfachung:

- Es muss nur die Geschwindigkeit und Bewegung des Probeteilchens berücksichtigt werden.
- Ein Stoßereignis hat lediglich einen Vorzeichenwechsel der Geschwindigkeitskomponente parallel zum Stoßvektor \vec{r}_{ij} zur Folge.

Energie- und Impulserhaltung sind trivialerweise erfüllt.

Die Anfangsbedingungen sind eine Position in einem Abstand größer als R zu jedem Hindernis, und eine Geschwindigkeit beliebiger Richtung.

Der Betrag der Geschwindigkeit bleibt stets erhalten, und ist somit kein „Freiheitsgrad“ des Systems mehr. Veränderung der Geschwindigkeit entsprechen lediglich einer Streckung der Zeitachse. Es stellt sich auch keine (kontinuierliche) Geschwindigkeitsverteilung ein.

Aufg. 5c

Trajektorien In Abhängigkeit der Dichte ergeben sich qualitativ verschiedene Transporteigenschaften des Porenraums:

- Bis zum ersten Stoß ist jede Bewegung geradlinig gleichförmig, *ballistisch*.
- Ist die Dichte so gering, dass das Probeteilchen sich, bis auf gelegentliche Stöße, frei bewegen kann, so tritt ein *random walk* auf, das Teilchen zeigt diffusives Verhalten.
- Zerteilen die Hindernisse das Simulationsvolumen in nicht miteinander verbundene Poren, so ist der Bewegungsraum des Probeteilchens eng begrenzt, es kann keine langreichweitige Bewegung stattfinden.

Beispielhafte Trajektorien für qualitativ unterschiedliche Hindernis-Dichten (wie sie in Tab. 1 aufgeführt sind) sind in Abb. 2 dargestellt.

3.3.2 Perkolation von Hindernissen und Poren

Als *Perkolation* einer Phase (Hindernisvolumen, Porenraum) in einem System wird das Zusammenhängen dieser Phase an einem Stück durch das gesamte System bezeichnet. Im Allgemeinen perkolieren Phasen bei sehr geringer Dichte nicht (statisch sehr unwahrscheinlich bis unmöglich), und bei sehr hoher Dichte immer. Es muss demnach ein Dichteintervall dazwischen existieren, in dem die Perkulationswahrscheinlichkeit $P = \langle \text{Perkolation der Hindernisse?} \rangle$ fraktionell ist.

Aufg. 4

⁶In einem physikalischen Bild hat damit entweder das Probeteilchen keine Ausdehnung, oder es selbst den Radius σ , und die Hindernisse den Radius $R - \sigma$. Auf die Stoßereignisse hat die Größe von σ , auf welche Weise also der Ausschlussradius zwischen Probeteilchen und Hindernissen verteilt ist, keinen Einfluss.

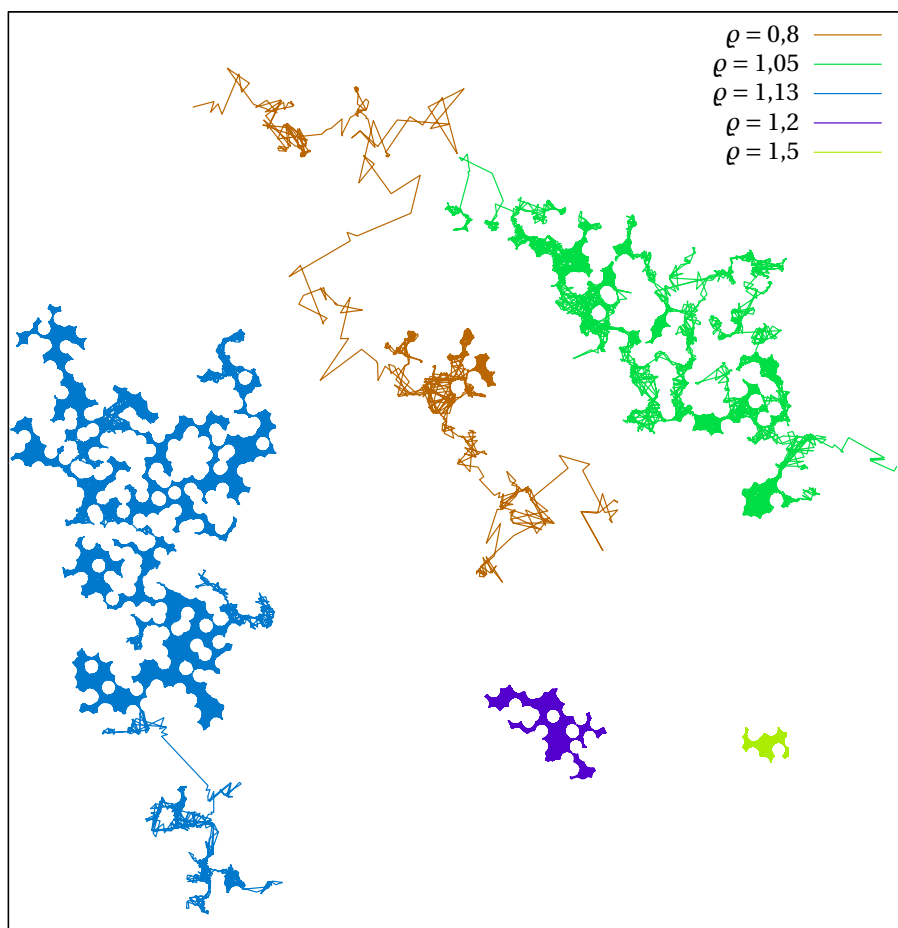


Abbildung 2: Ausgewählte Trajektorien der Probeteilchen am Übergang vom diffusiven zum lokalisierten Regime innerhalb des Porenraums des Lorentz-Modells. Die Dichte von $\rho = 1,13$ entspricht etwa der Perkolationsschwelle der Hindernisse (vgl. Tab. 1 und Abb 3). Die Hindernisse sind als Ausschlussvolumen der Teilchenbewegung erkennbar (Hindernisradius $122R = 1$).

Da Perkolation für die Transporteigenschaften offensichtlich sehr bedeutsam ist (Begrenzung der Trajektorien in nicht perkolierenden Phasen), wird diese parallel zur Analyse der Transporteigenschaften ausgewertet.

Eigenschaften, Gesetzmäßigkeiten in 2D Für den Nachweis der Perkolation einer Phase reicht es aus, eine „leitende Verbindung“ (zusammenhängender *Cluster*) zwischen zwei gegenüberliegenden Seiten zu identifizieren. Im Ensemblemittel (häufiges Wiederholen) entspricht die P damit der Wahrscheinlichkeit, einen durchgängigen Cluster in irgendeine (bzw. eine spezielle) Richtung aufzufinden.

Das System ist zweidimensional und besteht aus zwei Phasen (Hindernisse, Poren). Perkoliert darin eine Phase, macht deren perkolierender Cluster den Zusammenhang der anderen Phase über das gesamte System unmöglich – es kann immer nur eine Phase perkolieren.

Aufg. 4c

Daher ist die Bestimmung der Poren-Perkolation $P(\text{Poren})$ über die der Hindernisse *indirekt* möglich: $P(\text{Poren}) = 1 - P(\text{Hindernisse})$.

Für eine direkte Analyse kann die VORONOÏ-Konstruktion genutzt und erweitert werden. Konstruktionsvorschrift für das VORONOÏ-Diagramm ist, jeden Punkt der Fläche demjenigen Hindernis zuzuordnen, das ihm am nächsten liegt (Verallgemeinerung der WIGNER-SEITZ-Konstruktion für nichtperiodische Systeme). Dabei entsteht das VORONOÏ-Netzwerk als der Graph der Grenzen der einzelnen Zellen.

Entfernt man nun aus diesem Graphen alle Kanten, die einem Hindernis näher als R kommen, so erhält man eine Repräsentation des Porenraumes, die direkt auf Perkolation untersucht werden kann.

Berechnung In der Implementierung wird jedes Hindernis, welches direkt oder indirekt mit der Oberseite $y = 1$ der Simulationsbox verbunden ist, markiert. Sobald ein Hindernis mit $y < R$ gefunden wird, welches über andere Hindernisse mit der Oberseite verbunden ist, wurde ein perkolierender Cluster entdeckt.

Aufg. 4b

Durch Mittelung über viele Systeme (hier 100–200) kann ein Ensemblemittel bestimmt werden. Naturgemäß besitzt die Simulationsbox eine endliche Größe, und die Größe der Hindernisse im Verhältnis zur Systemgröße beeinflussen das Ergebnis qualitativ.

In Abb. 3 ist der Übergang nichtperkolierend–perkolierend für verschiedene Hindernisgrößen (angegeben der Radius in Einheiten der Simulationsbox-Größe) als Funktion der Hindernis-Dichte ρ gezeigt.

Mit zunehmender Anzahl von Hindernissen wird der Übergangsbereich schmaler, da die Wahrscheinlichkeit, ein endlicher Cluster „versehentlich“ als unendlich (größer als das System) zu interpretieren, abnimmt. [gst-cp2] In einem unendlich großen System erwartet man entweder keine oder vollständige Perkolation, und damit einen scharfen Übergang von P :

Am Punkt der Kontinuumsperkolation durchzieht ein einziger unendlicher Cluster von fraktaler Dimension das gesamte System. Unterhalb der Perkolationsschwelle ist dies der Porenraum und damit $P = 0$, darüber perkolieren immer die Hindernisse mit $P = 1$.

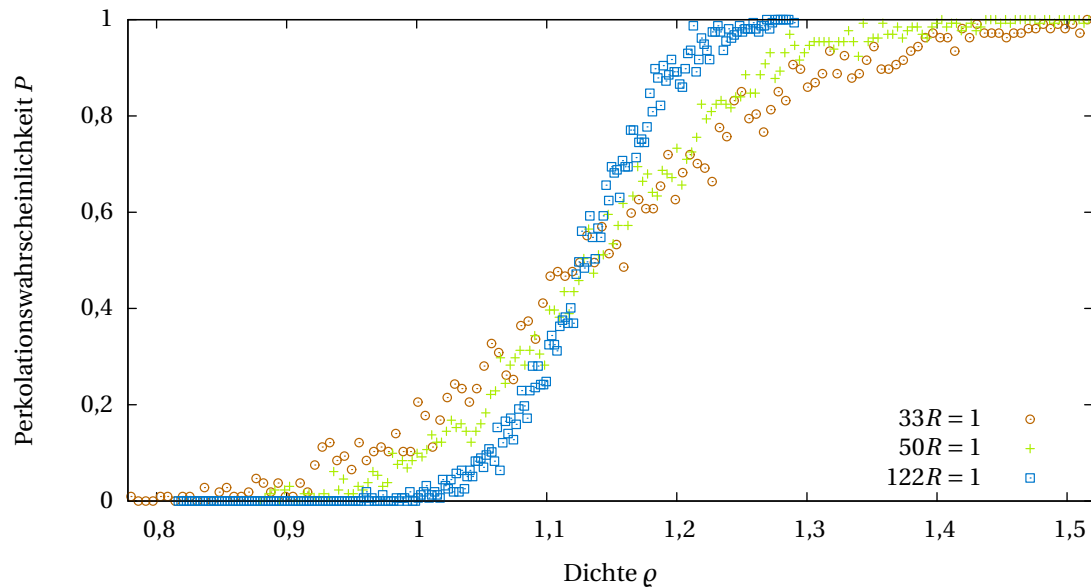


Abbildung 3: Verhalten der Hindernis-Perkulationswahrscheinlichkeit P bei Veränderung der Anzahl an Hindernissen. Die Schärfe des Übergangs hängt von der Systemgröße (bzw. dem Hindernisradius R im Verhältnis dazu) ab.

3.3.3 Ortsvarianz im Porenraum

Aufg. 5

Die Transporteigenschaften lassen sich durch die zeitliche Entwicklung des statistischen Ensemble-Mittelwerts

$$\delta^2(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(t=0)|^2 \rangle \quad (6)$$

der *Ortsvarianz* („mean square displacement“) von Probeteilchen beschreiben. Sie kann aus den Trajektorien gewonnen werden, und dient zu deren quantitativer Auswertung.

Der Verlauf solcher $\delta^2(t)$ -Kurven sind in Abb. 4 für die Hindernisdichten aus Tab. 1 dargestellt, für die sich auch beispielhaft Trajektorien in Abb. 2 finden.

Dichteabhängigkeit: Grenzfälle Bei kleinen und großen Hindernis-Dichten zeigt sich ein jeweils charakteristisches Verhalten der Ortsvarianz. Da der Bewegungsfreiraum des Probeteilchens von dem Verbindungsgrad der Porenvolumina abhängt (also dessen Perkolation), sollen die verschiedenen Regimes der Teilchenbewegung darüber diskutiert werden, um die Auswirkungen auf die Entwicklung der Ortsvarianz zu erklären.

Aufg. 5d, e

- Ist die Dichte (der Hindernisse) gering, perkoliert der Porenraum deutlich.

Entsprechend bewirken die Hindernisse nur gelegentliche Richtungswechsel und führen zu einem fast⁷ freien *random walk* des Probeteilchens.

⁷Dass es sich nicht um einen „ganz freien“ *random walk* handelt, sondern die Hindernisse die Bewegung doch beeinflussen (gelegentliches Festhalten in engen Hohlräumen, zufällige Startposition in kleinen Poren), kann man auch daran erkennen,

Dichte ρ	Anzahl der Hindernisse	P etwa
0,8	3820	0 %
1,05	5013	10 %
1,13	5395	50 %
1,2	5730	90 %
1,5	7162	100 %

Tabelle 1: Werte der Hindernisdichte ρ an relevanten Stellen der Perkolation der Hindernisse (Größe immer $122R = 1$). Für diese Werte sind die Trajektorien in Abb. 2 und die Ortsvarianzen in Abb. 4 berechnet. Schätzwerte für P aus Abb. 3.

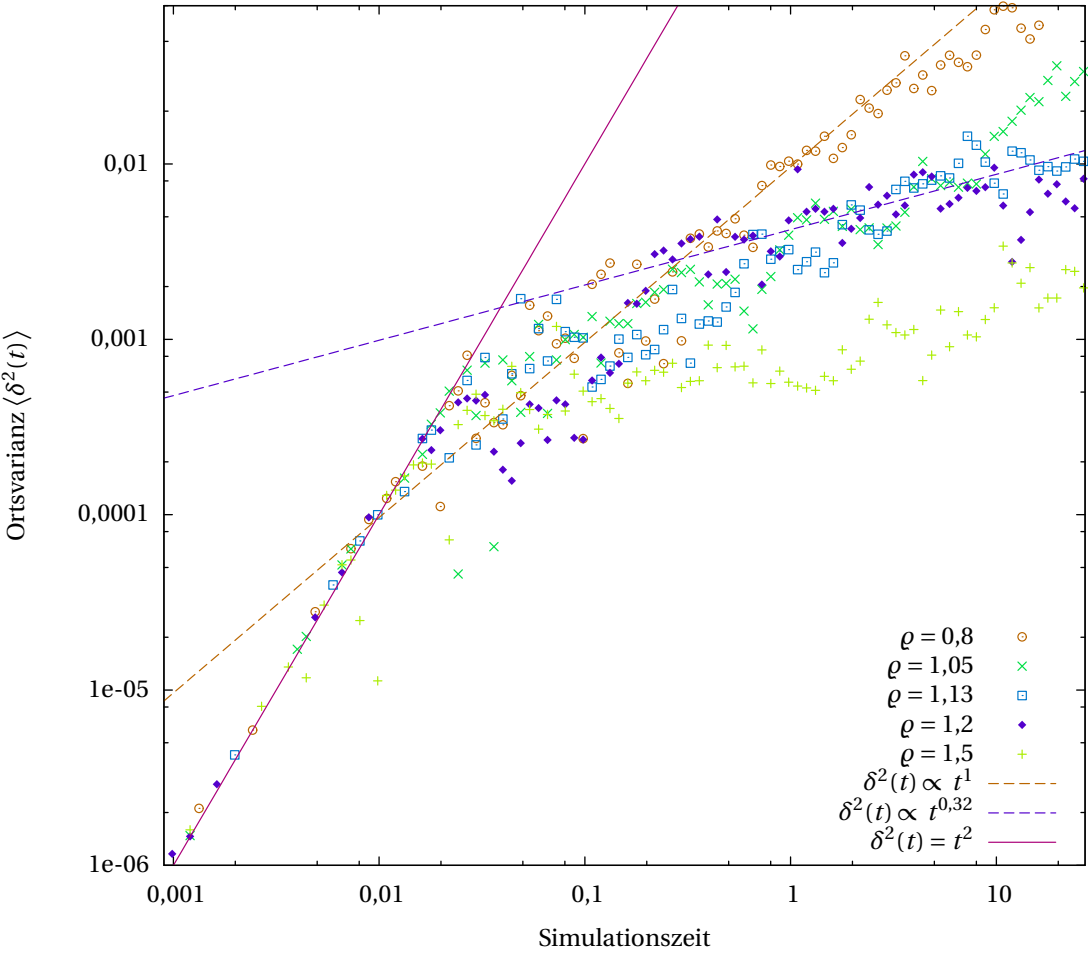


Abbildung 4: Ortsvarianz als Funktion der Simulationszeit für verschiedene Hindernisdichten. Ballistische, diffusive und subdiffusive Regimes können durch das verschiedene Potenzgesetz-Verhalten getrennt werden.

Es tritt ein Verhalten $\delta^2(t) \propto t$ auf, es liegt *diffusives* Verhalten vor.

- Sind die Hindernisse so dicht, dass sie perkolieren und dabei den Porenraum in viele kleine, nicht miteinander verbundene Zellen zerteilen, kann die Ortsvarianz nicht beliebig wachsen und konvergiert gegen die mittlere Porengröße. Das Probeteilchen ist *lokalisiert*.

Subdiffusives/anomales Diffusionsverhalten In der Nähe der Perkolationsschwelle müssen die beiden Regimes ineinander übergehen, da sich hier die Transporteigenschaften qualitativ ändern.

Aufg. 5e

Das Regime im Übergang, wenn zufällig lokalisierte oder „freie“ Bewegung (mit vielen Passagen sehr enger Kanäle zwischen Hindernissen) vorkommen, wird *anomal-diffusiv* genannt. Es unterscheidet sich vom diffusiven Regime in einem langsameren Anwachsen der Ortsvarianz mit der Zeit, als dies von einem stochastischen *random walk* zu erwarten wäre. In der Literatur wird dies mit der fraktalen Struktur des Porenraums (und damit des für das Probeteilchen zur Verfügung stehenden Freiraums) in Verbindung gebracht [spanner:2011]. Dabei folgt die Ortsvarianz näherungsweise einem Potenzgesetz $\delta^2(t) \propto t^{2/z}$.

Dafür wird diese Funktion an die Simulationsdaten der fraktionellen Perkulationswahrscheinlichkeiten aus Tab. 1 der Ortsvarianz angefitet (hier für $\rho = 1,2$, siehe auch Abb. 4). Der Fit ergibt einen Exponenten 0,32(4) für die t -Abhängigkeit. Dies entspricht einem Abweichungsfaktor⁸ von $z = 6,3(7)$, und ist zumindest für $0,5 \lesssim P \lesssim 0,9$ relativ universell – hier ist das Verhalten der Ortsvarianz nur wenig von der Dichte bzw. der Perkulationswahrscheinlichkeit der Hindernisse abhängig.

Bei etwas niedrigerer Dichte (wie für $P \approx 0,1$) ist zum einen eine etwas steilere Steigung (größerer mittlerer Bewegungsfreiraum) sichtbar, als auch (hier für Zeiten $t \gtrsim 10$) ein Übergang zu diffusivem Verhalten. Dies ist auch bei größeren P zu erwarten und eine Folge der endlichen Größe der Simulationsbox, in der der auch der Perkulationsübergang nicht scharf sein kann.

In einem dreidimensionalen Hard Sphere-System ist bei einer Dichte der beginnenden (fraktalen) Porenraum-Perkolation⁹ von $c = 0,839R^{-3}$ ein Abweichungsfaktor von $z = 4,81$ ermittelt worden [spanner:2011].

dass das erwartete Verhalten $\delta^2(t) \propto t^1$ nicht genau beobachtet wird (siehe Abweichungen der Daten für $\rho = 0,8$ vom Idealfit in Abb. 4).

⁸Ist $z > 2$, so steigt die Ortsvarianz *langsamer* als bei Diffusion; solch ein Verhalten wird *subdiffusiv* genannt.

⁹In 3D ist der Zusammenhang der Perkolation von Poren und Hindernissen nicht mehr direkt (vgl. Abschn. 3.3.2), es können beide Phasen gleichzeitig perkolieren.