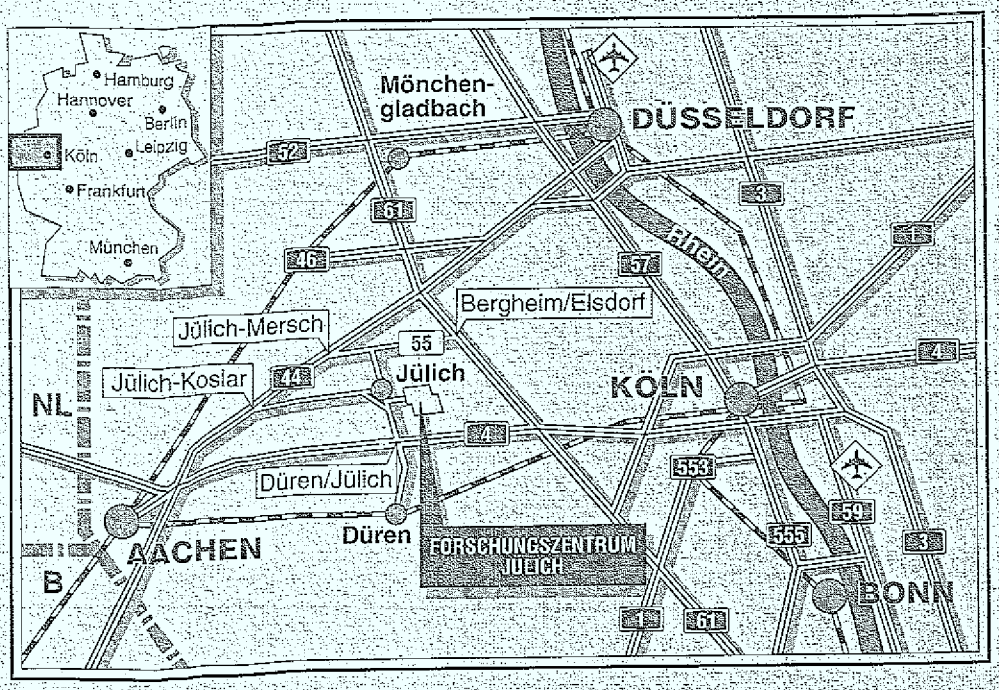
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Höchstleistungsrechenzentrum

Thermodynamik granularer Medien

Wolfgang Vermöhlen



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3049
ISSN 0944-2952
Höchstleistungsrechenzentrum Jül-3049
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Thermodynamik granularer Medien

Wolfgang Vermöhlen

Inhalt

Liste der Abbildungen

Liste der Tabellen

Verwendete Symbole

(1) definiert in zwei Dimensionen, (2) definiert in drei Dimensionen.

α	Kraftexponent für die Teilchenwechselwirkung
β	kritischer Flußexponent eines Trichters
γ_n	Reibungskonstante in Normalenrichtung
γ_s	Konstante für Scherreibung(1)
δr	Polydispersität
Δt	Zeitschritt in der Molekulardynamik
ϵ	Restitutionskoeffizient
η	maximaler Überlapp
θ_{ij}	Nächste-Nachbar Orientierungswinkel(1)
$\theta(x)$	Heaviside Funktion
λ_τ	Proportionalitätskonstante für τ
μ	Coulomb Koeffizient
ρ	Massendichte für nichtsphärische Teilchen
ρ^*	dimensionslose Teilchendichte
σ_i	Teilchendurchmesser
τ	mittlere Wartezeit
Φ_i	Trichter-Füllrate
Φ_o	Trichter-Ausflußrate
ϕ_i	lokaler Ordnungsparameter der Orientierung(1)

ϕ	globaler Ordnungsparameter[1]
ω_0	Kreisfrequenz des linearen Kraftgesetzes
ω	Kreisfrequenz des gedämpften linearen Kraftgesetzes
A	Systemfläche[1]
A_0	Fläche eines quadratisch gefüllten Referenzsystems[1]
D	Dimension des Systems
E	Gesamtenergie
E_{kin}	kinetische Energie
$\mathcal{F}(\vec{q})$	Fouriertransformierte
$\vec{F}_{ij}$	Kraftvektor wirkt von Teilchen j auf i
$\vec{F}_{elast}$	elastische Kraft in Normalenrichtung
$\vec{F}_{diss}$	Reibungskraft in Normalenrichtung
$\vec{F}_s$	Reibungskraft in Tangentialrichtung
$\vec{F}_{st}$	Haftreibungskraft in Tangentialrichtung
g	Erdbeschleunigung
$g(r)$	Radiale Verteilungsfunktion
$\mathcal{H}$	Hamiltonfunktion
I	Trägheitsmoment
k_B	Boltzmannkonstante
k_n	Proportionalitätskonstante für das Kraftgesetz elastischer Teilchen
k_{st}	Federkonstante für die Haftreibung
L	Systemlänge
$L_{crtitical}$	maximale Federlänge bei der Haftreibung
L_{st}	Federlänge bei der Haftreibung

m_{eff}	effektive Masse zweier kollidierender Teilchen
m_i	Masse von Teilchen i
N	Anzahl der Teilchen im System
$\vec{n}^{\perp}$	Normalenvektor einer Kontaktfläche
$\vec{n}^{\parallel}$	Tangentialvektor einer Kontaktfläche
n_i	Anzahl der Nachbarn von Teilchen i
$p_b(r)$	binäre Verteilung
$p_g(r)$	Gaußsche Verteilung
$p_t(r)$	Dreiecksverteilung
$p_u(r)$	Gleichverteilung
p_{red}	reduzierter Druck (dimensionslos)
$p_{plateau}$	Druck des Alder-Plateaus
P	Druck
Q	konjugierte Größe zur Polydispersität δr
$\vec{q}$	Wellenvektor
R_i	Teilchenradius
R_0	mittlerer Teilchenradius
$\mathcal{T}$	kinetische Temperatur
T_{col}	Kollisionszeit zweier Teilchen
V	Systemvolumen[(2)]
V_0	Volumen eines kubisch gefüllten Referenzsystems[(2)]
$V(\vec{r}_{ij})$	potentielle Energie
$\vec{v}_{ij}$	Vektor der Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen i und j
$\mathcal{W}$	internes Virial
x	Überlapplänge zweier kollidierender Teilchen

Kapitel 1

Einleitung

In der Natur findet man eine Vielzahl granularer Medien wie zum Beispiel Sand, Kies, Geröll und auch Getreidekörner. In der industriellen Welt trifft man auf künstliche granulare Medien. Einige Beispiele sind Pulver, Pillen und Granulate. Dort sind sie zumeist als Schüttgüter bekannt. Sie müssen gesammelt, gelagert, transportiert, abgefüllt, gemischt oder entmischt werden. Dies geschieht in den unterschiedlichsten Zusammenhängen und Umgebungen. Dabei ergibt sich eine Vielfalt von Eigenschaften und Effekten, die industriell und naturwissenschaftlich untersucht werden.

Allgemein sind granulare Medien eine Ansammlung von festen und ungleichen Teilchen, die unter dem Einfluß der Gravitation zusammengehalten werden und wie ein Festkörper wirken. Dieser Zustand kann sich in unterschiedlichen Situationen ändern.
Auf einer schiefen Ebene kommt es zu einem granularem Fluß [1, 2], der Selbstdiffusion zeigt [3].
Unter Vibration verflüssigt sich granulare Materie [4, 5], und neue Aggregatzustände lassen sich definieren [6]. Oberhalb einer gewissen Anregungsschwelle bilden sich Konvektionszellen aus [5, 7–9]. Weiterhin bewirkt Vibration Größensegregation bei Systemen mit verschiedenen Teilchengrößen [10–12].
Granulare Medien zeigen diverse Wellenphänomene: Beim Fluß durch ein Rohr [13–15] oder beim Ausfluß aus einem Trichter [16–21] kommt es zu Dichtewellen. Innerhalb einer festen Ansammlung granularer Medien beobachtet und analysiert man Schallwellen [22–24].
Für einen Haufen von granularer Materie wird der Böschungswinkel analysiert, und Lawinen werden untersucht [25]. Das Verhalten von Granulaten unter Druck [26, 27] und Scherung [28] wird studiert. Gescherte oder komprimierte granulare Systeme zeigen Dilatanz [29, 30], d.h. ihr Volumen nimmt zu.

Die angegebene Literatur beinhaltet Experimente und Simulationen. Einen guten Überblick geben außerdem die Bücher von Bideau und Hansen [31], Thornton [32]

und Metha [33]. Für den industriellen Bereich der Schüttgüter gilt das Buch von Schwedes als Standardwerk [34]. Für den Bereich der Simulationen granularer Medien existiert ein aktueller Übersichtsartikel von Ristow [35].

Die meisten Arbeiten zu granularen Medien stammen aus dem Gebiet der Experimente und der Simulationen. Derzeit existiert keine allgemein gültige Beschreibung granularer Medien. Dabei bilden Theorie, Experiment und Simulation eine Symbiose in der Forschung. Aufgestellte Theorien lassen sich an speziellen Experimenten messen. In Simulationen können experimentell unzugängliche Parameter variiert und somit theoretische Vorhersagen überprüft werden. Experimente liefern neue Phänomene, die die Theorie wieder zu erklären versucht. Auf dem Gebiet der Theorie zu granularen Medien ist folgendes bekannt:
Der *schnelle granulare Fluß* ist von Jenkins und Savage [36] und Haff [37] im Rahmen der kinetischen Gastheorie studiert und von Savage [38] ausführlich beschrieben worden. Diese Beschreibung gilt aber nur im Bereich ständiger, schneller Bewegung der Teilchen. In diesem Rahmen wird eine granulare Temperatur definiert, die der Varianz der Geschwindigkeitsverteilung entspricht.
Einen interessanten Ansatz verfolgt die Gruppe um Edwards [39–41], die eine Theorie für Puder aufstellt. Sie basiert auf der Beobachtung, daß für granulare Medien keine Energieerhaltung gilt, aber die Entropie definiert ist. In dem Formalismus der klassischen Thermodynamik ersetzen sie deshalb die innere Energie durch das Volumen des Puders und leiten danach alle relevanten Größen ab. Dieser Ansatz gilt nur im Grenzfall dichter Packungen.
Zanetti und Goldhirsch [42] untersuchen in einem theoretischen Zugang Instabilitäten in dissipativen Gasen, die zur Clusterbildung führen, und präsentieren übereinstimmende Simulationen.
In einem allgemeineren Ansatz entwickelt Herrmann [43] für dissipative Systeme im stationären Zustand über eine Energiebilanz ein granulares Potential, von dem sich, wie in der klassischen Theorie, alle relevanten Größen ableiten lassen.
Aktuelle experimentelle Arbeiten untersuchen die Gültigkeit des Equipartitionstheorems für granulare Medien als prinzipielle Grundlage der statistischen Physik.
In der Literatur finden sich wie gezeigt viele Teilaspekte für eine Theorie granularer Medien. Dabei handelt es sich bei granularen Medien allgemein betrachtet um dissipative Vielteilchensysteme unterscheidbarer Teilchen. Der Aufbau einer allgemeineren Nichtgleichgewichtsthermodynamik granularer Medien unter Berücksichtigung der Dissipation erfordert zunächst das Verständnis der Eigenschaften granularer Systeme ohne Dissipation.

In dieser Arbeit werden granulare Systeme durch Simulationen untersucht. An einem speziellen angewandten Beispiel wird der Einfluß der Dissipation und nichtsphärischer Teilchengeometrie untersucht. Der Einfluß der Größenverteilung

bei granularen Teilchen wird in Gleichgewichtssystemen studiert und damit die Kenntnis der Gleichgewichtsthermodynamik granularer Systeme – in diesem Fall der Vielteilchensysteme mit einer Größenverteilung – erweitert.

Die gesamte Arbeit gliedert sich wie folgt:

Kapitel 2 beschreibt die Modellierungsmöglichkeiten granularer Medien in Simulationen. Es werden verschiedene geometrische Realisierungen der einzelnen Teilchen vorgestellt und ein Standardmodell für die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung beschrieben, das Elastizität, Dissipation, Gleit- und Haftreibung beinhaltet. Die Simulationsmethodik der Molekulardynamik wird vorgestellt. Im einzelnen werden die numerische Integrationsmethode des Gear-Prädiktor-Korrektor-Verfahrens und die verschiedenen Methoden zur effektiven Wechselwirkungsdetektion über unterschiedliche Buchhaltungsmethoden beschrieben. Das Kapitel schließt mit verschiedenen Implementierungen der Molekulardynamik und einem Literaturüberblick zu Simulationsmethoden.

In Kapitel 3 werden vorbereitend für Kapitel 5 und 6 physikalische Größen definiert und deren Messung innerhalb einer Simulation beschrieben. Neben Druck, Dichte und Temperatur werden Größen zur Ordnungsanalyse im Orts- und Fourierraum eingeführt. Verschiedene Verteilungen für den Radius sphärischer Teilchen werden definiert und somit die Polydispersität eingeführt und über die Standardabweichung meßbar gemacht. Der letzte Abschnitt leitet ein Fluktuations-Dissipations-Theorem für polydisperse Systeme her, das die Energieantwort des Systems auf die Polydispersität beschreibt.

Als Anwendung von Molekulardynamik-Simulationen wird in Kapitel 4 der Fluß von nichtsphärischen Teilchen durch einen Trichter behandelt. Durch eine ausführliche Simulationsanalyse wird dieses System in drei spezifische Flußbereiche unterteilt und im Detail charakterisiert. Das System zeigt Hysterese. Es kann mit seiner großen Anzahl an Modellparametern letztlich durch zwei charakteristische Größen beschrieben werden. Diese sind von anwendungsbezogener Bedeutung und vereinen alle physikalischen Freiheitsgrade des Systems der nichtsphärischen Teilchen in einem Trichter.

Als ein wesentlicher Aspekt granularer Medien wird der Einfluß der Individualität der einzelnen Teilchen in den nächsten beiden Kapiteln untersucht. Diese wird durch eine Größenverteilung (Polydispersität) für sphärische Teilchen modelliert. Irreguläre Teilchengeometrien werden nicht betrachtet, um die Simulationen einfach und schnell zu halten. Dissipation als ein weiterer wesentlicher

Aspekt granularer Medien wird hier nicht berücksichtigt, um zunächst ein tieferes Verständnis der Gleichgewichtssituation granularer Medien zu erhalten und die Methoden der statistischen Physik im Gleichgewicht anwenden zu können. In den elastischen Systemen zeigen sich zwei Phasen: fest und flüssig.

Zunächst behandelt Kapitel 5 den Fall identischer elastischer Teilchen (Monodispersität). Der Phasenübergang zwischen flüssiger und fester Phase der elastischen Teilchen wird in zwei Dimensionen studiert, vor allem der Einfluß des verwendeten Potentials zur Modellierung der Teilchen wird untersucht. Die einzelnen Phasen werden über einen Orientierungsparameter insbesondere im Koexistenzbereich charakterisiert.

In Kapitel 6 wird die Polydispersität anhand zweier verschiedener Radienverteilungen eingeführt und der Phasenübergang zunächst in zwei Dimensionen studiert. Im Fourierraum werden die beiden Phasen charakterisiert und die Energieantwortfunktion bzgl. der Polydispersität über ein Fluktuations-Dissipations-Theorem bestimmt. Das polydisperse System elastischer Teilchen wird mit einem realen Gas verglichen. In einem theoretischen Ansatz werden die in den Simulationen aufgezeigten Effekte der Polydispersität im Zustandsdiagramm, insbesondere die Existenz einer kritischen Polydispersität, erklärt. Am Ende von Kapitel 6 wird die Polydispersität in drei Dimensionen untersucht. Nach einer Beschreibung der Simulationen werden die aktuellen Ergebnisse im Zustandsdiagramm für Systeme mit einer binären Radienverteilung wiedergegeben.

Kapitel 7 faßt die Arbeit im Überblick zusammen. Die einzelnen Kapitel enthalten jeweils selbst eine detaillierte Zusammenfassung.

Kapitel 2

Simulationen

In diesem Kapitel wird die Modellbildung granularer Systeme im Rechner beschrieben. Zunächst werden in Abschnitt 2.1 die Möglichkeiten der geometrischen Modellierung diskutiert und dann in Abschnitt 2.2 auf die Teilchen-Teilchen Wechselwirkungen eingegangen. Wie man in der Molekulardynamik (MD) nun effektiv die individuellen Wechselwirkungen detektiert und die numerische Integration ausführt, beschreibt Abschnitt 2.3. Dabei wird der vektorisierende Einzel-Zell-Algorithmus ausführlicher behandelt, weil ausschließlich er für die Produktion der Daten von den Kapiteln 5 und 6 eingesetzt wurde. Der vektorisierende Algorithmus ist schon in einer Vorabveröffentlichung beschrieben worden: Vermöhlen und Ito, *Vectorized and Parallelized Algorithms for Multi-Million Particle MD-Simulation* [44].
Abschnitt 2.4 gibt abschließend einen kurzen Literaturüberblick zu MD-Algorithmen und architekturspezifischen Implementierungen, sowie alternativen Simulationstechniken.

2.1 Modellierung der Teilchenform

In erster Näherung stellt man granulare Teilchen in Simulationen durch Scheiben (zweidimensional) oder durch Kugeln (dreidimensional) dar. Ihr Radius ist dann der einzige geometrische Freiheitsgrad, und Kollisionen dieser Teilchen sind einfach und direkt berechenbar (siehe Abschnitt 2.2).
Sphärische Teilchen kann man auch über besonders starke Federn zu komplexeren Teilchen zusammenfassen [45, 46]. Eine realistischere Teilchengeometrie erfordert dann zunehmend mehr Speicher, um ein Teilchen zu charakterisieren, und die eigentliche Berechnung einer Kollision, sowohl Detektion als auch Kraftberechnung, werden aufwendig. Bei elliptischen Teilchen erfordert die Kontaktbestimmung beispielsweise das Lösen einer Gleichung vierten Grades [26].
Verallgemeinert man die Ellipsengleichung, so kann man zwischen elliptischer und rechteckiger Form beliebig variieren [47]. Die Kollisionsdetektion ist hier nicht mehr direkt möglich und verlangt für jedes einzelne Teilchenpaar eine Iteration.

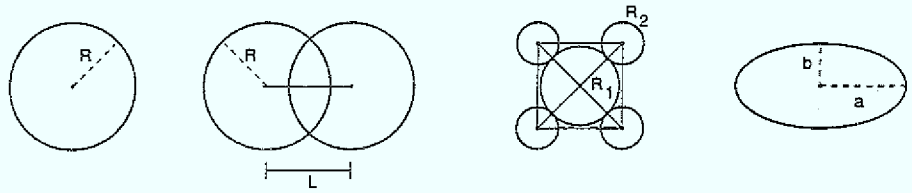
				
Parameter	R	R, L	R_1, R_2	a, b
Referenz		[45]	[46]	[26]
				
Parameter	a,b	Anzahl der Ecken	Anzahl der Ecken	
Referenz	[47]	[21,28]	[28,48,49]	

Tabelle 2.1: Mögliche Teilchengeometrien in zwei Dimensionen als Modellrepräsentanten granularer Materie.

Eine viel allgemeinere Modellierung ist durch Polygone möglich, die fast beliebige Formen erlauben. Der Speicheraufwand für Polygone steigt enorm an, allerdings ist für konvexe Polygone eine relativ schnelle Kollisionsdetektion mittels linearer Algebra möglich [21, 28, 48, 49]. Im Kapitel 4 werden Simulationen mit solchen nichtsphärischen Teilchen in einem Trichter behandelt.
Tabelle 2.1 faßt die bisher in Simulationen verwendeten Teilchengeometrien noch einmal zusammen. Die sphärischen Teilchen zeigen allerdings schon einen Großteil der Eigenschaften granularer Systeme. Wie man nun für sphärische Teilchen die Wechselwirkung modelliert, wird in dem nächsten Abschnitt beschrieben.

2.2 Modellierung der Wechselwirkung

Kollidieren zwei elastische Kugeln, so deformieren sie sich während der Kollision und erfahren über die gesamte Kollisionsdauer T_{col} eine repulsive Kraft. Abb. 2.1 illustriert diesen Vorgang. In einer Simulation wird die eigentliche Formänderung der kollidierenden Teilchen nicht direkt berücksichtigt, sondern ein Überlapp x der Teilchen wird erlaubt (siehe Abb. 2.2), aus dem sich dann die repulsive Kraft

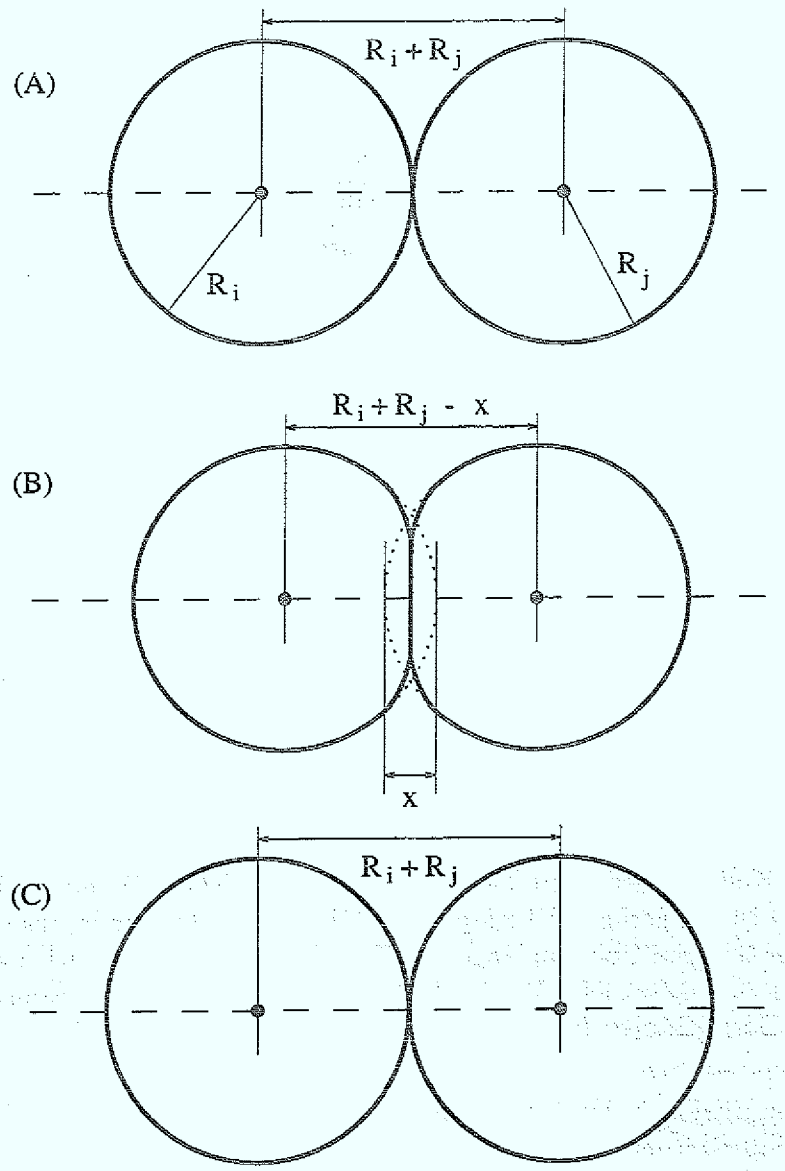


Abb. 2.1: Deformation zweier gepreßter Kugeln. Der zeitliche Verlauf der Kollision ist (A) → (B) → (C). Die rückstellende Kraft ist eine Funktion der Überlapplänge x.

ableitet:

$$x = R_i + R_j - |\vec{x}_i - \vec{x}_j| \tag{2.1}$$

Die $\vec{x}_i$ sind die Massenschwerpunkte der Teilchen. Für $x > 0$ sind die Teilchen in Kontakt. Aus der Elastizitätstheorie leitet sich nun das allgemeine Hertz-Mindlin Kraftgesetz für die repulsive Kraft ab [50–55].

$$\vec{F}_{elast} = -\left[k_n(x)^\alpha \Theta(x)\right] \cdot \vec{n}^\perp \tag{2.2}$$

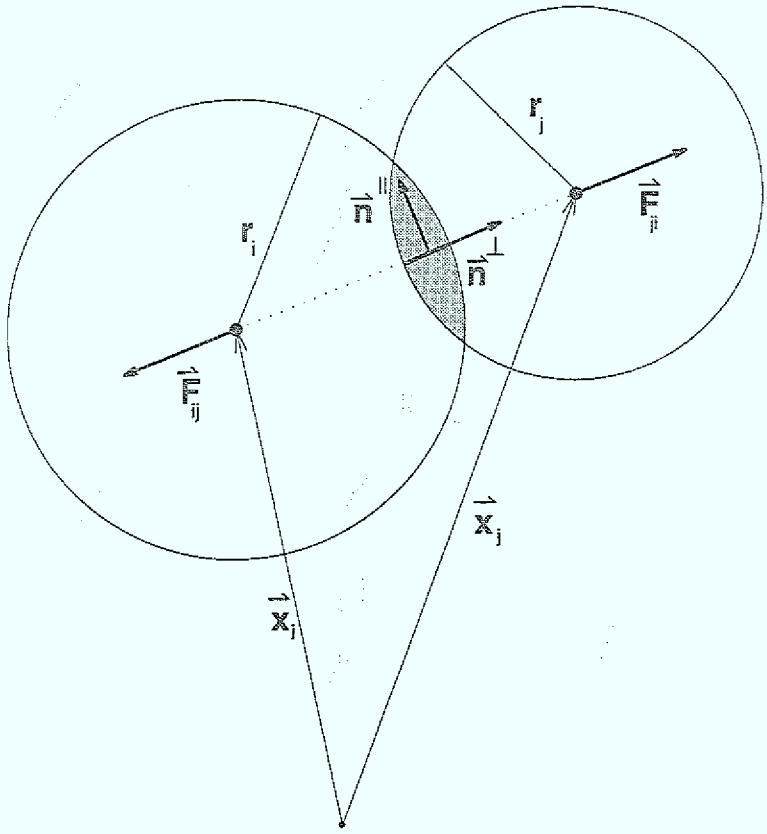


Abb. 2.2: Kollisionsgeometrie zweier sphärischer Teilchen. Während der Simulation mittels MD ist ein geringer Überlapp der Teilchen erlaubt. Die repulsive Kraft ergibt sich aus der linearen Überlapplänge $x = R_i + R_j - |\vec{x}_i - \vec{x}_j|$ und wird aus der Elastizitätstheorie abgeleitet [50]. Die Modellkräfte greifen am lokalen Koordinatensystem an, dessen Basisvektoren $(\vec{n}^{\perp}, \vec{n}^{\parallel})$ sind.

$\Theta(x)$ ist die Heaviside-Funktion und $\vec{n}^{\perp}$ der Normalenvektor an der Kontaktfläche der Kollisionspartner (siehe Abb.2.2):

$$\vec{n}^{\perp} = \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad . \tag{2.3}$$

Der allgemeine Kraftexponent α kann für Kollisionen von verschiedenen Teilchengeometrien bestimmt werden (siehe Tabelle 2.2). In den Proportionalitätsfaktor k_n, den elastischen Modul, geht der Elastizitätsmodul der Teilchen und noch eine leichte Radiusabhängigkeit ein.

Für die Simulation ist es günstig, mit einem $\alpha = 1$ zu arbeiten. Die Kollision läßt sich dann als harmonischer Oszillator darstellen (siehe Anhang A.2, Seite 100), und man kann den Zeitschritt Δt für die numerische Integration als sinnvollen Bruchteil der konstanten Kollisionszeit wählen.

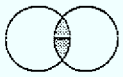
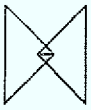
Partner	Querschnitt	Geometrie	Mindlin Exponent	Bezeichnung
Polyeder	Rechteck		$\alpha = 1$	Hooke, linear
Kugeln	Kreis		$\alpha = \frac{3}{2}$	Hertz
Kegel	Kreis		$\alpha = 2$	konisch

Tabelle 2.2: Hertz-Mindlin Exponent für die Kollision unterschiedlich geformter elastischer Partner. Für Polyeder und Zylinder kann nur eine ganz spezielle Kollision analytisch betrachtet werden. Die Überlapplänge ist in der Geometrie durch den dicken Strich gekennzeichnet.

Ist man hingegen an einer mikroskopisch korrekt modellierten Kollision interessiert, ist der Hertz'sche Ansatz $\alpha = 3/2$ für Kugeln der sinnvollere. Bei der numerischen Integration verhält er sich bzgl. der Energiekonstanz freundlicher, da seine erste Ableitung nicht wie beim linearen Fall $\alpha = 1$ unstetig ist. Allerdings bekommt man mit dem Hertz'schen Kraftgesetz eine nichtlineare Kollision, deren Schwachpunkte im Anhang A.3 (Seite 100) diskutiert werden. Insbesondere die Kollisionszeit divergiert für den Grenzfall verschwindender Kollisionsenergie (Abb. A.1), was bei dissipativen Systemen im Vergleich zum Experiment qualitativ zu falschen Energieverlusten führt.

Eine elastische Kraftformulierung für nichtsphärische Teilchen ist schwieriger. Man nimmt dann anstatt einer Überlapplänge eine Überlappfläche und definiert so die repulsive Kraft (siehe Kapitel 4, Gl. 4.1). Die nichtelastischen Anteile bleiben allerdings die gleichen wie für Sphären, die im folgenden Abschnitt definiert werden.
Diese Methode funktioniert für polygonale Teilchen sehr gut [21, 28, 48, 49].

Modellierung der nichtelastischen Anteile der Wechselwirkung

Die Energiedissipation ist bei granularen Medien eine wichtige Eigenschaft, die in der Modellierung berücksichtigt werden kann. Experimentell wird diese zumeist über den Restitutionskoeffizienten beschrieben, dessen Definition und Zusammenhang mit dem hier vorgestellten Modell im Anhang A zu finden ist.
Die folgenden Paragraphen beschreiben einen Weg, normale und tangentiale Reibung ins Modell einzubauen und auch den Effekt der Haftreibung zu modellieren.

Dissipation in Normalenrichtung

Während eines Zusammenstoßes zweier elastischer Teilchen wird mechanische Energie in thermische Energie umgewandelt, d.h. wegen der inneren Reibung verlieren die Teilchen nach jedem Zusammenstoß an Geschwindigkeit. Dies wird im Modell durch eine dissipative Kraft proportional zur Relativgeschwindigkeit der Teilchen in Normalenrichtung bewirkt.

$$\vec{F}_{diss} = -m_{eff} \cdot \gamma_n \cdot \left[(\vec{v}_j - \vec{v}_i) \cdot \vec{n}^{\perp}\right] \cdot \vec{n}^{\perp} \tag{2.4}$$

Wobei

$$m_{eff} = \frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j} \tag{2.5}$$

die reduzierte Masse und γ_n ein Dissipationskoeffizient ist. Die Proportionalität zur Masse wird gewählt, um die Dissipation wie in der Realität massenunabhängig zu halten (siehe Gl.A.7 in Anhang A.2) .

Scherkraft bei Kollision

Um bei streifender Kollision auch eine Kopplung zu gewähren, die ein Moment übertragen kann, schreibt man:

$$\vec{F}_s = -m_{eff} \cdot \gamma_s \cdot \left[(\vec{v}_j - \vec{v}_i) \cdot \vec{n}^{\parallel}\right] \cdot \vec{n}^{\parallel} \quad , \tag{2.6}$$

mit γ_s als Dissipationskoeffizient in tangentialer Richtung.

Haftreibung

Im Modell fehlt jetzt noch die Eigenschaft der Haftreibung, auch statische Reibung genannt. Sie bewirkt aufgrund der Rauhigkeit von Oberflächen, daß man Kugeln zu einer Pyramide stapeln kann oder auch beispielsweise ein Klotz auf einer schiefen Ebene liegen bleibt, ohne daß er wegrutscht (Abb. 2.3 oben). Der

maximal mögliche Winkel der Ebene hängt sehr stark von den verwendeten Materialien ab. Diese Art von Reibung ist nur sehr schwer mit Kräften zu beschreiben, und somit benutzt man einen Kunstgriff zur Modellierung.
Kommen zwei Teilchen in Kontakt, wird zwischen diesen beiden an den jeweilig ursprünglichen Kontaktpunkten eine Feder mit Ruhelänge 0 angebracht (siehe Abb. 2.3 unten links). Diese spannt sich bei tangentialer Verschiebung der beiden Oberflächen und hemmt somit diese Relativbewegung. Die Feder kann sich nur bis zu einer Maximallänge ausdehnen und reißt danach (Abb. 2.3 unten links). Sind die beiden Teilchen dann immer noch in Kontakt, baut sich erneut eine Feder mit Ruhelänge 0 auf.

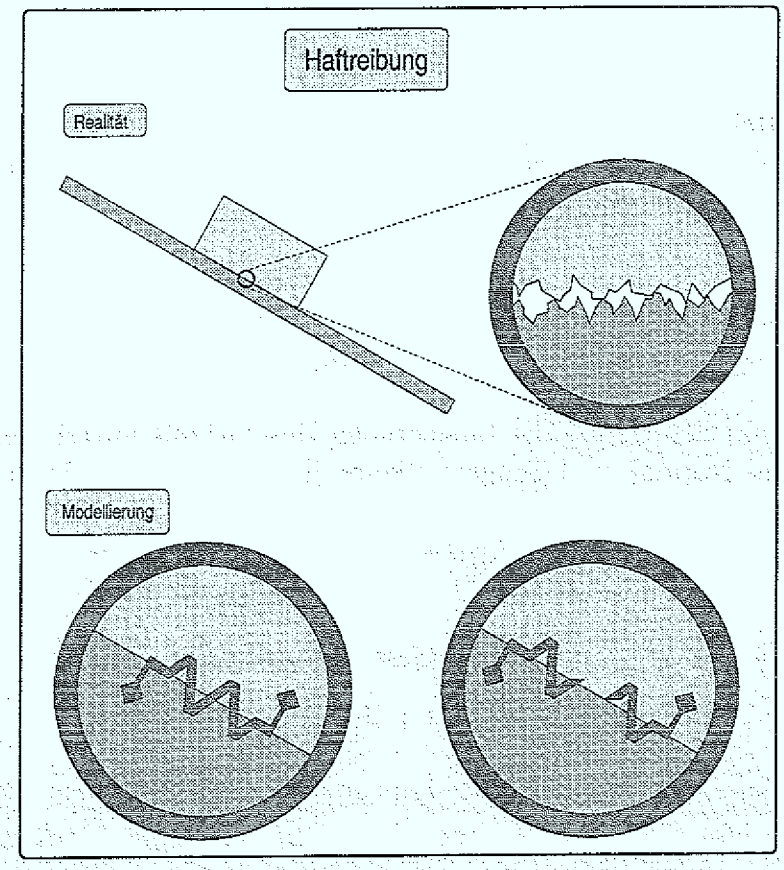


Abb. 2.3: Modellierung der Haftreibung durch eine Kontaktfeder und ein Bruchkriterium. Haftreibung realer Oberflächen ist auf deren Rauhigkeit zurückzuführen (oben). In der Modellierung wird die Haftung durch Federn realisiert, die sich bei Kontakt aufbauen, unter tangentialer Verschiebung dehnen und bei zu hoher Last brechen (unten). (Abb. nach [48])

Die Federlänge berechnet sich zu

$$L_{st}(t) = \int_{t_0}^{t} \left[(\vec{v}_j(t') - \vec{v}_i(t')) \cdot \vec{n}^{\parallel}(t') \right] \cdot \mathrm{d}t' \quad , \tag{2.7}$$

wobei t_0 der Zeitpunkt des Kollisionsbeginns oder des letzten Federbruchs beschreibt und die $\vec{v}_j(t')$ und $\vec{v}_i(t')$ die Geschwindigkeitsvektoren von Teilchen i und j zum Zeitpunkt t' sind. $\vec{n}^{\parallel}(t')$ ist der tangentiale Normalenvektor des lokalen Koordinatensystems am Kontaktpunkt (siehe Abb. 2.2).
Die Federkraft ist dann gleich

$$\vec{F}_{st} = -(k_{st} \cdot L_{st}) \cdot \vec{n}^{\parallel} \quad . \tag{2.8}$$

Die Feder bricht, wenn $\mid L_{st} \mid \geq L_{critical}$. Als zusätzliche Parameter erhalten wir hier die Federkonstante k_{st} und die Bruchlänge $L_{critical}$, in der sämtliche Materialeigenschaften enthalten sind.

Gesamtmodell

Für Kugeln ohne Rotationsfreiheitsgrad und Polygone kann man alle Kraftkomponenten aus den Gleichungen 2.2 (bzw. 4.1 für Polygone), 2.4, 2.6 und 2.8 sinnvoll addieren.

$$\vec{F}^{\perp} = \vec{F}_{elast} + \vec{F}_{diss} \tag{2.9}$$

$$\vec{F}^{\parallel} = \vec{F}_{s} + \vec{F}_{st} \tag{2.10}$$

Man beschränkt den Betrag der tangentialen Gesamtkraft mittels des Coulomb-Kriterium, das Normal- und Tangentialkomponente der Gesamtkraft vergleicht:

$$\vec{F}^{\parallel}_{coulomb} = \min(|\vec{F}^{\parallel}|, \mu|\vec{F}^{\perp}|) \frac{\vec{F}^{\parallel} \cdot \vec{n}^{\parallel}}{|\vec{F}^{\parallel}|} \cdot \vec{n}^{\parallel} \quad . \tag{2.11}$$

Also ergibt sich für die resultierende Gesamtkraft:

$$\vec{F}_{ij} = \vec{F}^{\perp} + \vec{F}^{\parallel}_{coulomb} \quad . \tag{2.12}$$

Bei rotierenden Sphären macht die Haftreibung aus Gl. 2.8 keinen Sinn. Dieses Modell beschreibt granulare Systeme sehr gut und hat sechs Parameter (k_n, γ_n, γ_s, k_{st}, $L_{critical}$, μ), die an die Materialeigenschaften gut angepaßt werden können [35]. Die Teilchen sind repulsiv, verlieren Energie bei Stößen, erfahren Reibung bei streifender Kollision, die die Rotation anregt, und können unter Gravitation einen stabilen Haufen bilden. In Abb. 2.4 sind diese Eigenschaften vereinfacht für rechteckige Teilchen dargestellt.

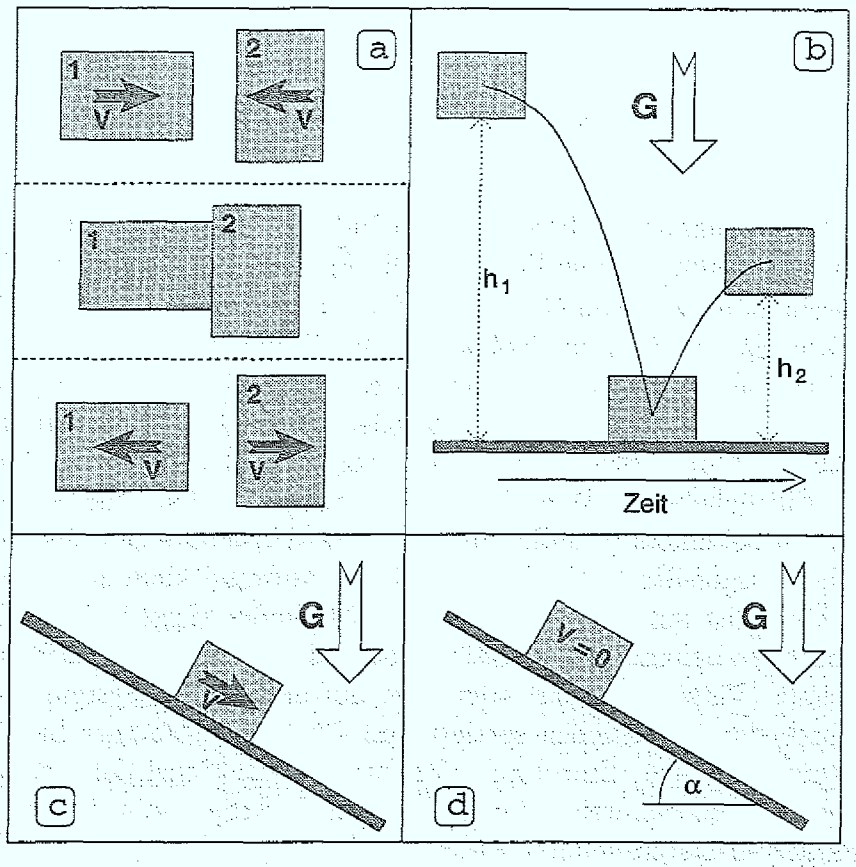


Abb. 2.4: Die Rolle der einzelnen Kraftkomponenten vereinfacht am Beispiel von rechteckigen Teilchen (nach [48]): (a) Elastische Kraft (Gl. 2.2) bewirkt Repulsion bei Kontakt; (b) Dissipation (Gl. 2.4) bewirkt Energieverlust bei Kollision; (c) Gleitreibung proportional zur Geschwindigkeit (Gl. 2.6) resultiert in einer endlichen maximalen Endgeschwindigkeit unter Gravitation; (d) Haftreibung (Gl. 2.8) ermöglicht das Verharren eines Körpers auf einer schiefen Ebene.

2.3 Molekular-Dynamik

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die individuellen Teilchen modelliert und deren Wechselwirkung (WW) festgelegt. Um jetzt ein System solcher Teilchen in Simulationen zu betrachten, kann man den Weg der Molekular-Dynamik (MD) beschreiten. Diese wurde ursprünglich für die Simulation von atomaren Systemen entwickelt und löst mittels numerischer Integrationsverfahren die Newton'schen Bewegungsgleichungen:

$$m_i \ddot{\vec{x}}_i = \sum_{j=1}^{N} \vec{F}_{ij} + \vec{F}_i \qquad i = 1, \ldots, N \quad . \tag{2.13}$$

In diesem Gleichungssystem beschreibt der Index i jedes einzelne der N Teilchen, m_i dessen Masse und $\vec{x}_i$ seine Position. Die $\vec{F}_{ij}$ sind die internen WW der Teilchen untereinander, z.B. von Gl. 2.12, und $\vec{F}_i$ ist eine mögliche äußere Kraft, wie z.B. die Gravitation oder auch Kollisionen mit Wänden.
In der MD müssen zunächst die wirkenden Kräfte bestimmt werden (Wechselwirkungsdetektion) und dann die Bewegungsgleichung numerisch integriert werden. Die Kraftberechnung nimmt immer den größten Teil der Gesamtrechenzeit in Anspruch. Für beliebige WW muß man im schlimmsten Fall eine N^2-Schleife beschreiben, um bei einem N-Teilchensystem alle WW-Paare zu erfassen.
Es gibt aber ausgefeilte Methoden, um diesen Aufwand klein zu halten [56]. Im nächsten Abschnitt werden drei verschiedene Methoden vorgestellt, um kurzreichweitige Kräfte zu behandeln. Sie basieren einmal auf einer individuellen Teilchennachbarschaft (Verlet-Tabellen) oder aber auf einem dem System unterlegtem Gitter, durch das die Teilchen sortiert und deren WW-Partner bestimmt werden (verknüpfte Zellen, Einzel-Zell-Verfahren). Das Einzel-Zell-Verfahren wird ausführlicher behandelt, weil es im Rahmen dieser Arbeit intensiv zur Erzeugung der präsentierten Daten benutzt wurde.
Im darauffolgenden Abschnitt 2.3.2 wird der Gear-Prädiktor-Korrektor Algorithmus als eine bewährte Methode zur numerischen Integration vorgestellt. Abschnitt 2.3.3 beschreibt dann ein Verfahren, die MD zu testen und den Zeitschritt einzustellen. Schließlich werden im Abschnitt 2.3.4 verschiedene Implementierungen dieser Verfahren auf unterschiedlichen Rechnerarchitekturen beschrieben.

2.3.1 Wechselwirkungsdetektion

Für ein granulares System hat man nur kurzreichweitige WW, d.h. die Teilchen erfahren nur dann eine Kraft, wenn sie sich berühren, also beispielsweise für Kugeln mit Radius R_i mindestens einen Abstand von $|\vec{r}_j - \vec{r}_i| \leq 2 \cdot R_{max}$ mit R_{max} als maximalem Teilchenradius. Für Teilchen mit gleichem Radius (monodisperser

Fall) hat man maximal sechs Nachbarn pro Teilchen also maximal $3 \cdot N$ Wechselwirkungen. Der Berechnungsaufwand ist linear in N. Im folgenden werden verschiedene Verfahren genauer vorgestellt.

Verlet-Tabellen

Bei dieser Methode wird für jedes Teilchen eine Liste potentieller WW-Partner

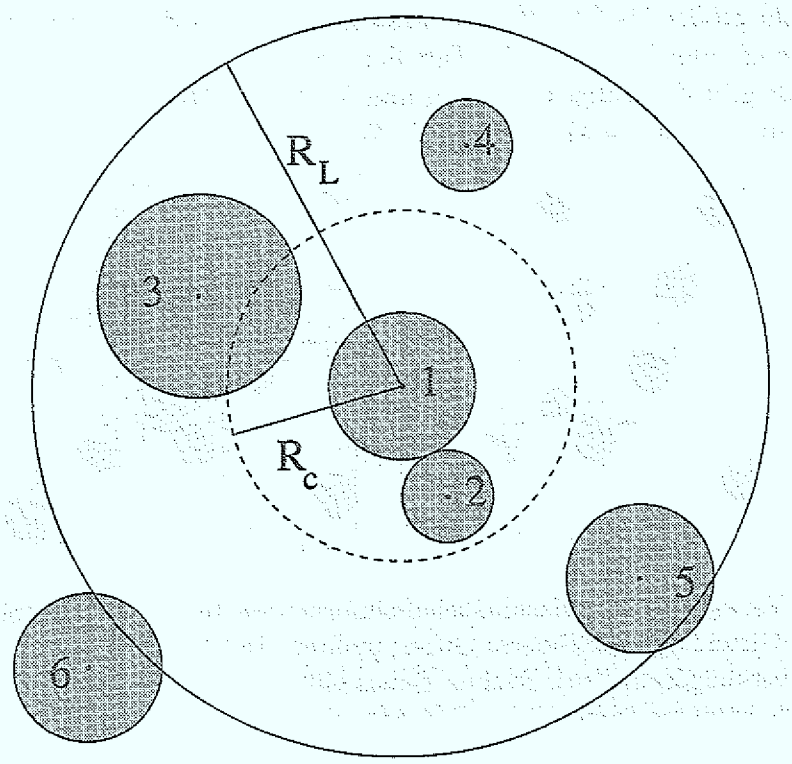


Abb. 2.5: Nachbarschaftslisten führen Buch über potentielle Wechselwirkungspartner innerhalb eines gewissen Einzugsbereichs (Verletradius). Für Teilchen 1 findet man innerhalb von Radius R_c mögliche Wechselwirkungspartner, hier Teilchen 2. Die Nachbarschaftsliste erstreckt sich über den Radius R_L, so daß man ohne ständiges Listenerneuern schnellen Zugriff auf spätere Wechselwirkungspartner hat. Sie beinhaltet also Teilchen 2, 3, 4 und 5, nicht aber Teilchen 6.

aufgebaut. Aufgenommen in diese Liste werden Teilchen, die sich innerhalb eines bestimmten Einzugsbereiches befinden, deren Abstand zum Zentralteilchen kleiner als R_L ist (siehe Abb. 2.5). R_L wird ca. zweimal so groß wie der eigentliche WW-Radius R_c gewählt. Nur Teilchen mit einem Abstand kleiner als R_c, hier Teilchen 2, können mit dem Zentralteilchen 1 kollidieren.
Im Laufe der Simulation bewegen sich die Teilchen. Zunächst können nur die Teilchen aus der Liste, hier 2 - 5 mit Teilchen 1 in Wechselwirkung treten. Hat sich das System genügend verändert, sind also neue Teilchen in den Abstandsbereich von R_L bis R_c eingedrungen, muß die Verlet-Tabelle neu aufgebaut werden.

Dies kann nach einer fixen Anzahl von MD-Schritten geschehen, oder man protokolliert für jedes Teilchen seine zurückgelegte Distanz seit Aufbau der aktuellen Liste und hat somit im Vergleich mit $(R_L - R_c)$ ein Kriterium für eine Neuberechnung der Liste. Diese Berechnung, normalerweise erfolgt sie nach mehreren hundert MD-Schritten, erfordert eine N^2 Schleife, die WW-Detektion selbst nur eine zu N proportionale Schleife. Der Algorithmus ist also im wesentlichen von der Ordnung $O(N)$ mit einem kleinen Anteil $O(N^2)$ und wird für Systeme mit einer Teilchenzahl größer als 500 effektiv. Man kann mittels des dritten Newton'schen Gesetzes, *actio* gleich *reactio*, die Tabellen noch geschickt verkürzen. Algorithmische Details gibt das Buch von Allen und Tildesley [56]. Der Algorithmus eignet sich z.B. gut für skalare Maschinen wie Workstations.

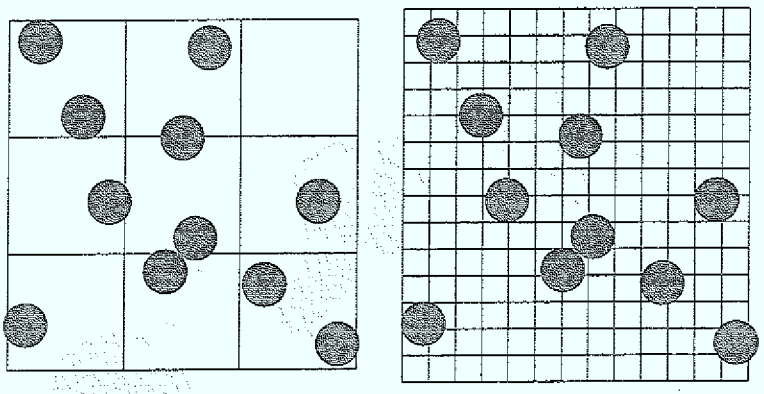


Abb. 2.6: Verwaltung der Nachbarschaftsinformation für elastische Teilchen mittels unterlegter Gitter. Links: Gröberes Gitter, mehrere Teilchen können sich in einer Zelle aufhalten (verknüpfte Zellen). Rechts: Feines Gitter, derart, daß sich nur ein Teilchen in einer Zelle befinden kann (Einzel-Zell-Algorithmus).

Verknüpfte Zellen

Bei diesem und dem nachfolgenden Algorithmus werden die WW-Paare über ein Systemgitter ermittelt (siehe Abb. 2.6), wobei die Zellgröße den Algorithmus stark bestimmt.

Für den Fall der verknüpften Zellen ist die Gittergröße so gewählt, daß sich mehrere Teilchen in einer Gitterzelle befinden können. Für granulare Teilchen können dann die WW-Partner nur noch in der gleichen Zentralzelle oder in einer der acht angrenzenden Nachbarzellen liegen (siehe Abb. 2.7). Für jede Zelle wird eine Liste aufgebaut, die alle Teilchen innerhalb dieser Zelle beinhaltet. Mit dieser Liste werden dann zunächst die WW der Teilchen dieser Zelle untereinander berechnet. Die verbleibenden WW mit den Teilchen der Nachbarzelle werden danach berechnet, indem die Listen der Nachbarzelle an die eigentliche Zelle geknüpft werden (*link cell*). Unter Nutzung des dritten Newton'schen Gesetzes müssen nur vier Nachbarzellen pro Zentralzelle berücksichtigt werden (siehe Abb. 2.7). Dieser Algorithmus verlangt Operationen der Größenordnung $O(N)$, ist also linear mit der

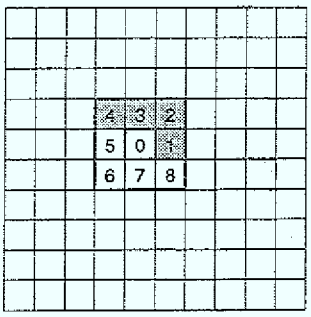


Abb. 2.7: Systemgitter im verknüpften Zellalgorithmus. Die Teilchen in einer Zelle 0 können untereinander (vgl. Abb. 2.6 links) und mit den Teilchen in den Zellen 1 bis 8 wechselwirken. Die Anwendung vom drittem Newton'schen Gesetz macht nur die Berechnung zwischen Zelle 0 und den Nachbarzellen 1 bis 4 notwendig.

Teilchenzahl N. Seine Geschwindigkeit hängt von der Dichte der Teilchen und der Zellgröße in Bezug auf den Teilchenradius ab [56]. Er eignet sich für skalare Maschinen [21,28,48,49] und ist sehr gut geometrisch parallelisierbar [44]. Die Daten von Kapitel 4 wurden mit diesem Verfahren erzeugt.

Einzel-Zell-Verfahren

Dieser Algorithmus wurde von Vermöhlen und Ito entwickelt [44], um Teilchen kurzreichweitiger WW auf Vektorcomputern zu simulieren. Einzel-Zell-Verfahren bedeutet, daß hier Gitterzellen maximal mit einem einzelnen Teilchen belegt sind (Abb. 2.6, rechts), siehe auch [57,58,71]. Bei vektorisierenden Algorithmen müssen in den Vektorschleifen gewisse Nebenbedingungen erfüllt sein. Die für den Einzel-Zell-Algorithmus entscheidenden werden hier aufgelistet:

- Die Berechnung und Summation aller Teilkräfte auf ein Teilchen i,

$$\vec{F}_i = \sum_j \vec{F}_{ij} \quad , \tag{2.14}$$

  ist in einer Schleife über alle Teilchen nicht vektorisierbar.
  Dieses Problem wird durch Vertauschen der Schleife über alle Teilchen mit der eigentlich inneren Summationsschleife beseitigt.

- Alle Berechnungen sollen möglichst über ein großes eindimensionales Feld (Array) laufen.
  Dazu wurde sich die Möglichkeit zunutze gemacht ein zweidimensionales Array, nämlich das dem System unterlegte Gitter, als ein eindimensionales Array zu betrachten. Sowohl in der Programmiersprache C als auch in FORTRAN ist das möglich. Man kann das System dann in dem eindimensionalen Array durchlaufen, hat allerdings helikale Randbedingungen

in x-Richtung (siehe Abb. 2.8), was bei großen Systemen, wie sie in Kapitel 5 und 6 benutzt werden, einen vernachlässigbaren Einfluß hat (Abb. 2.9).

- Innerhalb der Vektorschleife, also der zeitintensiven Kraftberechnung in diesem Fall, sollten geschachtelte bedingte Operationen (`if`-*statements*) vermieden werden, da sie unnötige Berechnungen erzeugen. Dies wurde durch intensiven Gebrauch von temporären Listen möglich.

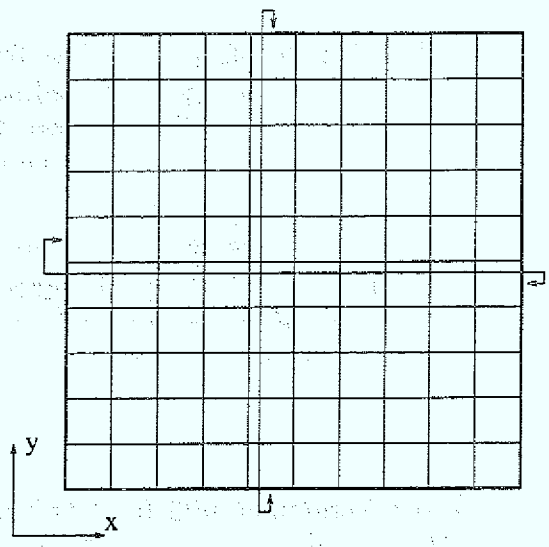


Abb. 2.8: Helikale Randbedingungen in zwei Dimensionen

Neben diesen vektorbedingten Randbedingungen für den Algorithmus wird nun noch der Teilchenradius R eingeschränkt, um eine hohe Leistung des Algorithmus (Performance) zu erhalten. Die Gitterzellgröße wird zunächst auf 1 gesetzt. Mit einer Beschränkung des Teilchenradius nach unten,

$$R > R_{min} = \frac{1}{\sqrt{2}} + \eta \quad , \tag{2.15}$$

wird erreicht, daß sich höchstens ein Teilchen in einer Zelle aufhalten kann. Dies ist die Grundidee des Algorithmus. η ist der maximale Überlapp (Gl.2.1) zweier Teilchen, der vom Kraftgesetz und der maximalen internen Energie einer Kollision abhängt.
Um die WW-Nachbarschaft klein zu halten, beschränken wir den Radius nach oben:

$$R < R_{max} = 1 \quad . \tag{2.16}$$

Somit können für ein Teilchen seine WW-Partner nur noch in den Nachbarzellen $N1, \ldots, N24$ liegen (siehe Abb. 2.10).

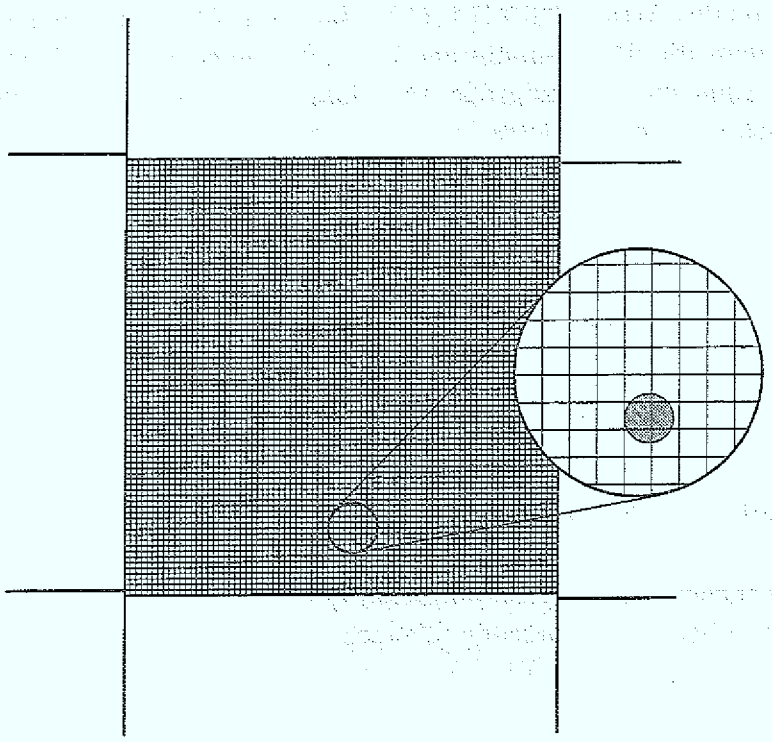


Abb. 2.9: Helikale Randbedingung: Für die in den Simulationen typischerweise benutze Systemgröße ($LX = 79$, entspricht Fläche von $45^2 \cdot (2R_0)^2$) ist der Schereinfluß der helikalen Randbedingungen schon verschwindend gering.

N20	N15	N11	N6	N1
N21	N16	N12	N7	N2
N22	N17		N8	N3
N23	N18	N13	N9	N4
N24	N19	N14	N10	N5

Abb. 2.10: Nachbarschaftsmaske für Wechselwirkungspartner im vektorisierenden Einzel-Zell-Algorithmus für zwei Dimensionen. Die Nachbarschaftszellen $N1 - N12$ können einen potentiellen Wechselwirkungspartner beherbergen. $N13 - N24$ werden über das dritte Newtonsche Gesetz abgedeckt.

Das System hat die Größe $LX * LY$ und das unterlegte Gitter wird durch ein zweidimensionales Array `LP2PN(LX,LY)` (lattice point to particle number) dargestellt, in dem die Teilchennummer $1, \ldots, N$ eingetragen sind, wenn die Zelle besetzt ist. Aufgrund der Zellgröße von 1 lassen sich die Teilchen sehr schnell auf das Gitterarray verteilen. Betrachtet man nun das Array als ein eindimensionales Feld: `LP2PN(LX*LY)`, so kann man die Nachbarschaftszellen einer Zentralzelle einfach über eine Indexverschiebung erreichen:

$$\begin{array}{ll} N1: & \text{Zellenindex} + 2 \cdot LX + 2 \\ N2: & \text{Zellenindex} + 1 \cdot LX + 2 \\ & \vdots \\ N24: & \text{Zellenindex} - 2 \cdot LX - 2 \quad . \end{array}$$

Dadurch sind, wie schon bemerkt, helikale Randbedingungen in x-Richtung geschaffen.
In der eigentlichen Kraftberechnungsroutine wird zunächst eine Liste 1 von allen besetzten Gitterzellen erzeugt. Danach folgt eine Schleife über die Nachbarschaftsverschiebungen $N1 - N12$. $N13 - N24$ werden über das dritte Newton'sche Gesetz berücksichtigt. Innerhalb dieser Schleife werden jetzt weitere temporäre Listen erzeugt:

1. Für die konstante Indexverschiebungen und die besetzten Gitterzellen aus Liste 1 wird eine Liste 2 erzeugt, die nur noch die Gitterzellen enthält, die ein Teilchen in den entsprechenden Nachbarzellen haben. Diese sind dann mögliche WW-Partner.

2. Das Abstandsquadrat der Teilchenpaare aus Liste 2 wird berechnet und auf Überlapp geprüft. Für Paare mit Überlapp wird eine Liste 3 erzeugt und zusätzlich der Überlapp mitgespeichert.

3. Aus der Liste 3 und dem gespeicherten Überlapp wird die Kraft auf das Teilchen in der jeweiligen Zentralzelle berechnet.

4. Aus der Liste 3 und dem gespeicherten Überlapp wird die Kraft auf das Teilchen in der jeweiligen Nachbarzelle berechnet.

Die Schritte 1 – 4 werden in der Schleife über $N1 - N12$ wiederholt und so alle Kräfte ausgerechnet. Die Abstandsberechnung muß noch die Randbedingungen miteinbeziehen. Weitere Details finden sich in [44]. Der Algorithmus ist von der Ordnung $O(N)$ in der Teilchenzahl, vektorisiert voll und erreicht sehr gute Leistungsdaten (siehe Abschnitt 2.3.4, Seite 28). Eine Erweiterung auf drei Dimensionen wurde vorgenommen. Die Nachbarschaft ändert sich zu insgesamt 124

Zellen (siehe Abb. 2.11), und der erlaubte Radiusbereich wird noch etwas eingeschränkter:

$$R > R_{min} = \frac{\sqrt{3}}{2} + \eta \quad . \tag{2.17}$$

Das Systemvolumen hat dann in zwei Richtungen helikale Randbedingungen (siehe Abb. 2.12). Die Daten aus den Kapiteln 5 und 6 wurden mit diesem Algorithmus erzeugt. Im Anhang (Tab. B.2) findet sich eine Leistungsanalyse dieses Algorithmus auf verschiedenen Rechnern.

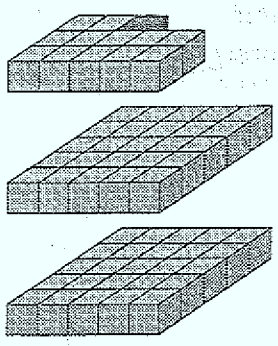


Abb. 2.11: Nachbarschaftsmaske für Wechselwirkungspartner im vektorisierenden Einzel-Zell-Algorithmus für drei Dimensionen. In den 62 Nachbarschaftszellen können sich die potentiellen Kraftpartner befinden. Aus Übersichtsgründen sind die zur Zentralzelle symmetrischen Nachbarschaftszellen, die wie im zweidimensionalen Algorithmus durch das dritte Newton'sche Gesetz berücksichtigt werden, nicht dargestellt.

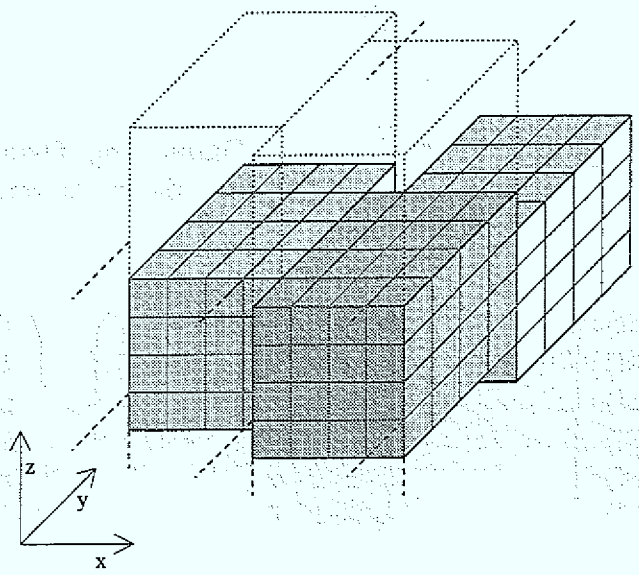


Abb. 2.12: Helikale Randbedingung in drei Dimensionen. Aus Übersichtsgründen sind nur 4 Zellen pro Achse wiedergegeben, um die Scherung in x- und y-Richtung hervorzuheben.

2.3.2 Numerische Integration

Das Gear Prädiktor-Korrektor Verfahren ist ein Zwei-Schritt-Integrationsverfahren mit konstantem Zeitschritt Δt. Dabei werden für einen Zeitpunkt die Positionen, die Geschwindigkeiten, die Beschleunigungen und deren höheren Ableitungen bis zur gewünschten Ordnung abgespeichert. Es ist sehr nützlich, die Geschwindigkeiten und die höheren Ableitungen mit dem Zeitschritt zu skalieren. So wird der Berechnungsaufwand während der eigentlichen Integration reduziert. Im weiteren Verlauf wird nunmehr die Integration eines einzelnen Teilchens der Masse m betrachtet. Sein Schwerpunktsvektor ist $\vec{r}_0$. Die zeitlichen Ableitungen werden wie folgt, hier am Beispiel des Verfahrens 5. Ordnung, skaliert:

$$\begin{aligned}
\vec{r}_1 &= \Delta t \, \frac{\mathrm{d}\vec{r}_0}{\mathrm{d}t} \\
\vec{r}_2 &= \frac{1}{2} \, \Delta t^2 \, \frac{\mathrm{d}^2\vec{r}_0}{\mathrm{d}t^2} \\
\vec{r}_3 &= \frac{1}{6} \, \Delta t^3 \, \frac{\mathrm{d}^3\vec{r}_0}{\mathrm{d}t^3} \\
\vec{r}_4 &= \frac{1}{24} \, \Delta t^4 \, \frac{\mathrm{d}^4\vec{r}_0}{\mathrm{d}t^4} \\
\vec{r}_5 &= \frac{1}{120} \, \Delta t^5 \, \frac{\mathrm{d}^5\vec{r}_0}{\mathrm{d}t^5}
\end{aligned} \quad . \tag{2.18}$$

Dies bezeichnet man auch als die Nordsieck Darstellung. Daraus ergibt sich die Zeitentwicklung im Prädiktor-Schritt als Taylorreihe in Δt vereinfacht zu:

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_0^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_1^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_2^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_3^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_4^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_5^{\,p}(t+\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}_0(t) \\ \vec{r}_1(t) \\ \vec{r}_2(t) \\ \vec{r}_3(t) \\ \vec{r}_4(t) \\ \vec{r}_5(t) \end{pmatrix} \tag{2.19}$$

Die Wirkung der Kräfte auf das Teilchen werden in einem 2. Schritt, dem Korrektorschritt, berücksichtigt und die wirkende Gesamtkraft $\vec{F}$ für die im Prädiktorschritt bestimmte Position $\vec{r}_0^{\,p}$ bestimmt.

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_0^{\,c}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_1^{\,c}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_2^{\,c}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_3^{\,c}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_4^{\,c}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_5^{\,c}(t+\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{r}_0^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_1^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_2^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_3^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_4^{\,p}(t+\Delta t) \\ \vec{r}_5^{\,p}(t+\Delta t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix} \Delta\vec{r} \tag{2.20}$$

Für eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, wie Gl. 2.13, haben wir

$$\Delta\vec{r} = \frac{1}{m} \cdot \vec{F}\left(\vec{r}_0^{\,p}(t+\Delta t)\right) - \vec{r}_2^{\,p}(t+\Delta t) \tag{2.21}$$

und finden die Korrektorkonstanten nach Gear [56, 59] in Tabelle 2.3.

Ordnung	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
2	0	1	1			
3	1/6	5/6	1	1/3		
4	19/90	3/4	1	1/2	1/12	
5	3/16	251/360	1	11/18	1/6	1/60

Tabelle 2.3: Gear Koeffizienten für eine Differentialgleichung zweiter Ordnung

Dieses Integrationsverfahren ist bewährt und auch schon bei geringerem Speicheraufwand, also niedrigerer Ordnung in den mitgeführten Ableitung, effektiv. Es kann auch steife Differentialgleichungen integrieren. Die Wahl des Zeitschrittes Δt muß, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, systemabhängig getroffen werden.

2.3.3 Integrationstest

Das numerische Integrationsverfahren nach Gear (Abschnitt 2.3.2) arbeitet mit einem konstanten Zeitschritt Δt. Dieser muß möglichst groß gewählt werden, um eine schnelle Simulation zu gewährleisten und klein genug sein, daß das Verfahren hinreichend konvergent ist.

Erhaltungsgrößen
Für ein System elastischer Teilchen ohne Dissipation läßt sich der Algorithmus an physikalischen Erhaltungsgrößen kontrollieren. Energie, Impuls und Drehimpuls müssen erhalten sein. Bei dissipativen elastischen Systemen ohne Wände gilt nach wie vor die Impuls- und Drehimpulserhaltung, da keine äußeren Kräfte wirken.
Ist der Zeitschritt zu grob gewählt, wird sich die Gesamtenergie langsam verändern. Für ein lineares Kraftgesetz ($\alpha = 1$ in Gl. 2.2) hat man mit der konstanten Kollisionszeit eine natürliche Zeitskala der WW (siehe Anhang Gl. A.6) und wählt beispielsweise $\Delta t = 1/100\, T_{col}$. Für ein Hertz'sches Kraftgesetz ($\alpha = 3/2$) hat das WW-Potential keine natürliche Zeitskala mehr (siehe A.3), und man muß einen anderen Weg beschreiten.

Zeitumkehr
Man testet den Integrationszeitschritt Δt in einem rein elastischen System, indem man für eine bekannte Anfangskonfiguration für eine Zeit t_{int} integriert und dann wiederum für t_{int} rückwärts in der Zeit integriert. Anfangs und Endzustand sollten identisch sein. Die Abweichungen für unterschiedliche Zeitschritte Δt und das Verhalten mit der Zeit t_{int} charakterisieren das Integrationsverfahren.
Vergleichen kann man z.B. die Positionen und Geschwindigkeiten, wie es Vermöhlen und Ito [60] für elastische Systeme ($\alpha = 3/2$, $2D$) ohne Dissipation machen, oder man beschränkt sich auf die Abweichung in der Energie. Abb. 2.13 zeigt dies für ein elastisches, nichtdissipatives System in drei Dimensionen ($\alpha = 3/2$). Verlängert man die Integrationstestzeit t_{int} um eine Größenordnung, so bekommt man auch eine um eine Größenordnung schlechtere relative Energieabweichung $\Delta e/e_o$ (siehe Abb. 2.13). Dagegen kann eine Größenordnung in $\Delta E/E_0$ gewonnen werden, wenn man den Zeitschritt um eine halbe Größenordnung verkleinert.
Nach diesem Test wurden die Simulationen mit einem Zeitschritt von $\Delta t = 2 \cdot 10^{-4} s$ betrieben, was nach 50000 MD-Schritten einer relativen Energieabweichung von $0.2 \cdot 10^{-3}$ entspricht.

2.3.4 Implementierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche MD-Algorithmen implementiert. Diese hängen zum Teil stark von der verwendeten Computerarchitektur ab und sind somit maßgeschneidert. Für Vektorcomputer ist beispielsweise FORTRAN die Programmiersprache der Wahl, weil die Hersteller ausgereiftere und leistungsfähigere Compiler anbieten. Für Workstations ist C die natürlichere Sprache, wenn man Simulationen mit interaktiver Grafik verbinden will.
Das leistungsfähigste Programm ist der vektorisierende Einzel-Zell-Algorithmus, der auf einer Hitac S3800 (siehe Anhang B) für eine dreidimensionale Simulation von Kugeln ohne Rotation und Reibung bis zu 2.2 Millionen Teilchen-

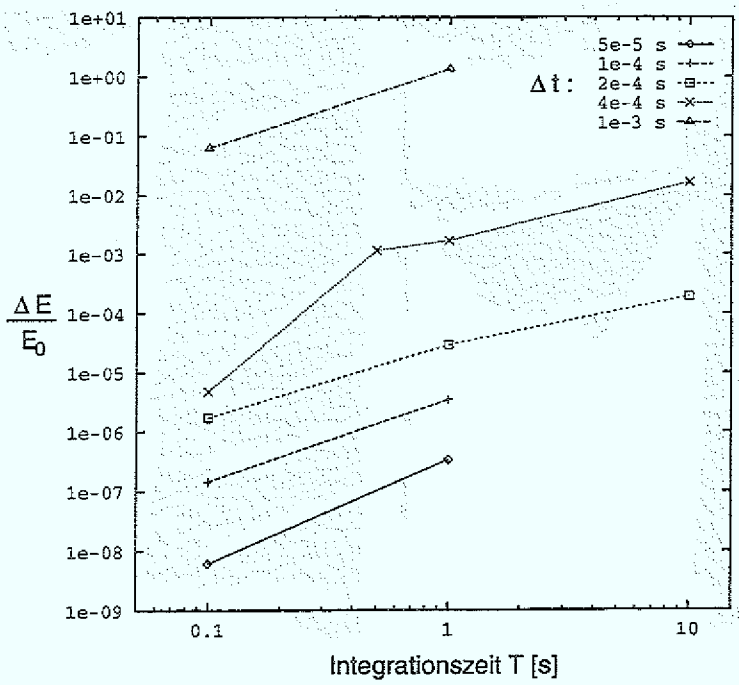


Abb. 2.13: Zeitumkehrtest für das Prädiktor-Korrektor Verfahren: relative Energiedifferenz $\triangle E/E_0$ nach der Umkehrintegration doppelt-logarithmisch aufgetragen gegen die Integrationszeit t_{int} für verschiedene Integrationszeitschritte Δt zwischen $5 \cdot 10^{-5}s$ und $10^{-3}s$. Die Daten stammen vom dreidimensionalen Einzel-Zell-Algorithmus mit ca. 230 Teilchen.

Aktualisierungen pro Sekunde (*MUPS: million updates per sec*), d. h. für ein System mit 2.2 Millionen Teilchen kann man auf diesem Rechner innerhalb einer Sekunde einen MD-Schritt machen.

C-Programm mit Verlet-Tabellen

Aufbauend auf einen MD-Simulationkern von Vermöhlen und Ristow, der in C geschrieben wurde und für die Nachbarschaftsinformationen Verlet-Tabellen benutzt, wurde an der Boston University[1] eine Fensteroberfläche*XMD* entwickelt. Diese bietet derzeit einen Trichter-, einen Vibrations- und einen Billiardmodus an (siehe Abb. 2.14), in denen man variabel die Anfangsbedingungen wählen und zum Teil frei verändern kann. Die Materialeigenschaften sind über die Modellparameter mittels Schieberegler in einem sinnvollen Bereich frei einstellbar. Die Simulation läuft interaktiv und zeigt das System ständig an, kann angehalten wer-

[1] entstanden im Rahmen des NSF AAT Projekts (National Science Foundation, Applications of Advanced Technologies) 'WAMNET' am *Center for Polymer Studies* unter Leitung von Prof. H. Eugene Stanley.

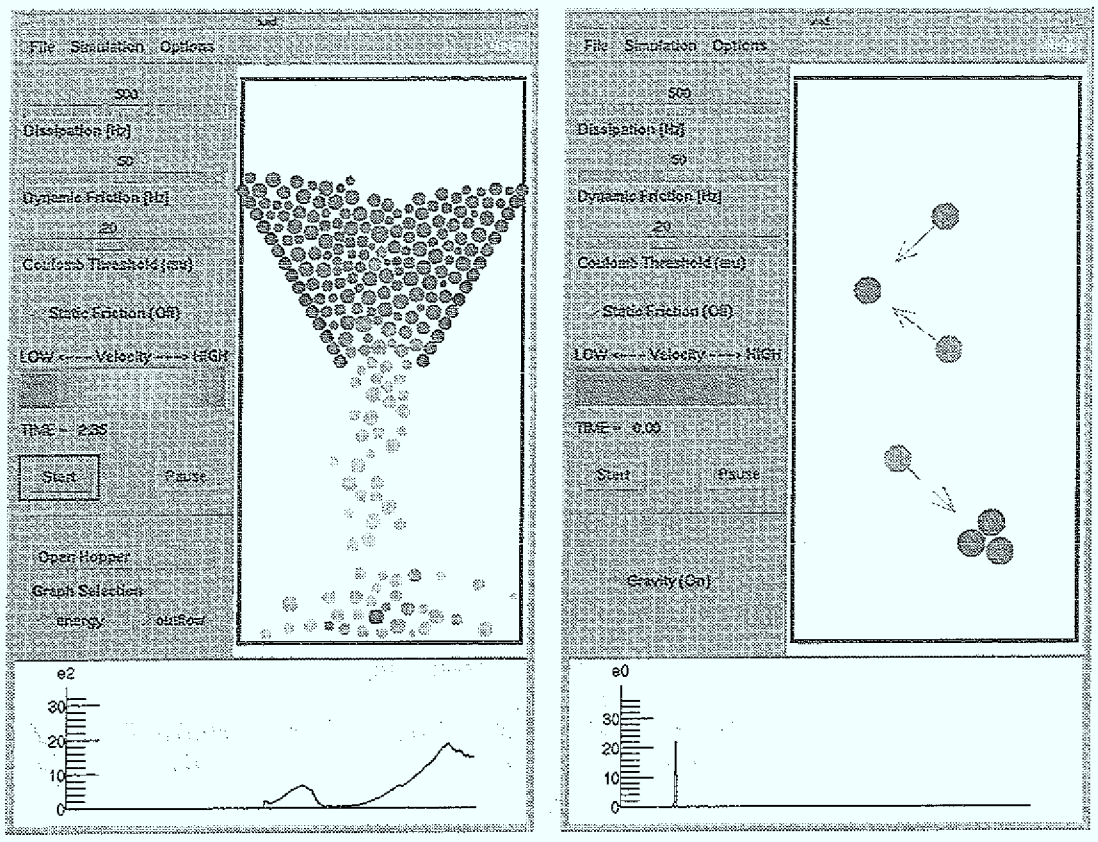


Abb. 2.14: Fensteroberfläche für MD *XMD*. Links im Trichtermodus: Trichteröffnung und Kugelzahl kann variiert werden. Rechts im Billiardmodus: Kugeln können beliebig plaziert und mit einer Anfangsgeschwindigkeit versehen werden.

den, um Parameter zu ändern oder auch die Gravitation ein und auszuschalten. *XMD* wurde eigentlich für *high school* Studenten entwickelt.

FORTRAN-Programm mit verknüpften Zellen

Im Rahmen der Industrieprojekte am Höchstleistungsrechenzentrum (siehe Anmerkung zu Beginn von Kapitel 4) wurde dieses Verfahren in einem FORTRAN-Programm mit nichtsphärischen Teilchen implementiert (siehe Abb. 2.15). Dies wurde im Team von S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans und W. Vermöhlen, unter der Leitung von H.J. Herrmann und G.A. Kohring unternommen. Kapitel 4 beschreibt eine Anwendung dieses Programms für den Fluß nichtsphärischer Teilchen durch einen Trichter, siehe auch [21, 48, 49].

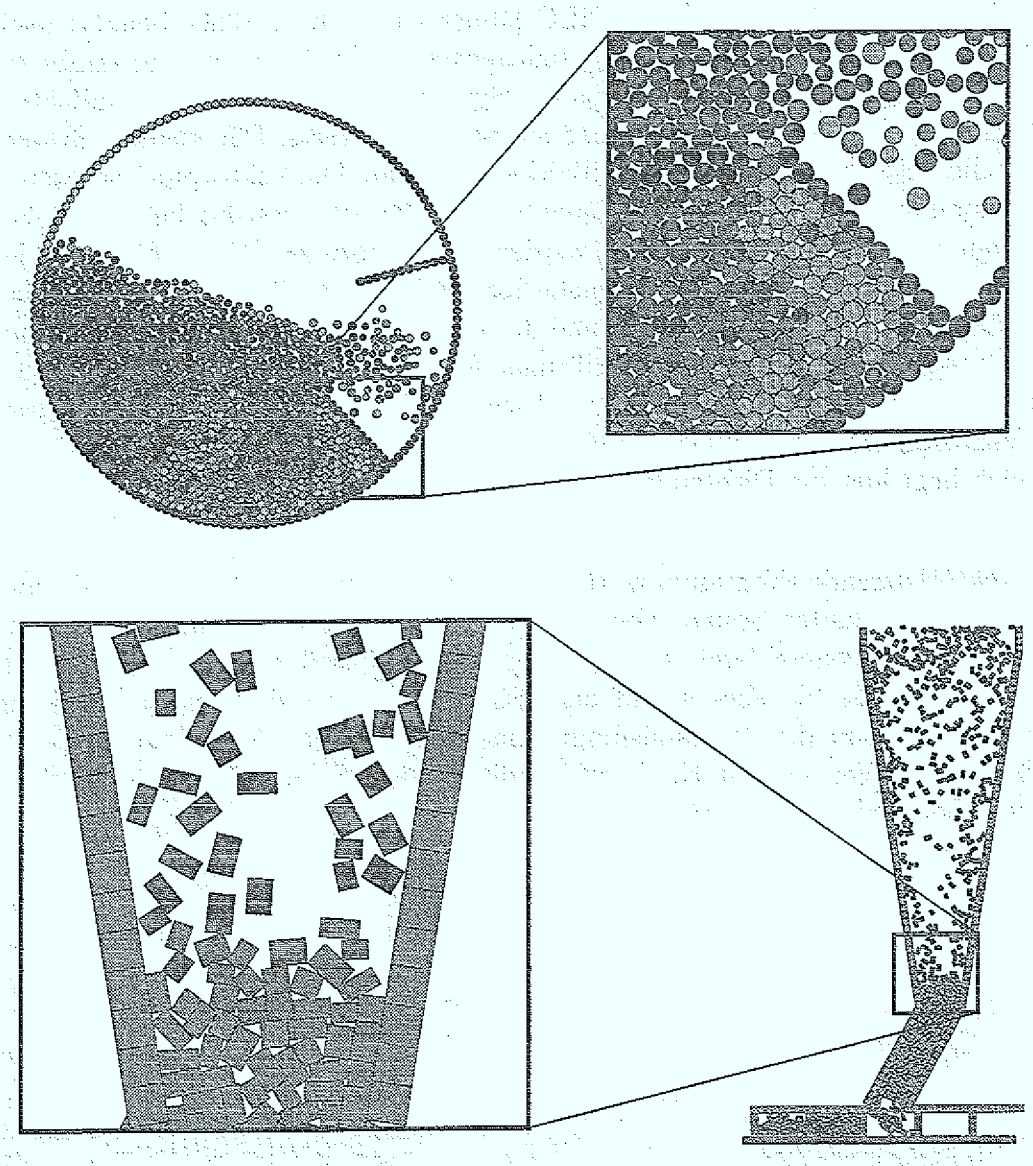
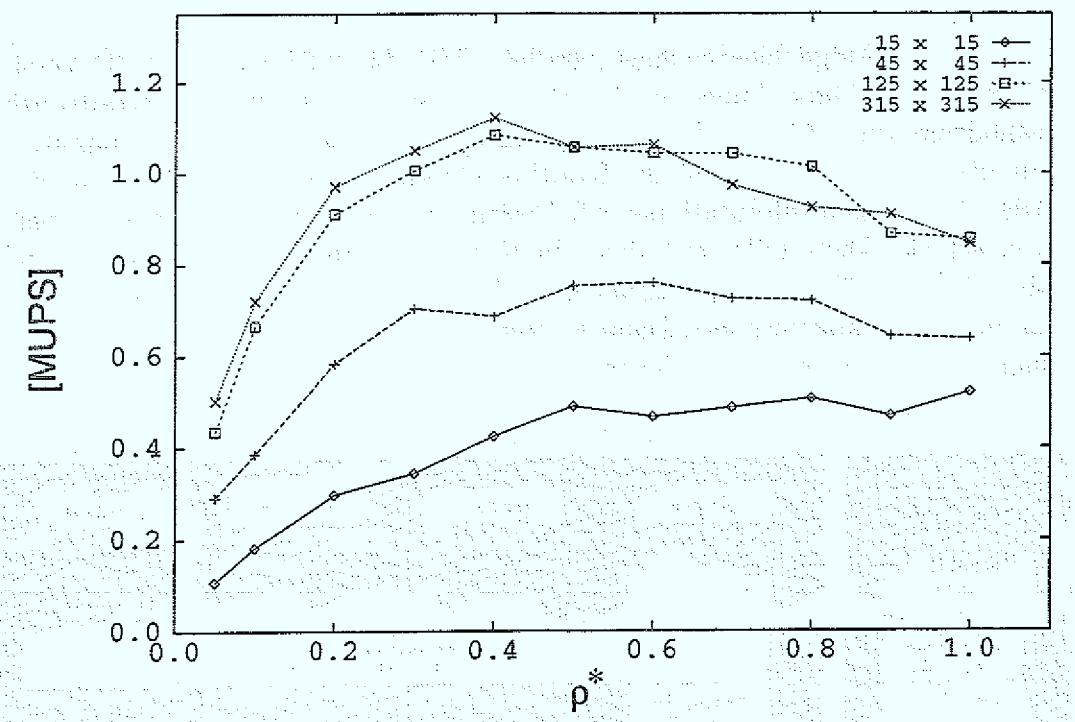


Abb. 2.15: Industrielle Anwendung granularer Simulation. Oben: Mischen von kugelförmigen Teilchen in einer rotierenden Trommel. Die Graustufen kodieren die anfängliche Höhe der Teilchen in der Trommel. Die Momentaufnahme zeigt die Mischsituation nach ca. $1\frac{1}{2}$ Umdrehungen. Unten: Abfüllprozeß von rechteckigen Teilchen aus einem Trichterbehälter auf ein Transportband mit rechteckigen Fächern. Die Graustufen kodieren hier die kinetische Energie (hell niedrig - dunkel hoch).
Diese Simulation wurde mit dem *FORTRAN-Programm mit verknüpften Zellen* durchgeführt (siehe auch Abb. 4.4 und 4.5).

Vektorisierendes FORTRAN-Programm

Der Einzel-Zell-Algorithmus wurde als zweidimensionale (2D) und dreidimensionale (3D) Version in FORTRAN auf einer Workstation entwickelt und auf den Vektorcomputern Cray YMP, NEC Monte-4 und Hitac S3800 benutzt (siehe Anhang B). Für ein elastisches, 2D Teilchensystem (siehe Kapitel 5) ergibt sich für die Leistung in Abhängigkeit von der Systemgröße und der Teilchendichte ρ^* (definiert in Gl. 3.1) die in Abb. 2.16 angegebenen Werte. Für kleinere Systeme steigt die Leistung mit wachsender Teilchendichte an. Die Vektorpipelines werden nicht komplett gefüllt. Für die größeren Systeme hat die Leistung bei $\rho^* = 0.4$ ein Maximum, d.h. die Vektorpipelines werden dort nahezu zu 100% gefüllt sein. Mit wachsender Dichte treten immer mehr Kollisionen auf, die Anzahl der nötigen Kraftberechnungen steigt stark an und der notwendige Aufwand an Fließkommaoperationen verlangsamt den Algorithmus. Für eine konstante Dichte (Abb. 2.16 unten) geht der Algorithmus mit wachsender Teilchenzahl in Sättigung, wenn die Vektorpipelines ab ca. 500 Teilchen gefüllt sind. Der physikalisch interessante Bereich liegt hier bei Dichten $\rho^* > 0.8$.

Das vektorisierende Programm wurde auch auf die Paragon [61] portiert, die zwar keine Vektoreinheiten besitzt, aber über *Compiler-Option* und damit geschicktes *Pipelining* auf Assemblerebene das Programm um 20% schneller werden läßt. Somit wurde die 2D-Version auf dem Paragon unter *Farming* zur Erzeugung guter Statistik in den Zustandsdiagrammen von Kapitel 6 benutzt. Es wurde auch eine 3D-Version mit Kraftparallelisierung implementiert, die im nächsten Paragraphen beschrieben wird.



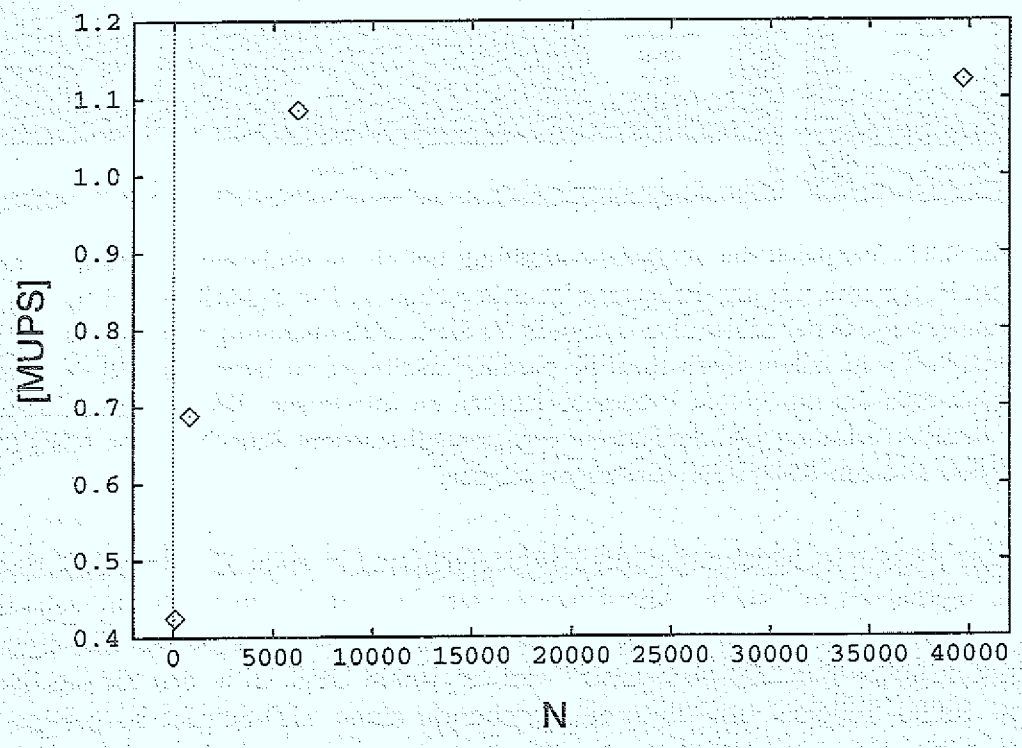


Abb. 2.16: Ausführungsgeschwindigkeit in Millionen Teilchenintegrationsschritten pro CPU-Sekunde (MUPS) des 2D Vektor-Codes auf der NEC Monte-4 als Funktion (i) der Teilchendichte für unterschiedliche Systemgrößen und (ii) der Systemgröße für $\rho^* = 0.4$ (Gl. 3.1).

Vektorisierendes FORTRAN-Programm mit parallelisierter Kraftberechnung

Aus den vielen Möglichkeiten einer parallelen MD [44,62,63] wurde die 3D-Version des Einzel-Zell-Algorithmus auf den Paragon portiert und nur die Kraftroutine parallelisiert (vgl. [62]). Dabei erledigt ein Prozessor, auch Knoten genannt, die komplette Simulation bis auf die Kraftberechnung (siehe Abb. 2.17). Für diese werden die nötigen Informationen wie Position und Gitterarray an alle Prozessoren verschickt. Diese teilen sich dann die Kraftberechnung geometrisch auf (siehe Abb. 2.18) und über eine paragonspezifische Kommunikation werden die Kräfte gesammelt und aufsummiert. Danach integriert der Knoten 0 die Bewegungsgleichung und mißt simulationsrelevante Größen.

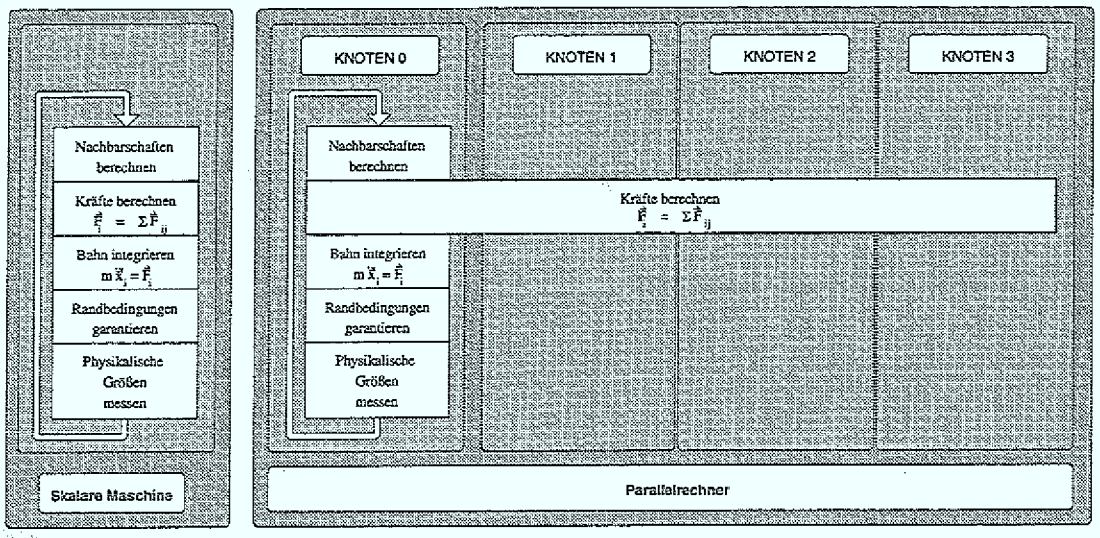


Abb. 2.17: Vergleich der Aufgabenverteilung bei einem skalarem Programm und bei einem Programm mit parallelisierter Kraftberechnung. Die eigentliche Rechenzeit wird normalerweise in der Molekular-Dynamik für die Kraftberechnung benötigt. Daher kann es sinnvoll sein, allein diese Routine parallel ausführen zu lassen und die eigentliche Bahnintegration nur einem Prozessor/Knoten zu überlassen. Dabei müssen dann die zur Kraftberechnung notwendigen Informationen bei jedem Zeitschritt von KNOTEN 0 zu allen anderen KNOTEN übertragen werden.

Dieser Ansatz ist legitim, weil die Kraftberechnung in einer MD über 80% der Gesamtrechenzeit ausmacht. Allerdings ist der Kommunikationsaufwand sehr hoch. Abb. 2.19 zeigt die Geschwindigkeit des parallelen Verfahrens an. Ein einzelner Knoten hatte eine skalare Leistung von ca. 10000 UPS, d. h. das für ein System von 10000 Teilchen innerhalb einer Sekunde einen MD-Schritt berechnet werden kann. Bei einer Erhöhung der Knotenzahl steigt die Leistung zunächst an. Für 15 Knoten wird der Algorithmus 5.3 mal so schnell wie die skalare Version. Doch eine weitere Erhöhung der Knotenzahl läßt die Leistung wieder sinken. Im

Vergleich mit der S3800 von Hitachi mit maximal 2.2 MUPS auf einem Vektorprozessor ist die Paragon ca. 40 mal langsamer. Allerdings werden in einer typischen 3D-Simulation (siehe Kapitel 6) ungefähr 10^{10} Teilchenintegrationsschritte benötigt, was einer Laufzeit von ca. 80 Minuten Hitac S3800 entspricht. Für Produktionsläufe in diesem Kontext ist dieser Algorithmus auf der Paragon nicht geeignet.

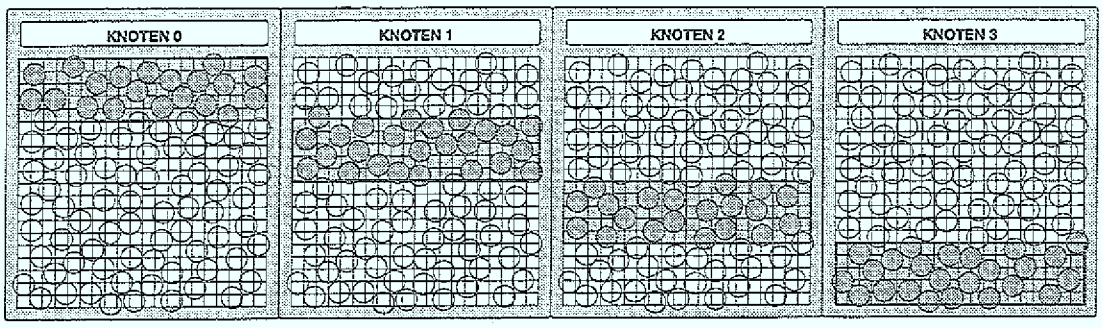


Abb. 2.18: Geometrische Verteilung der parallelisierten Kraftberechnung. Jeder Prozessor/Knoten rechnet die Kräfte nur auf diejenigen Teilchen aus, die sich in seinem Untergebiet befinden.

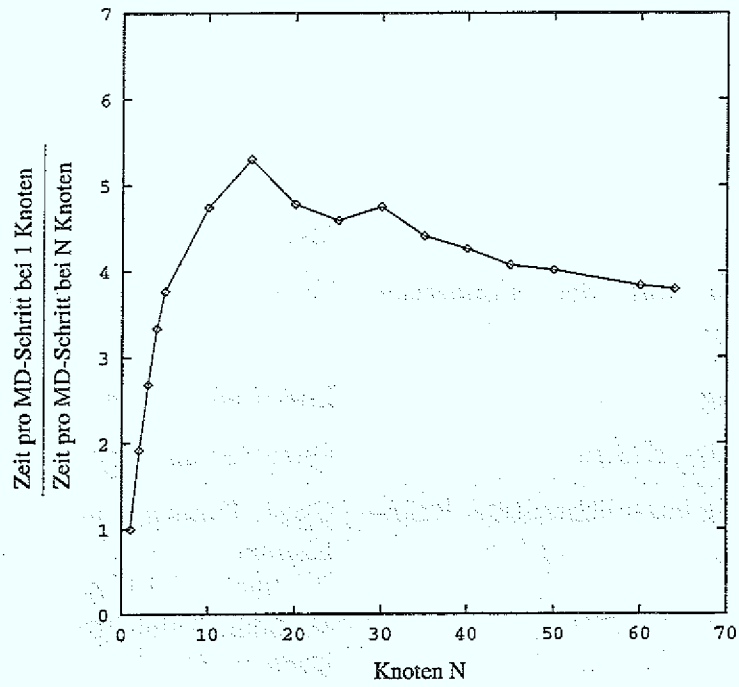


Abb. 2.19: Leistungsmerkmale des kraftparallelisierten Algorithmus. Zeit für einen MD-Schritt bei einem System mit 10000 Teilchen als Funktion der benutzen Knotenzahl relativ zur skalaren Ausführungszeit.

2.4 Literaturüberblick: MD und Alternativen

Die Simulation von Vielteilchensystemen mittels MD ist in der Literatur sehr gut dokumentiert. Das detaillierte Buch von Allen und Tildesley gilt als Standardwerk [56].
Alternative Methoden sind beispielsweise die bekannte Monte-Carlo Methode für harte Teilchen oder aber auch Zellularautomaten, die beide aus anderen Disziplinen entliehen sind. Die Tabellen 2.4 und 2.5 geben einen kurzen, zusammenfassenden Überblick.

Molekular-Dynamik		
Computer Simulations of Liquids	Buch zur MD von Allen und Tildesley	[56]
2. Kapitel in *20. IFF Ferienkurs: Computersimulation*	Kremer	[64]
Parallelisierung mit Message-Passing	Plimpton	[62]
	Ristow	[17]
	Link-Cell von Kohring	[44]
Parallelisierung auf der Connection Machine	Beazley und Lomdahl	[63]
	Melin	[24, 65]
Particle-Mesh auf der Connection Machine CM-5	Ferrel und Brettschinger	[66]
Vektorisierung	Link-Cell von Rapaport	[67–69]
kurzreichweitige Kräfte	Quentrec und Brot	[57]
Vektorisierung kurzreichweitiger Kräfte	Grest, Dünnweg und Kremer	[70]
	Buchholz und Pöschel	[58]
	Vermöhlen und Ito	[44]
	Everaers und Kremer	[71]
Ereignisgesteuerte Simulation (event driven)	Luding et al.	[72, 73]

Tabelle 2.4: Literaturüberblick zu MD-Simulationsmethoden.

Alternative Simulationstechniken		
Ballistische Schichtung	Übersichtsartikel in *Disorder and Granular Media*	[31]
Steepest Descent	Jullien, Meakin und Pavlowitch	[74–76]
	Baumann, Jobs und Wolf	[77]
Zellulare Automaten	Baxter und Behringer	[78]
	Fitt und Wilmott	[79]
	Peng und Herrmann	[15]
Lattice Boltzmann Modell	Flekkoy und Herrmann	[13]
Random Walk	Caram und Hong	[80]
Monte Carlo	Rosato et al.	[81]
	Devillard	[82]
	Rosato, Lan und Wang	[83]

Tabelle 2.5: Literaturüberblick zu alternativen Simulationsmethoden

Kapitel 3

Thermodynamische Größen

In diesem Kapitel werden relevante physikalische Größen wie Dichte, Druck und Temperatur definiert und deren Messung innerhalb einer Simulation beschrieben. Weiterhin finden sich hier Definitionen zur Ordnungsanalyse in Vielteilchensystemen. Verschiedene Radienverteilungen werden eingeführt. Mit dem Abschnitt über Fluktuationen in polydispersen Systemen und deren Umrechnung bei Ensemblewechsel schließt dieses Kapitel.

3.1 Dichte

Man definiert eine dimensionslose Teilchendichte für N identische Teilchen mit dem Durchmesser $\sigma = 2 \cdot R$, indem man die Teilchendichte auf ein quadratisch bzw. kubisch dichtgepacktes Referenzsystem bezieht:

$$\rho^* = \begin{cases} \frac{A_0}{A} & (D=2) \\ \frac{V_0}{V} & (D=3) \end{cases} \tag{3.1}$$

mit

$$A_0 = \begin{cases} N \cdot \sigma^2 & \text{monodispers} \\ \sum_{i=1}^{N} (2 \cdot R_i)^2 & \text{polydispers} \end{cases} \quad (D=2) \quad , \tag{3.2}$$

$$V_0 = \begin{cases} N \cdot \sigma^3 & \text{monodispers} \\ \sum_{i=1}^{N} (2 \cdot R_i)^3 & \text{polydispers} \end{cases} \quad (D=3) \quad . \tag{3.3}$$

Für zwei Dimensionen hat die hexagonale Packung die maximal mögliche Dichte von $\rho^*_{hcp} = \sqrt{4/3}$.

3.2 Radiale Verteilungsfunktion

Die Paarverteilungsfunktion $g(r)$, auch radiale Verteilungsfunktion genannt, gibt die Wahrscheinlichkeit an, für ein Teilchen ein anderes Teilchen in einer Distanz von r bis $r + \mathrm{d}r$ zu finden. Sie beinhaltet nicht nur Informationen über Ordnung und Gitterstrukturen bzw. Flüssigkeitsstruktur eines Systems, sondern beschreibt prinzipiell - wie die Zustandssumme - das gesamte Ensemble. Mittelwerte von Größen beliebiger Paarfunktionen, wie Energie, Druck oder chemisches Potential, sind mit ihrer Hilfe berechenbar. Allgemein gilt für drei Dimensionen:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \sum_i \sum_{j<i} a(r_{ij}) \rangle = \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty a(r) g(r) 4\pi r^2 \mathrm{d}r \quad , \tag{3.4}$$

mit $\mathcal{A}$ als Paarfunktion, die sich paarweise additiv aus $a(r_{ij})$ zusammensetzt. Die Definition des Drucks findet sich beispielsweise in Gl. 3.7 und 3.8.
In Abb. 3.1 finden wir zwei typische Beispiele einer radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ eines elastischen Systems. Zunächst einmal hat man immer einen steilen Ausschlag von g(r) für $r = 2R_0$, R_0 ist hierbei der mittlere Teilchenradius. Für große r geht $g(r)$ asymptotisch gegen 1. Die eigentliche Struktur von $g(r)$ gibt Auskunft über die Struktur des Systems. Wird $g(r)$ zwischen den ersten beiden Maxima 0, ist das System in einem stark geordneten Zustand. Die Positionen der Maxima werden dann durch die Gitterstruktur bestimmt und es sind eindeutige Unterstrukturen im Vergleich zur flüssigen Phase zu erkennen.

3.3 Druck

Der Druck kann über die intern wirkenden Kräfte berechnet werden. Diese stehen in einer MD-Simulation zur Verfügung. Dazu definieren wir das interne Virial $\mathcal{W}$

$$\mathcal{W} = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^{N} \vec{x}_i \cdot \vec{F}_i \tag{3.5}$$

und erhalten den Druck des Systems als Kombination aus dem kinetischen und dem potentiellen Anteil wie folgt

$$P \cdot V = N k_B T + \langle \mathcal{W} \rangle \quad . \tag{3.6}$$

$\langle \mathcal{W} \rangle$ steht hierbei für den Mittelwert von $\mathcal{W}$ im Gleichgewicht. Alternativ kann der Druck mittels der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ gemessen werden (siehe Abschnitt 3.2).

$$P \cdot A = N k_B T - \frac{1}{2} \pi N \rho \int_0^\infty r \left(r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) g(r) \, \mathrm{d}r \tag{3.7}$$

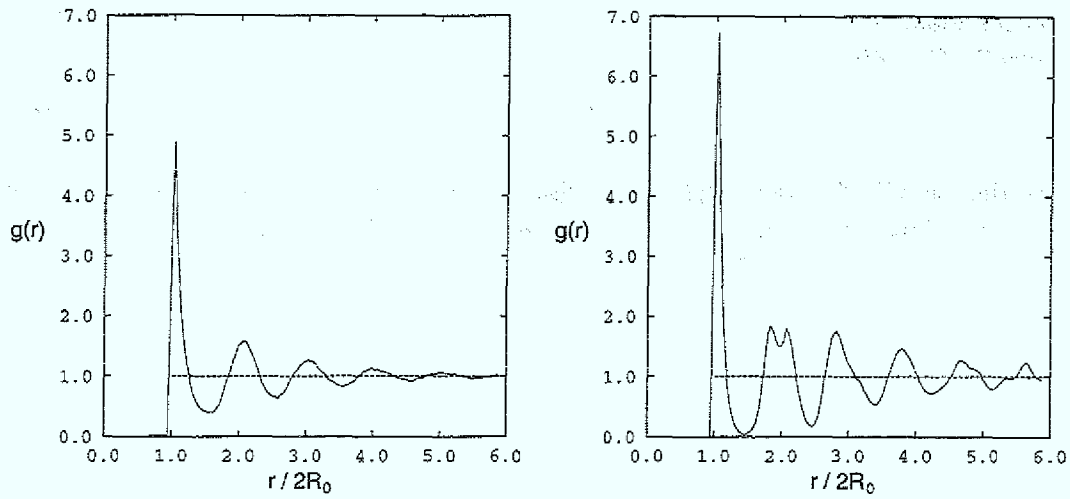


Abb. 3.1: Zwei Beispiele einer radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ eines elastischen Systems als Funktion des Abstandes $r/2R_0$ (aus einem polydispersen System mit binärer Radienverteilung, $\delta r_b = 10\%$, siehe Abschnitt 3.8). Links: $\rho^* = 0.88$, flüssige Phase; Rechts: $\rho^* = 1.00$, feste Phase. Der starke Ausschlag bei 1 entspricht den elastischen Kollisionen. Der Grenzwert von $g(r)$ geht gegen 1 für große r und dazwischen hat man einen charakteristischen Verlauf um den asymptotischen Wert.

$$P \cdot V = N k_B T - \frac{2}{3}\pi N \rho \int_0^\infty r^2 \left(r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right) g(r)\, \mathrm{d}r \tag{3.8}$$

Wir definieren einen dimensionslosen Druck p_{red}:

$$p_{red} = \begin{cases} \frac{PA}{Nk_BT} \cdot \rho^* = \frac{PA_0}{Nk_BT} & (D=2) \\ \frac{PV}{Nk_BT} \cdot \rho^* = \frac{PV_0}{Nk_BT} & (D=3) \end{cases} . \tag{3.9}$$

3.4 Extrapolierte Größen

Elastische Teilchen nach Gl. 2.2 haben während Kollisionen einen Überlapp. Daher ist ihr eigentlicher Radius kleiner als der geometriebeschreibende Radius R. Bei der Simulation harter Kugeln, also Kugeln mit unendlich hohem Potentialanstieg bei R (*Hardcore*-Potential), ist das nicht der Fall.
Der reduzierte Druck (Gl. 3.9) und die Dichte (Gl. 3.1) elastischer Teilchen lassen sich auf *Hardcore*-Systeme extrapolieren, wenn man für das Ensemble einen effektiven mittleren Radius berechnet.
Aus der mittleren kinetischen Energie pro Teilchen E_{kin}/N, dem Kraftgesetz und dem mittleren Radius der Teilchen berechnet man einen Korrekturfaktor für den

Radius elastischer Teilchen. Das Hertz'sche Kraftgesetz (Gl. 2.2) ergibt die potentielle Energie

$$V(x) = \frac{2}{5} k_n (x)^{\frac{5}{2}} \quad , \tag{3.10}$$

mit der in Gl. 2.1 definierten Überlapplänge x. Bei den Kollisionen wird die Überlapplänge von der Relativbewegung der kollidierenden Teilchen bestimmt. Die relative kinetische Bewegungsenergie wird wie folgt angesetzt:

$$E_{Kollision} = \frac{E_{kin}}{N} \quad . \tag{3.11}$$

Dies führt während der Kollision zu einem maximalen Überlapp x_{max} von

$$x_{max} = \left(\frac{5}{2} \frac{E_{kin}}{k_n} \right)^{\frac{2}{5}} \tag{3.12}$$

und daher zu einem effektiven Radius der Teilchen, dem *Hardcore*-Radius:

$$R_{hardcore} = R_0 - x_{max} \tag{3.13}$$

Somit ändern sich alle radiusabhängigen Größen im *Hardcore*-Grenzfall um den Faktor

$$f_{corr,R} = 1 - \frac{x_{max}}{R_0} \quad . \tag{3.14}$$

Für Druck und Dichte bedeutet dies aufgrund ihrer Proportionalität zum Radius R und ihrer Abhängigkeit von der Systemdimension D:

$$\rho^*_{corr} = \rho^* \cdot (f_{corr,R})^D \quad , \tag{3.15}$$

$$p_{red,corr} = p_{red} \cdot (f_{corr,R})^D \quad . \tag{3.16}$$

Für die Simulationen aus Kapitel 5 und 6 ergeben sich die Korrekturwerte aus Tabelle 3.1.

D	E_{kin}/N	$\mathcal{T}$	R_0	k_N	x_{max}	$R_{hardcore}$	$f_{corr,R}$	$f^D_{corr,R}$
2	12.8	12.8	0.8778	$1/\sqrt{2R_0} \cdot 10^6$	0.0175	0.860	0.980	0.961
3	19.2	12.8	0.9377	$1/\sqrt{2R_0} \cdot 10^6$	0.0206	0.917	0.978	0.936

Tabelle 3.1: Werte für die *Hardcore*-Korrektur elastischer Teilchen in 2D und 3D.

3.5 Temperatur

Aufgrund des verallgemeinerten Equipartitionstheorems [84] gilt für die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}$ in jedem Koordinaten-Impuls-Paar (q_k, p_k)

$$\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \rangle = k_b \cdot T \quad , \tag{3.17}$$

$$\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \rangle = k_b \cdot T \quad . \tag{3.18}$$

Somit kann man die kinetische Energie schreiben als

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} = 2\langle K \rangle = D\, N k_B T \quad . \tag{3.19}$$

Wir definieren die kinetische Temperatur $\mathcal{T}$ über

$$\mathcal{T} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}}{D\, N k_B} \quad . \tag{3.20}$$

Sie ist in der Simulation direkt zugänglich und ihr zeitlicher Mittelwert ergibt die thermodynamische Temperatur $\langle \mathcal{T} \rangle = T$. Nähere Details finden sich in [56].

3.6 Fourier-Raum

Geometrische Ordnung wie zum Beispiel eine lokale hexagonale Struktur, läßt sich im Fourierraum leicht erkennen. Dazu betrachtet man in einem zweidimensionalen System jedes Teilchen i als punktförmiges Objekt mit der Verteilungsfunktion

$$f_i(\vec{x}_i) = \delta(|\vec{x} - \vec{x}_i|) \quad , \tag{3.21}$$

wobei $\vec{x}_i$ den Massenschwerpunkt und $\delta(x)$ die Dirac'sche Deltafunktion bezeichnet. Alle N Teilchen werden durch folgende Verteilungsfunktion beschrieben:

$$f(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{N} f_i(\vec{x}_i) \quad . \tag{3.22}$$

Somit reduziert sich die Fouriertransformation der Verteilungsfunktion zu einer einfachen Summe über alle Teilchen

$$\mathcal{F}(\vec{q}) = \int f(\vec{x}) e^{-2\pi i (\vec{q}\cdot\vec{x})} d\vec{x} = \sum_{i=1}^{N} e^{-2\pi i (\vec{q}\cdot\vec{x}_i)} \quad . \tag{3.23}$$

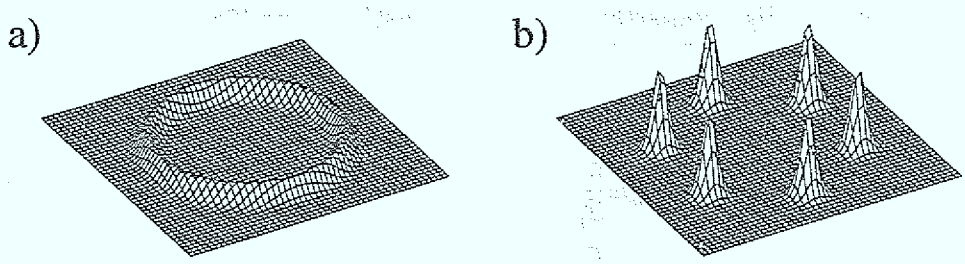


Abb. 3.2: Fouriertransformation der Verteilungsfunktion (Gl. 3.22) *a*) einer flüssigen Phase und *b*) einer festen Phase in zwei Dimensionen. Die Amplitudenspitze für $\vec{q} = \vec{0}$ ist ausgeblendet.

In Abb. 3.2 finden wir die Transformation eines flüssigen und eines festen elastischen Systems idealisiert dargestellt. Das feste System zeigt im Fourierraum sechs Bragg-Peaks, die symmetrisch um den Ursprung angelegt sind. Die flüssige Phase ist isotrop und hat daher nur einen Ring symmetrisch um den Ursprung aufzuweisen. In beiden Fällen kann man einen charakteristischen Teilchen-Teilchen-Abstand a bei $|\vec{q}| = 1/a$ bestimmen.
Für den Fall der Bragg-Peaks kann man ein quantitatives Maß für die feste Phase über eine erneute Fourieranalyse definieren. Dabei wird die Fouriertransformierte als Funktion des Winkels Φ geschrieben und ihre r-Abhängigkeit wie in Abb. 3.3 gemittelt. Diese Funktion $\mathcal{F}(\Phi)$ wird dann mittels einer Fourierreihe auf 6-zählige Periodizität untersucht. Die resultierende Amplitude C_6 ist somit ein Maß für die feste Phase in dem System.

3.7 Nachbarorientierungsparameter

Teilchen i hat n_i nächste Nachbarn (Abb. 3.4). Als weiteres quantitatives Maß für Orientierungsordnung definiert man in zwei Dimensionen

$$\phi_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \exp(i \cdot 6\theta_{ij}) \quad . \tag{3.24}$$

Dabei gibt θ_{ij} die Orientierung der gedachten Verbindungslinie zwischen dem nächsten Nachbarn j und Zentralteilchen i zu einer beliebigen, aber festen Richtung wieder (hier die x-Achse) [85, 86], wie in Abb. 3.4 illustriert.
Als realen Ordnungsparameter nehmen wir das Absolutquadrat des über alle

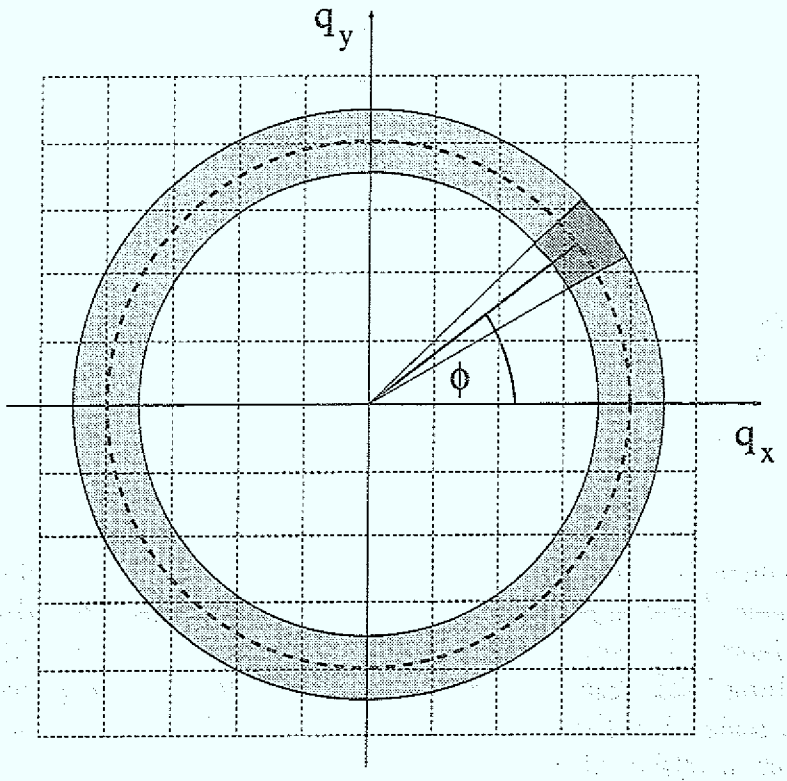


Abb. 3.3: Radiale Mittelung im Fourierraum ($\mathcal{F}(q_x, q_y) = \mathcal{F}(r, \phi)$). In einem Gebiet von r_1 bis r_2 unter einem Winkel ϕ wurde die Amplitude gemittelt. Dann wurde $\mathcal{F}(\phi)$ mittels einer Fourierreihe auf Periode 6 untersucht. Der Koeffizient C_6 ist ein quantitatives Maß für den fest/flüssig-Übergang.

Teilchen gemittelten ϕ_i:

$$|\phi|^2 = \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \exp(i \cdot 6\theta_{ij}) \right|^2 \in [0,1] \quad . \tag{3.25}$$

Es ist identisch 0 für ein zufällig gemischtes System und gleich 1 für eine ideale hexagonale Packung. $|\phi|^2$ mißt somit die feste Phase.
Lokale hexagonale Ordnung liegt vor, wenn der Ausdruck

$$|\phi_l|^2 = \left| \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \exp(i \cdot 6\theta_{ij}) \right|^2 \in [0,1] \tag{3.26}$$

Werte nahe 1 annimmt.

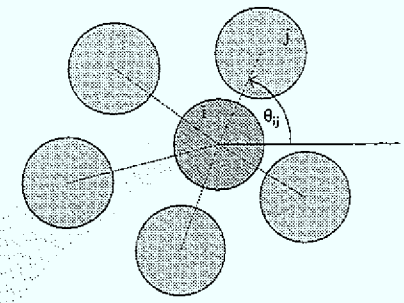


Abb. 3.4: Definition des Nachbarschaftswinkels θ_{ij} für ein Zentralteilchen i und dessen Nachbarteilchen j bezüglich einer beliebigen, aber dann festen Richtung.

3.8 Radienverteilungen

Haben in einem System alle Teilchen den gleichen Radius, so bezeichnet man es als monodisperses System. Sind die Teilchenradien unterschiedlich verteilt, so spricht man von einem polydispersen System. Diverse Zufallsverteilungen können zur Radienverteilung herangezogen werden. Die Gauß'sche Verteilung, wie sie auch in zufälligen, realen Systemen angetroffen wird, ist dabei die natürlichste. Ist man aber auf einen relativ kleinen Radiusbereich beschränkt, wie dies beim vektorisierenden MD-Algorithmus von Abschnitt 2.3.4 (Seite 28) der Fall ist, kann man mit anderen Verteilungen, insbesondere der binären Verteilung, eine viel größere Varianz erreichen. Es zeigt sich, daß bei den in Kapitel 6 betrachteten elastischen Systemen mit Polydispersität die Varianz der Verteilung der wesentliche Parameter ist, und nicht die Form der Verteilung.
Im folgenden werden nun Gauß-, Dreiecks-, Rechteck- und Binärverteilung (siehe Abb. 3.5) definiert, und es wird gezeigt, wie man die Verteilungsparameter wählen muß, um die gleiche Varianz bei den verschiedenen Verteilungen zu erhalten (siehe Tabelle 3.2).

Verteilung	Rechteck δr_u	Binär δr_b	Dreieck δr_t
Standardabweichung	$\sqrt{\frac{1}{3}}(\delta r_t r_0)$	$\sqrt{\frac{1}{4}}(\delta r_t r_0)$	$\sqrt{\frac{1}{6}}(\delta r_t r_0)$
Parametervergleich	$\sqrt{3}\delta r_g$	$2\delta r_g$	$\sqrt{6}\delta r_g$

Tabelle 3.2: Tabelle zu den unterschiedlichen Verteilungsparameter δr_i. Der Parametervergleich gibt an, wie die einzelnen Verteilungsparameter δr_u, δr_b und δr_t im Vergleich zur Gauß'schen Verteilung zu wählen sind, um eine einheitliche Standardabweichung zu erhalten.

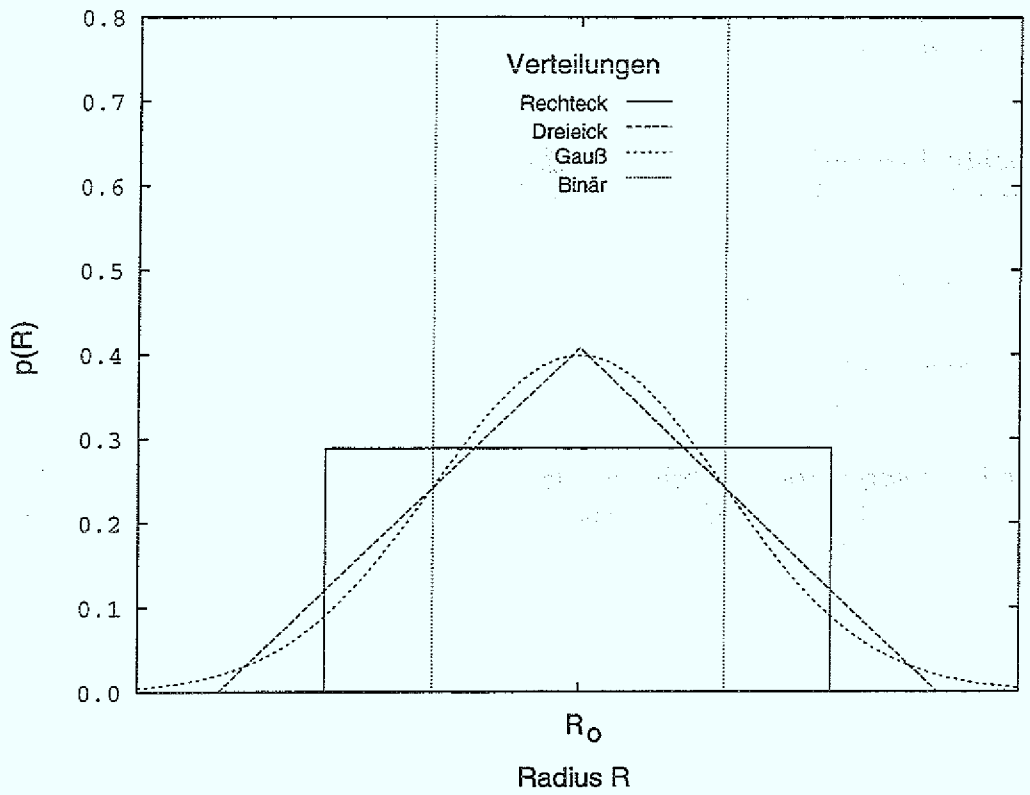


Abb. 3.5: Radienverteilungen mit gleicher Standardabweichung: Gauß,Dreieck, Rechteck und Binär.

Gauß'sche Verteilung: Die Gaußsche Verteilung wurde von Moriguchi et al. [87] für kolloidale Systeme verwandt. Sie ist definiert durch

$$p_g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}\right). \tag{3.27}$$

R_0 bezeichnet den mittleren Radius und σ die Standardabweichung. Im folgenden beziehen wir uns immer auf die relative Gauß'sche Standardabweichung, definiert durch:

$$\delta r_g = \sigma / R_0 \quad . \tag{3.28}$$

Dreiecksverteilung: Diese Verteilung benutzten Dickinson und Parker, um die Größenverteilung von Kolloiden zu modellieren [88]. Die Dreiecksverteilung ist für den Radiusbereich oberhalb und unterhalb von R_0 jeweils eine gute lineare Näherung für die Gaußverteilung (siehe Abb. 3.5). Sie wird mathematisch beschrieben durch

$$p_t(R) = \frac{\delta r_t R_0 - |R - R_0|}{(\delta r_t R_0)^2}\, \Theta(R - (R_0 - \delta r_t R_0))\, \Theta((R_0 + \delta r_t R_0) - R) \quad . \tag{3.29}$$

Hierbei beschreibt $2 \cdot \delta r_t$ die Breite der Verteilung relativ zum mittleren Radius R_0 und $\Theta(x)$ ist die Heaviside-Funktion.

Rechteckverteilung: Die Rechteckverteilung wird innerhalb dieser Arbeit für elastische Systeme benutzt (siehe Abschnitt 6.2.3).

$$p_u(R) = \frac{1}{2\,\delta r_u R_0}\,\Theta(R - (R_0 - \delta r_u R_0))\,\Theta((R_0 + \delta r_u R_0) - R) \tag{3.30}$$

Auch hier beschreibt $2 \cdot \delta r_u$ die relative Breite der Verteilung.

Binäre Verteilung: Hierbei werden nur zwei Radien gleichmäßig durch zwei Dirac'sche Deltafunktionen $\delta(x)$ verteilt. In dieser Arbeit finden sich Simulationen mit binärverteilten Radien unter Abschnitt 6.2.2.

$$p_b(R) = \frac{1}{2}\left(\delta(R - \frac{1}{2}\delta r_b R_0) + \delta(R + \frac{1}{2}\delta r_b R_0)\right) \quad ; \tag{3.31}$$

δr_b beschreibt die Differenz zwischen den beiden Radien.

3.9 Dichteste periodische Packungen

In den Kapiteln 5 und 6 wird die feste Phase von sphärischen Systemen diskutiert. Polydispersität führt in solchen Systemen zu einer Störung der dichten regulären Packung, also der Gitterstruktur. Für Zufallspackungen weiß man aufgrund experimenteller und theoretischer Untersuchungen, daß die Polydispersität die maximale Packungsdichte erhöht [89–93]. Allerdings liegt bei einem Gitter eine andere Situation vor.
Betrachten wir ein binäres System in zwei Dimensionen, dessen Radienverteilung Gl. 3.31 genügt. Die Packung sei dicht und periodisch. Der Einfluß von Polydispersität in Form eines Radiusunterschiedes ist nun in Abb. 3.6 dargestellt. Die maximale Packungsdichte ρ^* als Funktion des Radienverhältnisses wurde analytisch ermittelt und für eine hexagonale und eine periodische quadratische Anordnung dargestellt. $\rho^* = \sqrt{4/3}$ ist für ein monodisperses System die maximale Packungsdichte. Diese kann in polydispersen Systemen für bestimmte Radienverhältnisse überstiegen werden. Für den hexagonalen Fall einer periodisch binären Struktur bewirkt Polydispersität bis hin zu einem Radienverhältnis von 0.7 eine Abnahme der Packungsdichte (grau unterlegter Bereich in Abb. 3.6). Dies steht im Gegensatz zum Verhalten von zufälligen Packungen, wo die Packungsdichte ansteigt. In Abschnitt 6.2.7 wird diese Beobachtung wieder aufgegriffen.

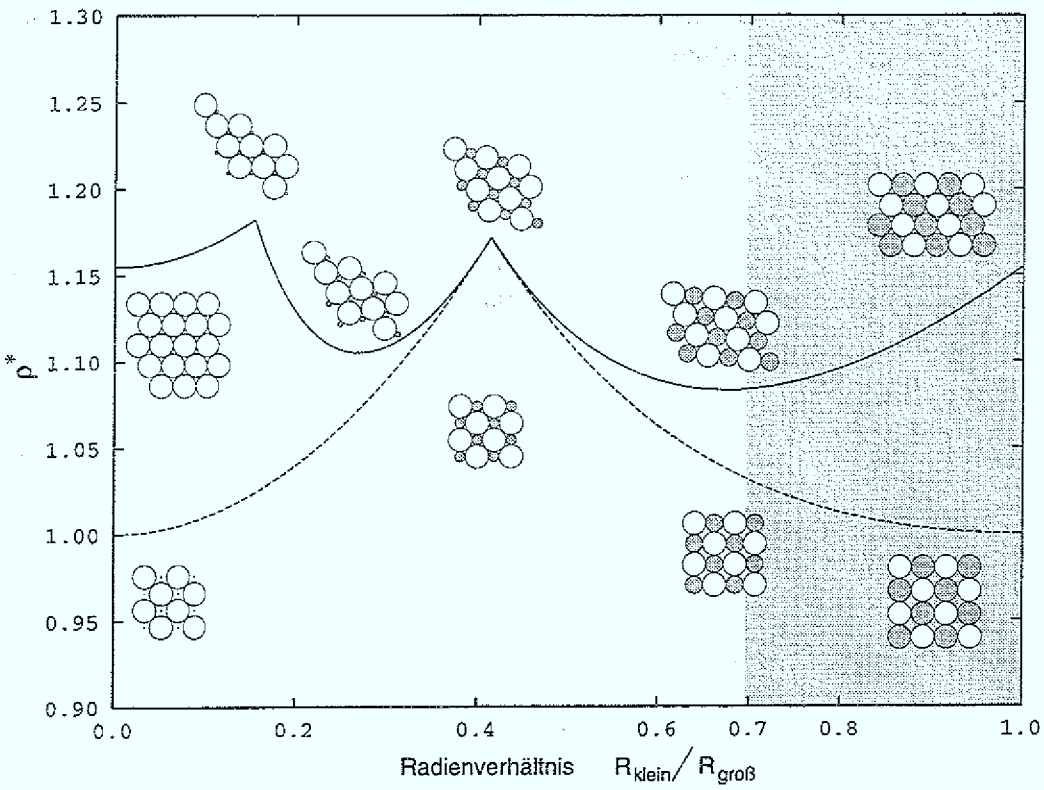


Abb. 3.6: Dichteste periodische Kugelpackungen einer binären 1:1 Mischung. Verlauf der Dichte als Funktion des Radienverhältnisses.

3.10 Fluktuationen

Die Polydispersität beeinflußt das thermodynamische Verhalten des Ensembles elastischer Teilchen. Die statistische Physik stellt mittels Fluktuations-Dissipations-Theoreme einen Zusammenhang zwischen Potentialableitungen und Fluktuationen her. Im folgenden wird der Einfluß der Polydispersität auf die Energie durch Störungsrechnung abgeleitet. Die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}$ in einem N-Teilchensystem mit Wechselwirkungspotential schreibt sich wie folgt:

$$\mathcal{H} = T + V = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \quad + \quad \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} V(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|), \tag{3.32}$$

m_i ist die Masse des Teilchens i, $\vec{x}_i$ seine Position. Als Potential wählen wir das allgemeine, elastische Hertz-Mindlin Gesetz (Gl. 2.2):

$$V(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) = \frac{k_n}{\alpha+1}(R_0 + R_0 - |\vec{x}_i - \vec{x}_j|)^{\alpha+1} \cdot \Theta(R_0 + R_0 - |\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \quad . \tag{3.33}$$

Dieses Potential ist rein repulsiv für einen Abstand der Teilchen kleiner als die Summe der Teilchenradien ($2 \cdot R_0$). Die Teilchenpolydispersität drückt sich aus

durch die Streuung der individuellen Teilchenradien um den Mittelwert R_0 mit einer relativen Standardabweichung von δr (beispielsweise durch eine Gleichverteilung einer Zufallsgröße x_i):

$$R_i = R_0 \cdot (1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\,\delta r\, x_i) \qquad ; \tag{3.34}$$

δr ist ein quantitatives Maß für die Polydispersität. x_i sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit eine gleichverteilte Zufallsgröße mit $x_i \in [-1, 1]$. Wir entwickeln nun die potentielle Energie für den polydispersen Fall $\delta r > 0$:

$$V(\delta r) = V(\delta r = 0) + \frac{d\,V(\delta r)}{d\,\delta r}\delta r + O(\delta r^2) \qquad . \tag{3.35}$$

In erster Näherung erhalten wir somit für die Hamiltonfunktion:

$$\mathcal{H} \approx T_0 + V_0 + Q \cdot \delta r \qquad . \tag{3.36}$$

Hierbei bezeichnet Q die mit der Polydispersität gewichtete Summe der Kräfte einzelner Kollisionspaare und $E_0 = T_0 + V_0$ ist die Gesamtenergie des ungestörten Systems ($\delta r = 0$). Mit dem Paarüberlapp x_{ij} aus Gl. 2.1 haben wir

$$Q = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} [k_n (x_{ij})^\alpha \cdot \Theta(x_{ij}) \cdot R_0(x_i + x_j)] \tag{3.37}$$

$$= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \left[|\vec{F}_{ij}| \cdot R_0(x_i + x_j)\right] \qquad . \tag{3.38}$$

Nun wollen wir die Antwortfunktion der Energie auf die Polydispersität entwickeln. Die Zustandsumme lautet:

$$Z = \sum_s \exp\left(-\beta(E_0 + \delta r Q)\right). \tag{3.39}$$

Hierbei wird über alle Zustände s summiert bzw. integriert. E_0 ist die Gesamtenergie des ungestörten monodispersen Systems. Für den Erwartungswert einer beliebigen Größe X gilt allgemein:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_s X \cdot \exp\left(-\beta(E_0 + \delta r Q)\right)}{Z}. \tag{3.40}$$

Das heißt für die Energie und den Erwartungswert von Q:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad , \qquad \langle Q \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\, \delta r} \ln Z. \tag{3.41}$$

Die Antwortfunktion χ der Energie auf die Polydispersität läßt sich wie folgt entwickeln.

$$\chi := \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\,\delta r}\right)_{T,V} \tag{3.42}$$

$$= \frac{\partial}{\partial\delta r}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) = \frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{\partial}{\partial\,\delta r}\ln Z\right) \tag{3.43}$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\beta\langle Q\rangle\right) = \langle Q\rangle + \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\langle Q\rangle \tag{3.44}$$

$$= \langle Q\rangle + \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\sum_s Q\exp\left(-\beta(E_0+\delta rQ)\right)}{Z} \tag{3.45}$$

$$= \langle Q\rangle + \beta\left(-\frac{1}{Z^2}\frac{\partial Z}{\partial\beta}\sum_s Q\exp\left(-\beta(E_0+\delta rQ)\right)+ \frac{\sum_s(Q\cdot(-E))\exp\left(-\beta(E_0+\delta rQ)\right)}{Z}\right) \tag{3.46}$$

$$= \langle Q\rangle + \beta\cdot \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\cdot\frac{\sum_s Q\exp\left(-\beta(E_0+\delta rQ)\right)}{Z} - \langle Q\cdot E\rangle\right) \tag{3.47}$$

Man erhält eine Beziehung zwischen der gesuchten Ableitung und den Fluktuationen in E und Q, sowie dem Erwartungswert von Q.

$$\chi = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\,\delta r} = \langle Q\rangle + \beta\left(\langle E\rangle\cdot\langle Q\rangle - \langle Q\cdot E\rangle\right) \tag{3.48}$$

$$= \langle Q\rangle - \beta\langle\,(E-\langle E\rangle)\cdot(Q-\langle Q\rangle)\,\rangle \tag{3.49}$$

$$= \langle Q\rangle - \beta\langle\delta E\delta Q\rangle \tag{3.50}$$

Diese Relation gilt im kanonischen Ensemble. Die Simulationen werden aber im mikrokanonischen Ensemble durchgeführt. Der nächste Abschnitt zeigt wie man den Erwartungswert aus Gl. 3.50 vom kanonischen ins mikrokanonische Ensemble übertragen kann.

Fluktuationen unter Ensemblewechsel

Nach Lebowitz, Percus und Verlet lassen sich Mittelwerte und Fluktuationen z.B. vom kanonischen ins mikrokanonische Ensemble übertragen [94]. $\langle X\rangle_\beta$ bezeichnet das kanonische Ensemblemittel und analog $\langle X\rangle_E$ das mikrokanonische Mittel. Für Mittelwerte gilt dann:

$$\langle X\rangle_E = \langle X\rangle_\beta + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial E}\frac{\partial}{\partial\beta}\langle X\rangle_\beta \quad , \tag{3.51}$$

und für die Fluktuationen

$$\langle\delta X\delta Y\rangle_E = \langle\delta X\delta Y\rangle_\beta + \frac{\partial\beta}{\partial E}\frac{\partial\langle\delta X\rangle_\beta}{\partial\beta}\frac{\partial\langle\delta Y\rangle_\beta}{\partial\beta} \quad . \tag{3.52}$$

Mit diesen transformierenden Gleichungen rechnet man die Fluktuations-Dissipations-Beziehung Gl. 3.50 ins mikrokanonische Ensemble um.

$$\langle Q\rangle_\beta = \langle Q\rangle_E - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial\beta}{\partial E}\frac{\partial}{\partial\beta}\langle Q\rangle_\beta \quad ; \tag{3.53}$$

Q ist extensiv, der zweite Summand ist intensiv und kann somit im Grenzfall ($N \to \infty$) gegenüber $\langle Q\rangle_E$ vernachlässigt werden, d.h. Mittelwerte verändern sich beim Ensemblewechsel nicht.

$$\langle Q\rangle_\beta = \langle Q\rangle_E \tag{3.54}$$

Anders verhält sich die Sachlage bei den Fluktuationen, wo der Korrekturterm berücksichtigt werden muß. Im mikrokanonischen Ensemble ist die Energie konstant und somit separiert man die Energiefluktuation zunächst im kanonischen Ensemble zu $\delta E = \delta K + \delta V$.

$$\langle\delta E\delta Q\rangle_\beta = \langle\delta K\delta Q\rangle_\beta + \langle\delta V\delta Q\rangle_\beta \tag{3.55}$$

K hängt nur von den Impulsen und Q von den Koordinaten ab, so daß K und Q unabhängig sind. Also gilt $\langle\delta K\delta Q\rangle_\beta = \langle\delta K\rangle_\beta\langle\delta Q\rangle_\beta$, das zu Null verschwindet. Es verbleibt

$$\langle\delta E\delta Q\rangle_\beta = \langle\delta V\delta Q\rangle_\beta, \tag{3.56}$$

und nach Gl. 3.52 erhält man

$$\langle\delta E\delta Q\rangle_\beta\left(1 - \frac{\partial\beta}{\partial E}\langle\delta V\delta E\rangle_\beta\right) = \langle\delta V\delta Q\rangle_E \quad . \tag{3.57}$$

Unter der Annahme $\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\langle\delta V\delta E\rangle_\beta\right) \ll 1$ ergibt sich:

$$\langle\delta E\delta Q\rangle_\beta = \langle\delta V\delta Q\rangle_E \quad . \tag{3.58}$$

Gl. 3.50 wird unter Nutzung von Gl. 3.54 und Gl. 3.58 zu

$$\chi = \frac{\partial\langle E\rangle_\beta}{\partial\,\delta r} = \langle Q\rangle_\beta - \beta\langle\delta E\delta Q\rangle_\beta \tag{3.59}$$

$$= \langle Q\rangle_E - \beta\langle\delta V\delta Q\rangle_E \tag{3.60}$$

$$= \langle Q\rangle_E - \beta\left(\langle VQ\rangle_E - \langle V\rangle_E\langle Q\rangle_E\right) \quad . \tag{3.61}$$

Die Kenntnis der numerisch leicht zugänglichen Erwartungswerte von $\langle Q\rangle$, $\langle V\rangle$ und $\langle Q\cdot V\rangle$ im mikrokanonischen Ensemble erlauben in Störungsrechnung erster Ordnung die Messung der Energieantwortfunktion χ (siehe Abschnitt 6.2.5).

Kapitel 4

Teilchenfluß durch einen Trichter

In diesem Kapitel wird das Flußverhalten granularer Medien durch einen Trichter anhand nichtsphärischer Teilchen untersucht. Diese Ergebnisse finden sich in folgender Vorabveröffentlichung: G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans und W. Vermöhlen, *Computer Simulation of Critical, Non-Stationary Granular Flow Through A Hopper* (akzeptiert im September 1994 von der Zeitschrift "Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering" [21]).

4.1 Einführung

Der generelle Fluß von Teilchen durch einen Trichter wird traditionell durch die Kontinuumsmechanik beschrieben [34, 95, 96], wobei der Teilchencharakter, fein oder grob, durch ein kompressibles oder inkompressibles Medium beschrieben wird. Die individuellen Teilchen brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Diese Methode ist beispielsweise bei Speichersilos sehr erfolgreich. Diese werden von oben befüllt und das Material bei Bedarf von unten entnommen.
Dieser Kontinuumsansatz versagt bei Trichtern, deren Auslaß nur noch wenige Teilchendurchmesser groß ist, weil dort die granulare Natur des Materials nicht

---

Anmerkung: Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden von S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans und W. Vermöhlen, unter der Leitung von H.J. Herrmann und G.A. Kohring erarbeitet und stammen nicht allein vom Autor. Diese Gruppe hatte sich im HLRZ gebildet und Auftragssimulationen für die chemische Industrie im Bereich der Simulation nichtsphärischer granularer Medien durchgeführt [48, 49]. Diese speziellen Arbeiten haben nichts mit den Ergebnissen dieses Kapitels zu tun.

---

mehr vernachlässigt werden darf. Die Teilchen können zum Beispiel stabile Brücken bilden, die den Fluß verhindern.
Eine Simulation mittels Molekular-Dynamik [56, 97, 98] berücksichtigt jedes einzelne Teilchen und liefert eine adäquate Beschreibung für Trichter mit kleinem Auslaß [17, 18]. Eine Anwendung in diesem Bereich ist z.B. das Sammeln eines Granulats, das während eines Schneidevorgangs stark gestreut in einen Trichter fällt. Von dort wird es zum nächsten Produktionsprozeß weitergeleitet [49]. Der Trichter muß also einen möglichst hohen Teilchenfluß ohne Stauungen weiterleiten können.
Im folgenden werden zweidimensionale Simulationen zu einem allgemein gehaltenen Trichter beschrieben und dessen Durchflußverhalten bei Befüllung mit nichtsphärischen Teilchen charakterisiert und klassifiziert.

4.2 Simulation

Das Füllgut wurde in zwei Dimensionen durch Rechtecke (siehe Tab. 2.1, Seite 6) modelliert. Ihre elastische Wechselwirkung bei Kollision wird in Analogie zum allgemeinen Hertz-Mindlin Gesetz (Gl. 2.2) definiert. Die Überlapplänge x wird durch die Überlappfläche A ersetzt (siehe Abb. 4.1). Diese ist in der Simulation klein gegenüber der Gesamtfläche der Teilchen, so daß durch die zwei Schnittpunkte der Teilchen ein lokales Koordinatensystem $(\vec{n}^{\perp}, \vec{n}^{\parallel})$ am Kraftpunkt S angesetzt wird an dem die repulsive Kraft in Richtung von $\vec{n}^{\perp}$ wirkt.

$$\vec{F}_{elast} = -\left[k_n \cdot (A)^{\alpha} \cdot \Theta(A)\right] \cdot \vec{n}^{\perp} \tag{4.1}$$

Die nichtelastischen Wechselwirkungen werden nach den Gleichungen 2.4, 2.6 und 2.8 modelliert [21, 28]. Dadurch verlieren die Teilchen bei Stößen Energie und besitzen Gleit- und Haftreibung (siehe Abb. 2.4).
Aufgrund ihrer nichtsphärischen Geometrie muß in zwei Dimensionen noch ein Rotationsfreiheitsgrad ψ berücksichtigt werden, dessen Integration mit dem gleichen Verfahren erfolgt, wie für die translatorischen Freiheitsgrade. Die Bewegungsgleichung der Teilchen (Gl. 2.13) erweitert sich um:

$$I_i \cdot \ddot{\psi} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N} M_{ij} \qquad i = 1 \ldots N \quad . \tag{4.2}$$

Hier bezeichnet I_i das Trägheitsmoment von Teilchen i und M das wirkende Drehmoment:

$$M_{ij} = |\vec{r}_i \times \vec{F}_{ij}| \quad . \tag{4.3}$$

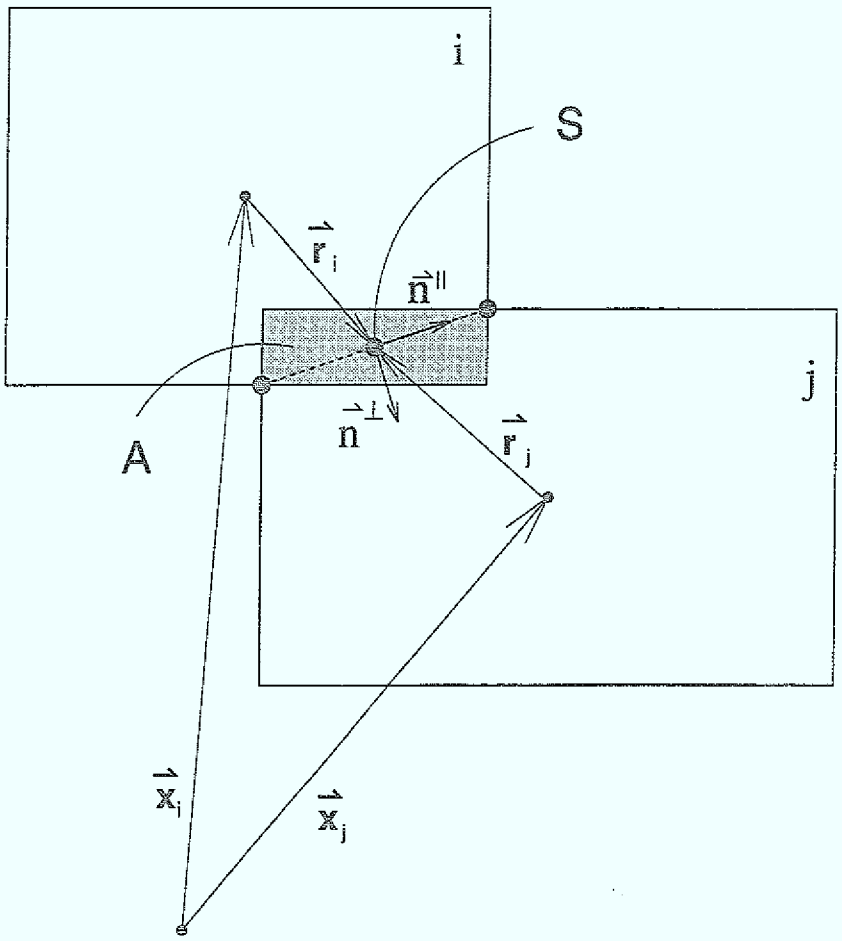


Abb. 4.1: Kollisionsschema für zwei Rechtecke i, j. Die beiden Schnittpunkte definieren den Kraftpunkt S. Dort sind $\vec{n}^{\perp}$ und $\vec{n}^{\parallel}$ die Einheitsvektoren des lokalen Koordinatensystems an der Kontaktoberfläche. Die repulsive Kraft wird proportional zur Überlappfläche A angenommen und wirkt in Richtung von $\vec{n}^{\perp}$ (Gl. 4.1).

Dabei ist $\vec{r}_i$ der momentvermittelnde Vektor vom Massenschwerpunkt zum Kraftpunkt S.

Die Trichtergeometrie ist in Abb. 4.2 wiedergegeben. Der Auslaß ist 28 *cm* breit und die Trichterwände sind so steil gewählt, daß sich nur ein bestimmter Modus, der Massenfluß [99], ausbilden kann, d.h. der Trichter kann sich aufgrund der Gravitation völlig entleeren. Um die Füllrate der Teilchen konstant halten zu können, wurden die Teilchen als Quadrate modelliert. Ihre Kantenlänge beträgt 2 *cm*, und ihre Materialeigenschaften in Form der Modellparameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Kapitel 2 beschreibt die hier verwendete Molekular-Dynamik (Integration mit dem Prädiktor-Korrektor-Verfahren, Seite 22, und die Wechselwirkungsdetektion mit dem Verfahren der verknüpften Zellen, Seite 16).

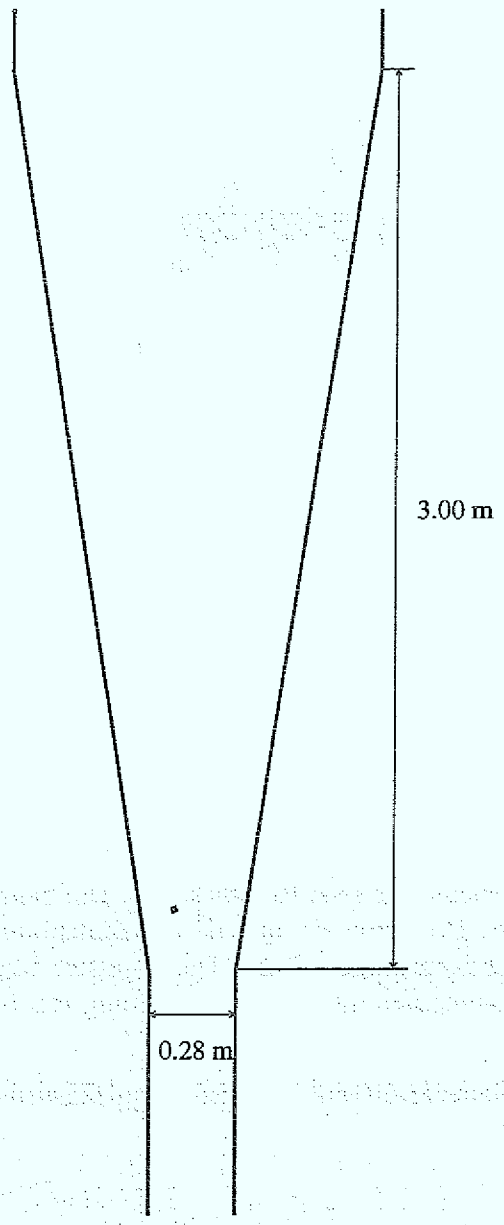


Abb. 4.2: Die in den Simulationen verwendete Trichtergeometrie mit einem Beispielteilchen. Der Trichter ist 3 m hoch. Die eingeworfenen Teilchen sind Quadrate mit einer Kantenlänge von 2 cm. Die Trichteröffnung ist 28 cm breit, also hat also die 14-fache Teilchenkantenlänge.

Variable	Gl.	Symbol	Einheit	Wert
Gravitation		g	$\frac{m}{s^2}$	10.0
Dichte		ρ	$\frac{kg}{m^3}$	10^3
Elastizität	4.1	k_n	MPa	10^6
Dissipation	2.4	γ_n	s^{-1}	500
Dissipation	2.6	γ_s	s^{-1}	500
Haftreibung	2.8	k_{st}	Pa	10^4
Haftreibung	2.7	$L_{critical}$	cm	0.05
Coulomb	2.11	$\mu^{(1)}$		2.0
		μ_{eff}		1
Zeitschritt		$\triangle t$	s	$5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.1: Simulations- und Modellparameter für die Trichtersimulationen.
(1) Da für die hier verwendeten Polygone die Wechselwirkung nur über einen Kraftpunkt und nicht über eine gesamte Kontaktfläche modelliert wird, haben solche Teilchen ein viel zu hohes, nichtphysikalisches μ. Der hier gewählte Wert resultiert in dem oben angegebenen $\mu_{eff} = 1$ für die verwendeten polygonalen Teilchen. Das entspricht einem Anstellwinkel einer schiefen Ebene von 45°, bei der das Teilchen noch haften bleibt.

4.3 Ergebnisse

Zur Charakterisierung der Durchflußeigenschaften wurde der Trichter in der Simulation mit einer konstanten Füllrate Φ_i beschickt. Diese wurde über einen Bereich von 2000 bis 7000 Teilchen pro Sekunde variiert. Abb. 4.3 zeigt den typischen Verlauf einer Simulation.

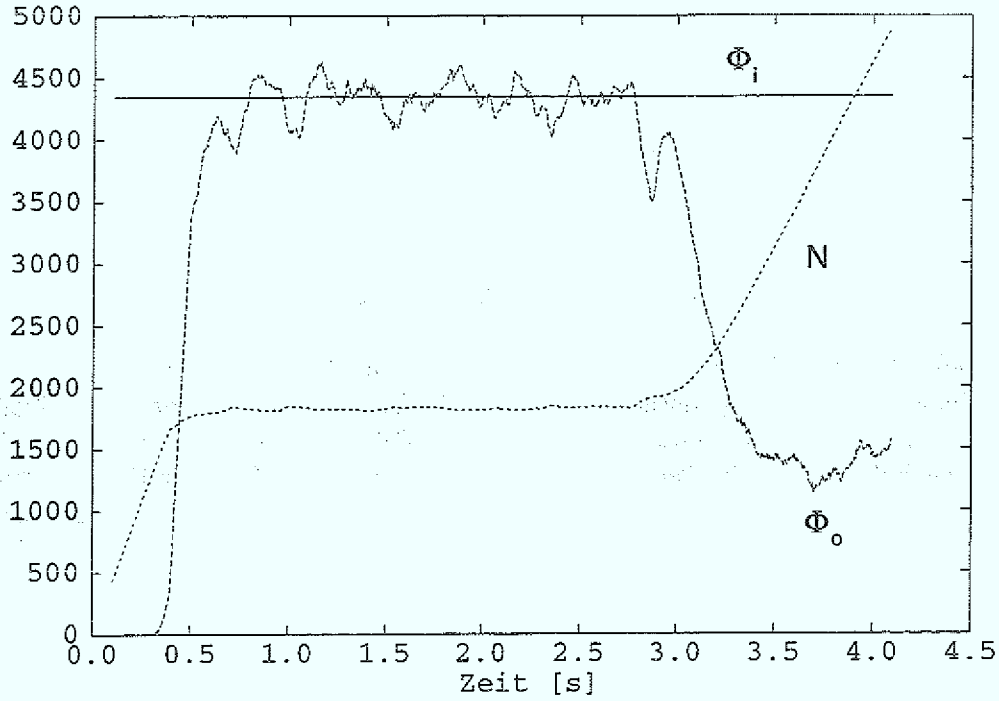


Abb. 4.3: Das Diagramm zeigt die Füllrate Φ_i, die Ausflußrate Φ_o und die Gesamtanzahl der Teilchen N im Trichter als Funktion der Zeit. Nach $t = 2.7\ s$ verstopft der Trichter. Die Simulation ist aus dem Flußbereich II gewählt (siehe Abb. 4.6).

Die Füllrate Φ_i ist konstant und die Ausflußrate Φ_o fluktuiert um ihren Mittelwert, der zu Anfang gleich der Füllrate ist. Nach $t = 2.7\ s$ ändert sich die Situation und es kommt zu einer reduzierten Ausflußrate Φ_o. Der Trichter hat sich "verstopft" und füllt sich auf, wie die Teilchenzahl N in Abb. 4.3 zeigt. Allerdings verlassen immer noch Teilchen den Trichter, er ist nicht vollkommen blockiert.

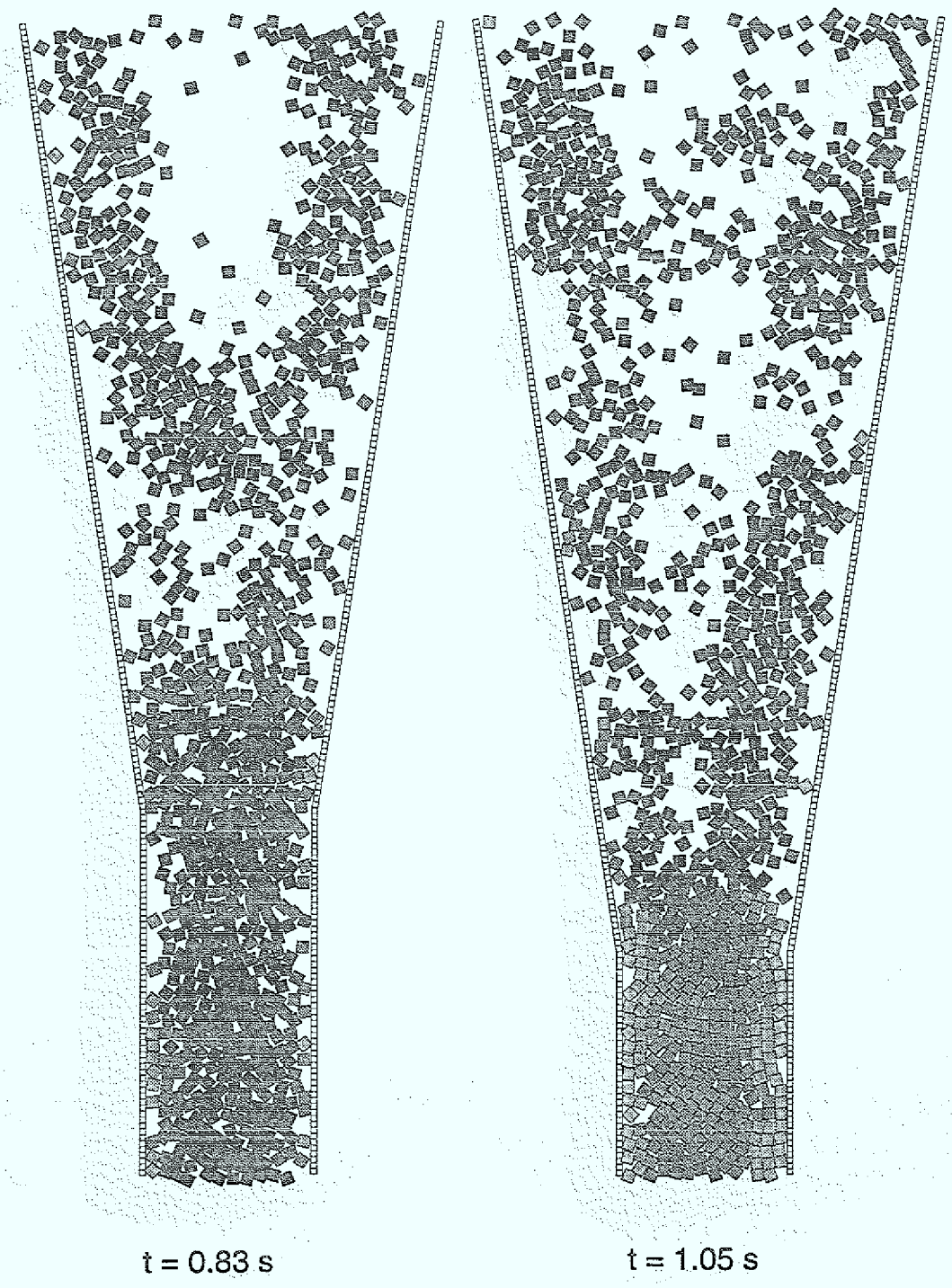


Abb. 4.4: Momentaufnahmen des Trichters (Teil I). Die Graustufen kodieren die gesamte kinetische Energie (Translation und Rotation). *Hell* bedeutet niedrige Energie und *Dunkel* hohe Energie. Es ist nur die untere Hälfte des Trichters dargestellt. Die Teilchen werden gleichmäßig eingeworfen, sammeln sich aber über die gesamte Trichterlänge an den Trichterwänden, daher kommt es hier scheinbar zu einem inhomogenen Zufluß.

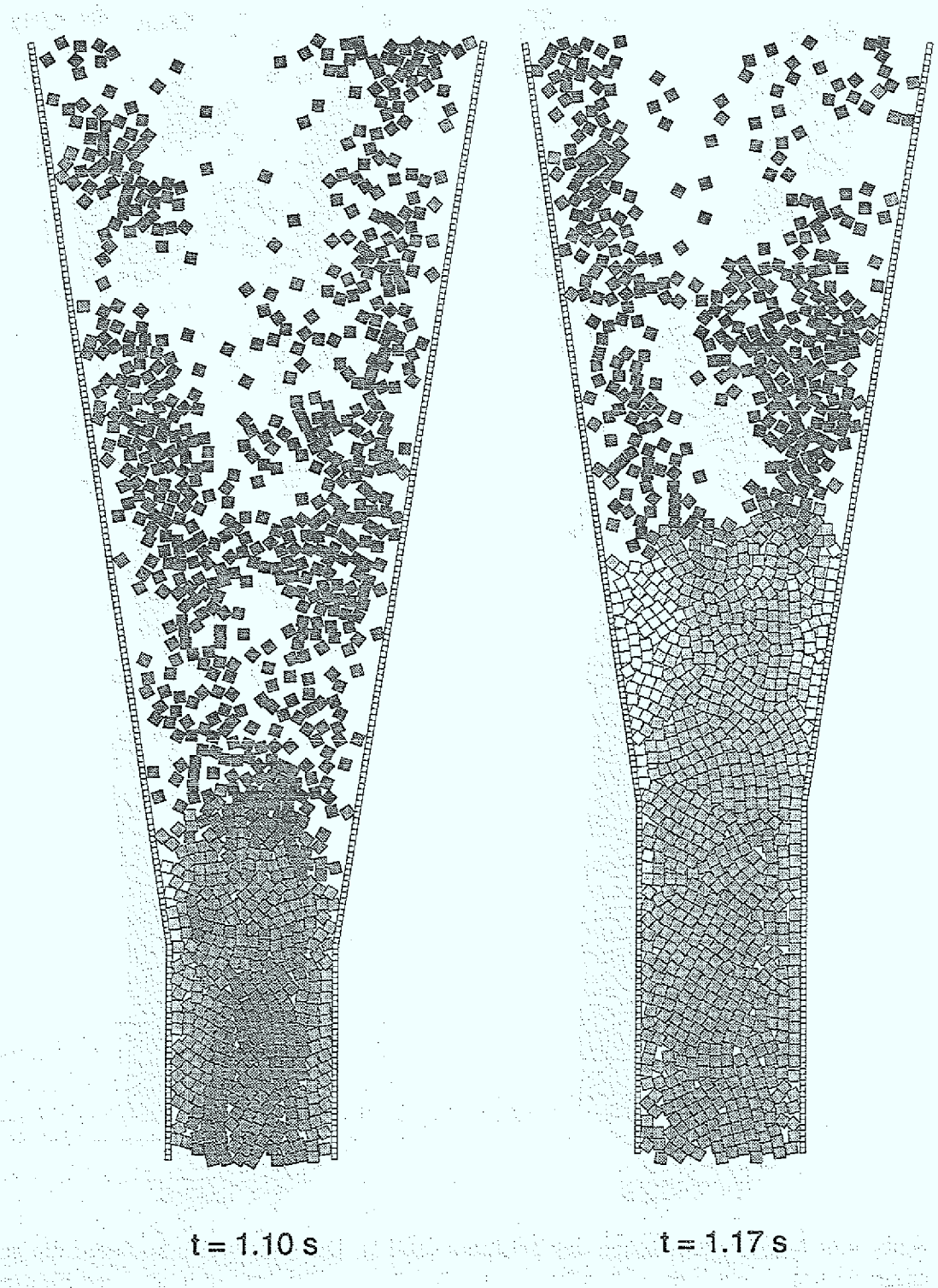


Abb. 4.5: Momentaufnahmen des Trichters (Teil II, siehe Abb. 4.4).

Den Mechanismus des "Verstopfens" zeigt die Sequenz von 4 Bildern in den Abb. 4.4 und 4.5. Dort wird ein Trichter mit einer Füllrate Φ_i aus dem Bereich II (Abb. 4.6) betrieben und verstopft nach ca. $1.0s$. Anhand der Grautöne, die die kinetische Energie kodieren, erkennt man deutlich den Mechanismus. Durch die Wandreibung wird der Fluß der Teilchen an den Wänden zunächst gehemmt ($t = 0.83s$ und $t = 1.17s$). Durch eine Fluktuation in der Geometrie der Teilchenanordnung kommt es lokal zu einer erhöhten Reibung und es bildet sich ein dynamischer Pfropf aus ($t = 1.10s$). Dieser bewegt sich über den gesamten Trichterquerschnitt gleich langsam durch den Trichter ($t = 1.17s$).

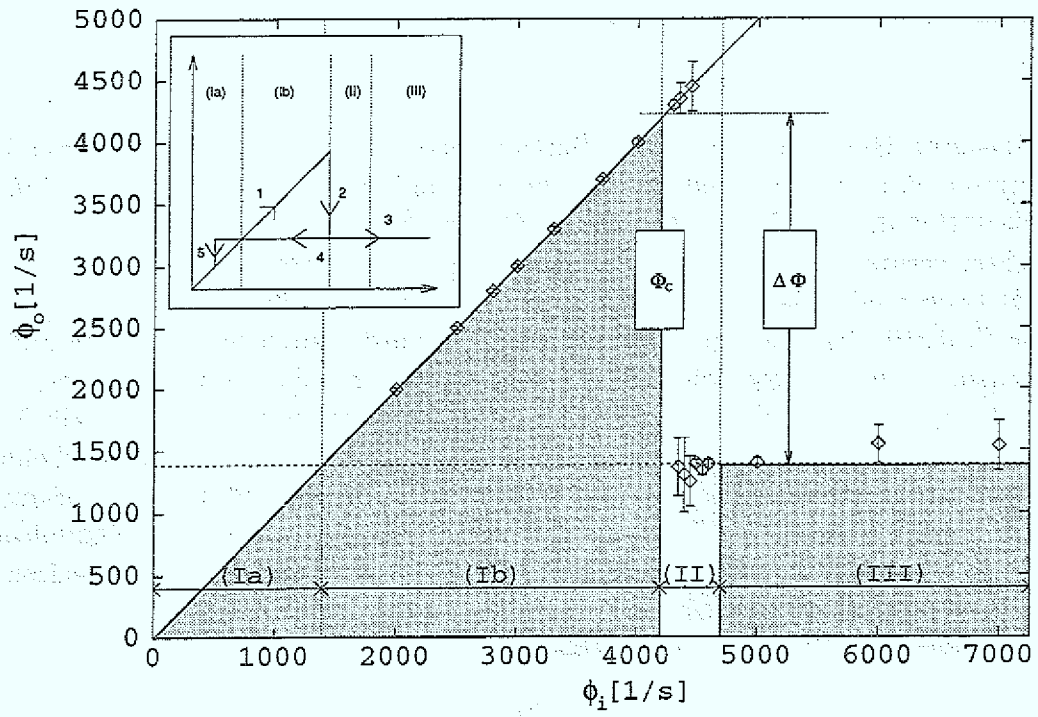


Abb. 4.6: Ausflußrate Φ_o als Funktion der Füllrate Φ_i. Die Symbole repräsentieren die Simulationsdatenpunkte. Die durchgezogene Linie markiert den Bereich kontinuierlichen Durchflusses, d.h. Ausfluß gleich Einfluß. Die vertikal gestrichelten Linien markieren die Grenzen zwischen den Regionen mit unterschiedlichem Durchflußverhalten. Wir unterscheiden: (Ia) und (Ib) linearer Bereich, (II) kritischer Bereich und (III) Verstopfungszone. Jeder Datenpunkt kommt von einem individuellen Simulationslauf mit einer Laufzeit von $t = 10s$. Der eingesetzte Rahmen beschreibt das im Text erklärte Hystereseverhalten eines solchen Systems ($\Phi_i \xrightarrow{1,2,3} \Phi_i > \Phi_c \xrightarrow{4,5} 0 < \Phi_i < \Phi_c - \Delta\Phi$) .

Klassifizierung des Trichters durch die Füllrate: Die Füllrate Φ_i bestimmt, ob der Trichter überhaupt verstopft und wenn, wie lange es im Mittel

dauert, bis er verstopft. Man unterscheidet drei Bereiche, wie sie in Abb. 4.6 dargestellt sind.

Linearer Bereich: Hier ist die Ausflußrate Φ_o im Mittel gleich der Einflußrate Φ_i. Der Trichter befindet sich in einem sicheren Betriebsmodus.
Startet man allerdings den Betrieb des Trichters im Bereich Ia und erhöht die Füllrate Φ_i in den Bereich III hinein, so daß sich der Trichter füllt, bekommt man bei einer Rücknahme der Füllrate in den Bereich Ib keine lineare Antwort der Ausflußrate. Erst für Füllraten im Bereich Ia erreicht der Trichter nach einer gewissen Zeit wieder die Ausgangssituation $\Phi_o = \Phi_i$. Dieses Verhalten bezeichnet man mit dem Begriff der Hysterese (siehe eingefügte Figur in Abb. 4.6).

Kritischer Bereich: In diesem Bereich verstopft der Trichter nach einer bestimmten Wartezeit auf jeden Fall. Die Verstopfung entsteht durch eine lokale Fluktuation der Teilchenkonfiguration, die eine höhere geometrische Reibung im Trichter verursacht und zur Pfropfbildung führt. Der Trichter befindet sich dann im Betriebsmodus des stark reduzierten Ausflusses $\Phi_o = \Phi_c - \triangle\Phi$.
Eine Statistik der Wartezeit zur Verstopfung wurde durch Simulationen aufgenommen. Abb. 4.7 zeigt die mittlere Wartezeit τ, die das System braucht, um zu verstopfen, als Funktion der Füllrate Φ_i. Jeder Datenpunkt ist hier ein Mittelwert von 50 bis 100 unabhängigen Simulationen. Der eingezeichnete "Fehlerbalken" gibt nicht den Fehler des Mittelwertes, sondern die Standardabweichung der Verteilung von τ an. Eine genaue Charakterisierung der Verteilungsfunktion mit den erzeugten Daten war aufgrund eines hohen Anteils langer Wartezeiten in der Verteilung nicht möglich.
Als funktionalen Zusammenhang zwischen τ und Φ_i findet man:

$$\tau = \frac{\lambda_\tau}{|\Phi_i - \Phi_c|^\beta} \quad . \tag{4.4}$$

Man bezeichnet β als den Flußexponenten, Φ_c als die kritische Flußrate und λ_τ ist ein Proportionalitätsfaktor. Eine Anpassung an die Datenpunkte liefert für $\beta = 1$ die Werte $\Phi_c = (4197 \pm 10)\ s^{-1}$ und $\lambda_\tau = (176 \pm 10)$. Diese Funktion ist in Abb. 4.7 eingezeichnet und beschreibt die Meßpunkte für $\tau > 0.5s$ ausgezeichnet. Die anfängliche Füllzeit des Trichters (Abb. 4.3) ist ca. $0.5s$, so daß eine Bestimmung von τ im direkt verstopfenden Bereich III numerisch problematisch ist und somit der Meßpunkt für $\Phi_i = 4600\ s^{-1}$ weggelassen werden kann.
Gl. 4.4 mit $\beta = 1$ ist typisch für Phasenübergänge zweiter Ordnung, darum wird der Bereich II als kritischer Flußbereich bezeichnet. In den Bereichen Ia und Ib kann man von einer unendlich langen Wartezeit bis zur Verstopfung sprechen.
Φ_c ist die erste charakterisierende Größe für dieses System.

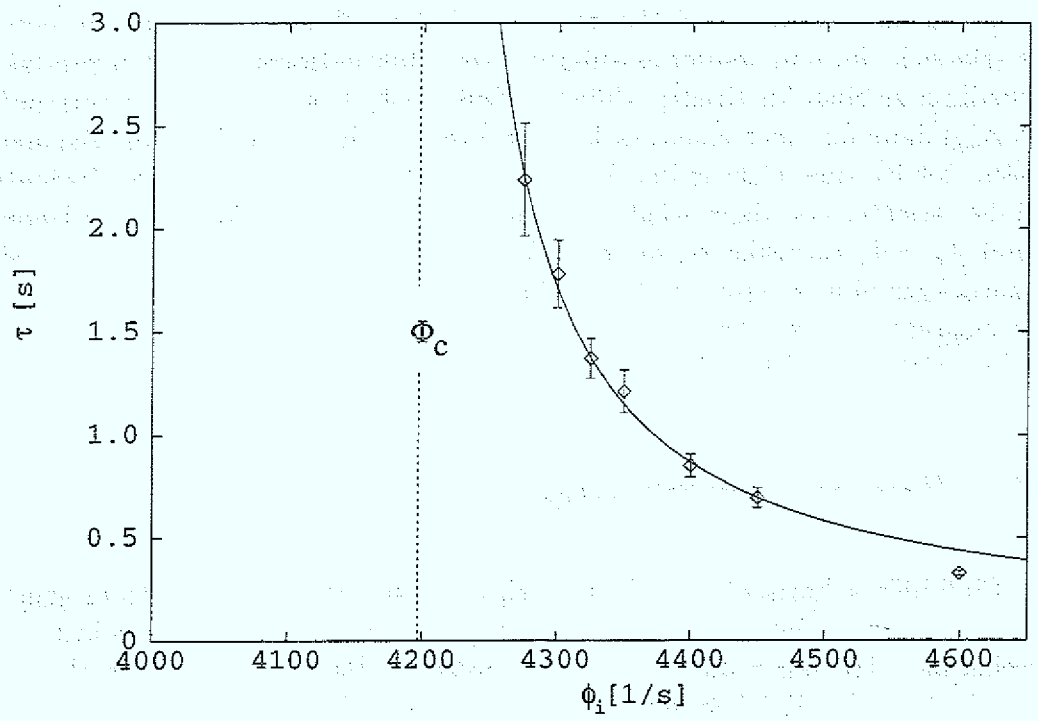


Abb. 4.7: Diagramm der mittleren Wartezeit bis zur Verstopfung τ als Funktion der Füllrate Φ_i. Neben den Meßpunkten ist die im Text erläuterte Anpassung (Gl. 4.4) eingezeichnet. Die vertikale Linie markiert die kritische Füllrate Φ_c, bei der die mittlere Zeit zur Verstopfung unendlich wird. Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Mittelwert von 50 unabhängigen Simulationsläufen, die Balken geben die Varianz der Verteilung und **nicht** den Fehlerbalken des Mittelwertes wieder.

Bereich der unmittelbaren Verstopfung: In diesem Bereich kommt es unabhängig von der Füllrate Φ_i zum direkten Verstopfen des Trichters. Der Trichter füllt sich schnell auf, allerdings ist er nicht ganz blockiert (siehe auch Abb. 4.4 und 4.4), sondern hat eine von Φ_i unabhängige Ausflußrate Φ_o. Dadurch wird die zweite charakterisierende Größe $\Delta\Phi$ definiert (siehe Abb. 4.6). Sie gibt an, wie stark der Ausfluß eines Trichters mit nichtsphärischen Teilchen im Bereich *III* reduziert wird. Sie hängt stark von den modellierten Reibungstermen (Gleit- und Haftreibung) ab [49]. Außerdem haben die nichtsphärischen Teilchen eine "geometrische Reibung", die durch kurzeitig auftretende Verkantungen erzeugt wird (siehe Abb. 4.4 und 4.5).

Das System der nichtsphärischen Teilchen in einem Trichter kann also mit allen seinen Modellparametern auf zwei Größen Φ_c und $\Delta\Phi$ reduziert und somit charakterisiert werden.

Praxisbezug: Auch für die praktische Anwendung ist die obige Klassifizierung von Bedeutung. Wird ein Trichter mit einer Füllrate Φ_i nahe unterhalb Φ_c betrieben (Bereich Ib), und kommt es aufgrund von Fluktuationen oder aber produktionsbedingt zu einer kurzfristig erhöhten Flußrate Φ_i, kann der Trichter verstopfen und zeigt dann nur noch einen stark reduzierten Ausfluß $\Phi_o = \Phi_c - \triangle\Phi$. Bei einem großen $\triangle\Phi$ ist man leicht in der Situtation, daß $\Phi_i > \Phi_c - \triangle\Phi$ ist. Das bedeutet, daß der Trichter erst dann wieder in den normalen linearen Modus vom Bereich Ib mit $\Phi_o = \Phi_i$ zurückkehrt, wenn die Füllrate hinreichend lange in den Bereich Ia zurückgenommen wird. Ist der Trichter erst einmal verstopft, kann er sich nur dort entleeren und wieder im gesamten Bereich Ia und Ib linear weiterbetrieben werden (siehe eingefügte Figur in Abb. 4.6).

4.4 Zusammenfassung

Der Fluß nichtsphärischer Teilchen durch einen schmalen Trichter kann generell in drei Bereiche aufgeteilt werden: (I) einen linearen Bereich, (II) einen kritischen Bereich und (III) einen unmittelbar verstopfenden Bereich. In Abhängigkeit von der Trichter- und Teilchengeometrie sowie der gewählten Materialeigenschaften gibt es nur zwei Größen, die dieses System charakterisieren:

1. die kritische Flußrate Φ_c, oberhalb derer der Trichter auf jeden Fall verstopft und die mittlere Verstopfungszeit τ_c einem Potenzgesetz gehorcht,

2. die Differenz in der Flußrate $\triangle\Phi$, um die sich die Ausflußrate Φ_o vermindert, wenn die kritische Füllrate überschritten wird ($\Phi_i > \Phi_c$).

Es ist sinnvoll, diese Kenngrößen für allgemein verwendete Trichter zu kennen, um den Fall (II) und (III) in der Praxis ausschließen zu können oder aber durch eine Studie der Abhängigkeit von Φ_c mit Trichter-, Teilchengeometrie und den gewählten Materialeigenschaften das Φ_c möglichst groß halten zu können.

Kapitel 5

Alder-Übergang

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit identischen, rein repulsiven Teilchen, die im Zustandsdiagramm einen Phasenübergang erster Ordnung (fest/flüssig) aufweisen.
Nach einem einleitenden Literaturüberblick in Abschnitt 5.1 beschreibt Abschnitt 5.2 die Simulationen zum Zustandsdiagramm (p_{red}, ρ^*) für elastische Teilchen, gefolgt von einer Systemgrößenanalyse in Abschnitt 5.3. In Abschnitt 5.4 wird der Einfluß des verwendeten Potentials auf das Zustandsdiagramm charakterisiert und Abschnitt 5.5 beschreibt die feste und die flüssige Phase durch einen Orientierungsparameter. Am Ende des Kapitels werden diese Ergebnisse, die bereits in einer Vorabveröffentlichung erschienen sind (Vermöhlen und Ito, *Microcanonical Simulations of Elastic-Disk Systems* [100]), zusammengefaßt.
Im nächsten Kapitel wird der Einfluß der Polydispersität auf solche Systeme, insbesondere auf den Phasenübergang, in zwei und drei Dimensionen untersucht.

5.1 Einleitung

Alder und Wainwright [101] beobachteten 1957 das erste Mal für *Hardcore*-Partikel, also für ein rein repulsives Potential, einen Übergang fest/flüssig in Form einer Hysterese im Zustandsdiagramm (p, ρ^*). Seitdem wurde dieser Übergang vorwiegend in großen, zweidimensionalen Systemen mittels Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Simulationen untersucht [86, 102–106] und ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung [107–110]. Der Phasenübergang ist heute eindeutig als Übergang erster Ordnung klassifiziert [110]. Unterhalb einer Dichte ρ_1^* findet man im Zustandsdiagramm (p, ρ^*) einen flüssigen Ast, oberhalb einer Dichte ρ_2^* einen festen Ast und zwischen ρ_1^* und ρ_2^* einen Koexistenzbereich der im Zustandsdiagramm durch ein Plateau mit einem konstanten Druck p_{red} sichtbar ist (siehe Abb. 5.4, 5.2 und 5.3). Es besteht eine Analogie zum Übergang eines van der Waals-Gases. Diese wird näher in Kapitel 6 diskutiert.
Diverse repulsive Potentiale wurden untersucht: *Hardcore* [107, 108, 110], r^{-12}

[86, 104] und das Hertz'sche Kontaktgesetz [100]. Auf Untersuchungen zu polydispersen Systemen geht Kapitel 6 ein. Hu und Suzuki [109] machen einen theoretischen Ansatz zum Phasenübergang und leiten über einen "Schatteneffekt" ein effektives, attraktives Potential her. Dadurch wird der Phasenübergang in zwei Dimensionen qualitativ und quantitativ beschreibbar. In drei Dimensionen allerdings versagt ihr Ansatz.
Die Literatur zum Alder-Übergang ist in der Tab. 5.1 nochmal chronologisch zusammengefaßt.

1957	Van der Waals Schleife	Alder und Wainwright	[101]
1962	2D/3D	Alder und Wainwright	[102]
1968	Schleife in 3D	Alder, Hoover und Young	[103]
1981	r^{-12} Potential	Broughton, Gilmer und Weeks	[104]
1988	Übersichtsartikel zum zweidimensionalen Schmelzen	Strandburg	[105]
1989	r^{-12} Potential	Zollweg, Chester und Leung	[86]
1992	schwacher Übergang erster Ordnung	Zollweg und Chester	[108]
1992	Übergang erster Ordnung	Lee und Strandburg	[107]
1993	Theoretische Arbeit: Effektive Anziehung, "Schatten Effekt"	Hu und Suzuki	[109]
1993	Supraleitung: Analoger Übergang bei Flußschlauchgittern	Kato und Nagaosa	[111]
1994	Vorabveröffentlichung der Ergebnisse dieses Kapitels	Vermöhlen und Ito	[100]
1994	*finite-size-scaling* Block Analyse Technik	Weber und Marx	[110]

Tabelle 5.1: Literaturüberblick zum Alder-Übergang in monodispersen, elastischen Systemen

Zur Illustration des Alder-Übergangs zeigt Abb. 5.1 ein zweidimensionales Experiment harter Scheiben. Für die höchste Teilchenzahl bildet sich die feste Phase

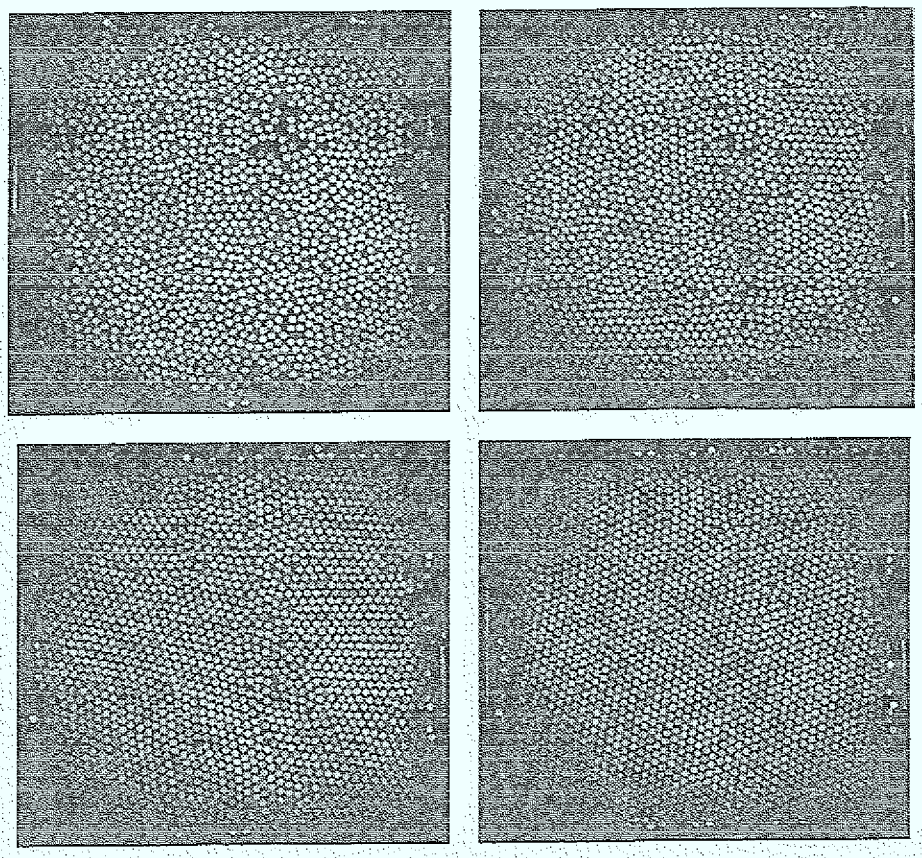


Abb. 5.1: Experiment mit monodispersen, harten Scheiben in einem quadratischen System mit Wänden ($N = 1500, 1700, 1900, 2000$). Die Teilchen werden durch einen besonderen Lufttisch auf einem Luftkissen gehalten. Dadurch ist die Gravitation ausgeschaltet und die Teilchen können sich nur noch in einer Ebene, also in zwei Dimensionen, frei bewegen [112]. Bei der höchsten Dichte erkennt man klar eine hexagonale Grundordnung. Im Vergleich zeigen Abb. 5.2 und 5.3 Momentaufnahmen monodisperser Simulationen.

in Form einer hexagonalen Ordnung aus. Eine quantitative Analyse dieser Abbildung erfolgt nicht.

5.2 Simulation

Es werden monodisperse (R = const.), elastische, rein repulsive Teilchen nach Gl. 2.2 mit $\alpha = 3/2$ also einem Hertz'schen Kraftgesetz in zwei Dimensionen simuliert. Die Systemgröße wird nach der Kantenlänge L, gemessen in Teilchendurchmessern $\sigma = 2R$, bezeichnet. $L70$ ist somit ein System der Größe $(70\sigma)^2$. Mittels des in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Verfahrens wurden die Modellpara-

meter und ein optimaler Zeitschritt, wie in Tab. 5.2 angegeben, ermittelt. Details liefert [100]. Die Simulationen wurden auf einem quadratischen Gitter mit zufällig verteilten Geschwindigkeiten gestartet, und nach einer hinreichenden Equilibrierungszeit (Transient) – typischerweise $5 \cdot 10^5$ MD-Schritte für $L45$, was einer simulierten Zeit von 100 Sekunden entspricht – wurde z.B. der Druck nach Gl. 3.7 durch Mittelung im Gleichgewicht für das Zustandsdiagramm gemessen.

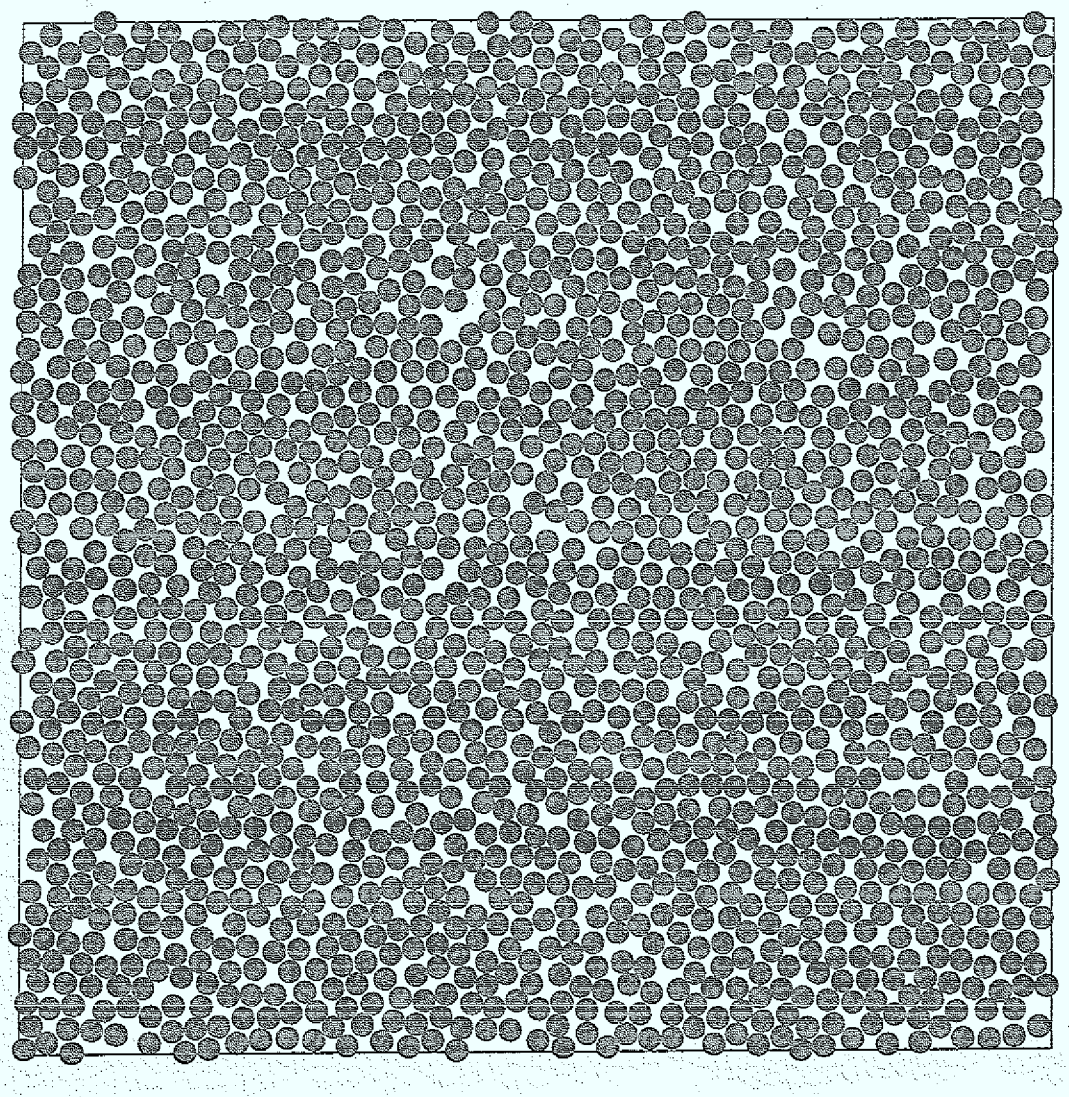


Abb. 5.2: Momentaufnahme eines monodispersen, elastischen Systems $L45$ bei einer Dichte $\rho^* = 0.880$ ($N = 1782$), also im flüssigen Bereich (vgl. Abb. 5.4).

Die Simulationen wurden mit dem Einzel-Zell-Verfahren aus Kapitel 2 auf der NEC Monte-4 und der Cray Y-MP durchgeführt (siehe Anhang B). Abb. 5.2 und

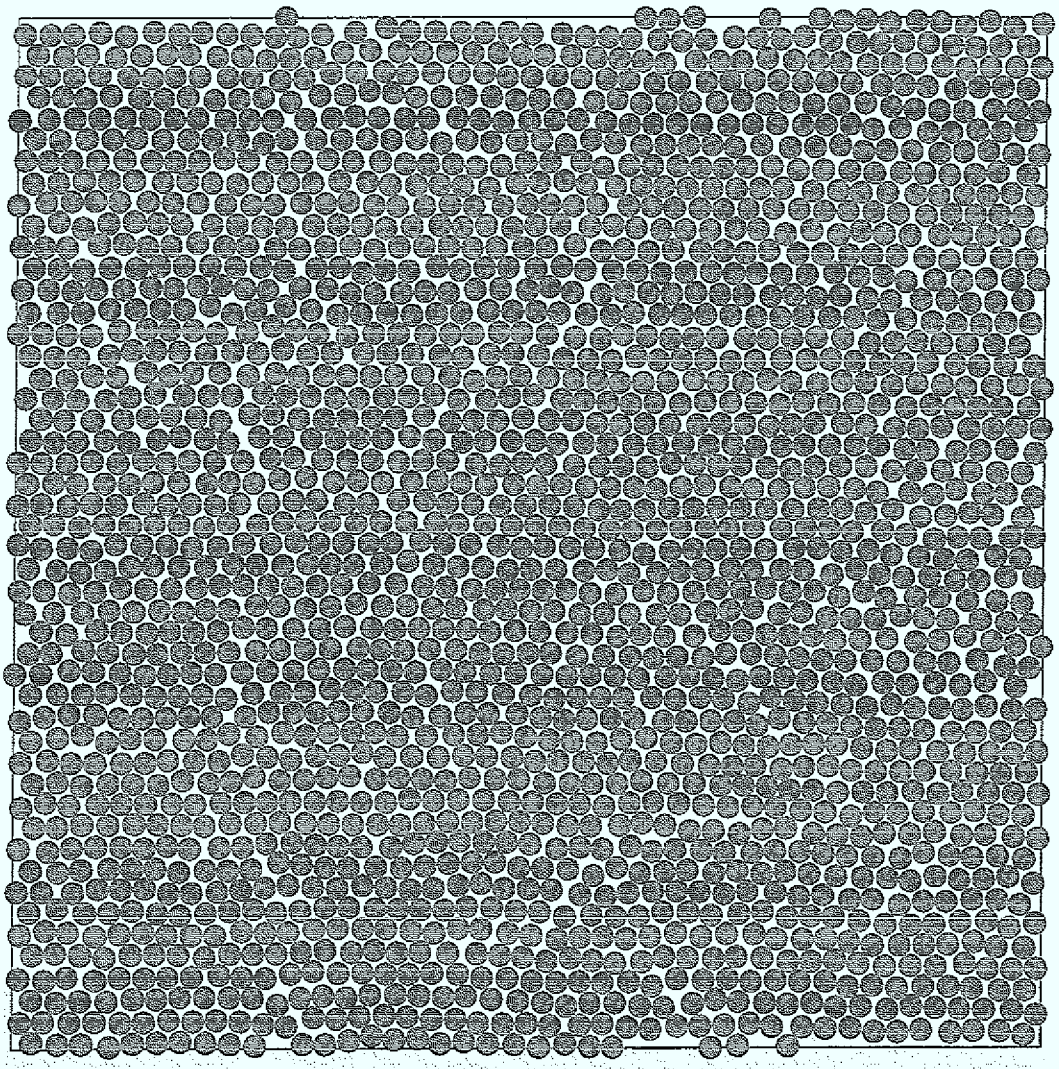


Abb. 5.3: Momentaufnahme eines monodispersen, elastischen Systems $L45$ bei einer Dichte $\rho^* = 0.980$ ($N = 1985$), also im festen Bereich (vgl. Abb. 5.4).

5.3 zeigen zwei typische Momentaufnahmen einer Simulation für unterschiedliche Dichten. Man kann als Betrachter vorab solche Momentaufnahmen auf die feste oder flüssige Phase hin untersuchen, indem man die Abbildung unter einem ganz flachen Winkel (streifenden Einfallswinkel) betrachtet. Dreht man die Abbildung dann in ihrer eigenen Ebene langsam um 360°, so kann man für die feste Phase in Abständen von 120° die Gitterstruktur erkennen. Die Teilchen sind parallel zur Blickrichtung ausgerichtet, und Versetzungen werden gut sichtbar. Für die flüssige Phase sieht man während der Drehung keine Strukturen.

Radius (monodispers)		R_0	0.8
Masse		m	1.0
Kraftexponet	Gl. 2.2	α	3/2
Elastizität	Gl. 2.2	k_n	$\frac{10^6}{\sqrt{2R_0}}$.
kinetische Temperatur	Gl. 3.20	$\mathcal{T}$	12.8
Teilchenzahl		N	2025 – 32400
Systemgröße			$L45 - L180$
Zeitschritt		Δt	$2 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.2: Simulationsparameter für monodisperse Systeme in 2D.

	p_{red}	
elastische Teilchen	8.10	
Hoover und Ree	8.08	[106]
Zollweg und Chester	7.95	[108]
Lee und Strandburg	8.05	[108]

Tabelle 5.3: Reduzierter Druck im Alder-Plateau im Vergleich mit der Literatur.

5.3 Einfluß der Systemgröße

Der Einfluß der endlichen Systemgröße wurde für Systeme von $L45 - L180$ untersucht, indem jeweils ein Zustandsdiagramm (p, ρ^*) aufgenommen wurde. Die Abweichungen untereinander waren nur statistisch verteilt [100], und bei Mittelung über die intensiver untersuchten Systeme $L45 - L95$ erhält man ein Zustandsdiagramm mit guter Statistik, dargestellt in Abb. 5.4. Man erkennt einen flüssigen Ast für $\rho^* < \rho_1^* = 0.905$ und einen festen Ast für $\rho^* > \rho_2^* = 0.925$ (siehe Abb. 5.2 und 5.3). Das Plateau $\rho_1^* < \rho^* < \rho_2^*$ hat einen Druck von $p_{red} = 0.810$. Die Originalkurve von Alder gibt nur eine qualitative Beschreibung. Im Vergleich mit der Literatur, siehe Tab. 5.3, liegt das Plateau der elastischen Teilchen etwas höher. Dies kann durch die Elastizität der Wechselwirkung gegenüber *Hardcore-*

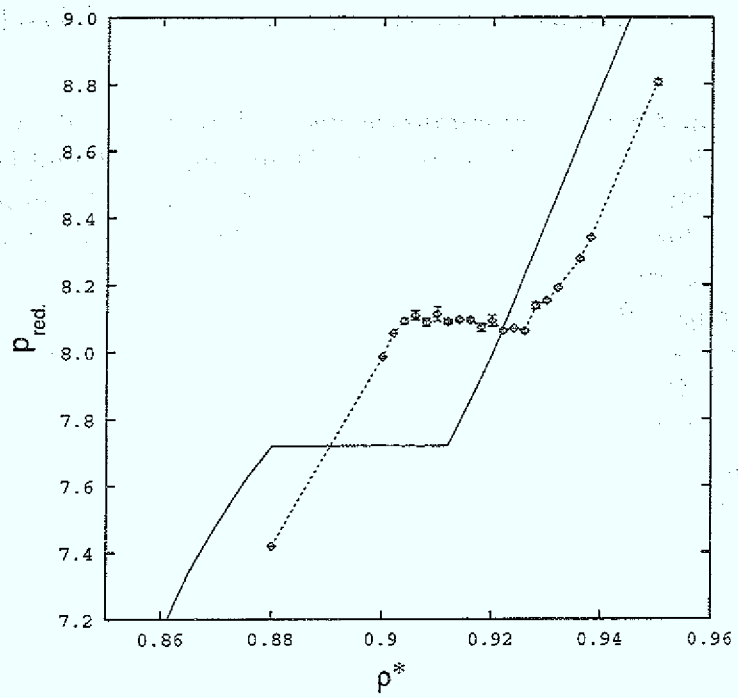


Abb. 5.4: Das Zustandsdiagramm $(p_{red}, \rho*)$ für monodisperse, elastische Teilchen in zwei Dimensionen gemittelt aus den Systemgrößen $L45 - L95$. Das Plateau liegt zwischen $\rho_1^* = (0.905 \pm 0.002)$ und $\rho_2^* = (0.925 \pm 0.004)$ bei einem Druck $p_{red} = (0.810 \pm 0.005)$. Die durchgezogene Linie ist der originale Alder-Verlauf nach [108].

Simulationen erklärt werden, die im nächsten Abschnitt eingehender untersucht wird.

Modul	$k_n \cdot \sqrt{2R_0}$	$< Überlapp >$	f_{corr} (Gl. 3.14)	ρ_1^*	ρ_2^*	p_{red}
klein	10^5	0.0439	0.946	0.930	0.955	8.45
mittel	10^6	0.0175	0.978	0.905	0.930	8.07
groß	10^7	0.00696	0.991	0.888	0.920	8.00

Tabelle 5.4: Korrekturfaktor und Plateau-Position für unterschiedliche elastische Module k_n.

5.4 Abhängigkeit vom elastischen Modul

Im Vergleich mit *Hardcore*-Simulationen aus der Literatur (Tab. 5.3) liegt das für elastische Teilchen beobachtete Plateau im Bezug auf Druck und Dichte zu hoch. Zur weiteren Untersuchung wurde der Einfluß der Elastizität durch eine Variation des elastischen Moduls k_n um jeweils eine Zehnerpotenz nach oben und nach unten überprüft (siehe Tab. 5.4). Dabei wurde der Zeitschritt Δt nach Abschnitt 2.3.3 jeweils angepaßt.
Abb. 5.5 zeigt nun die Veränderungen im Zustandsdiagramm (p_{red}, ρ^*). Eine Erhöhung des Moduls k_n verschiebt das Zustandsdiagramm hin zu kleineren Drücken und Dichten. Tab. 5.4 beschreibt die Positionen der Plateaus. Dieser modulabhängige Effekt erklärt sich mit dem Überlapp, den die Teilchen aufgrund ihrer Elastizität erhalten.

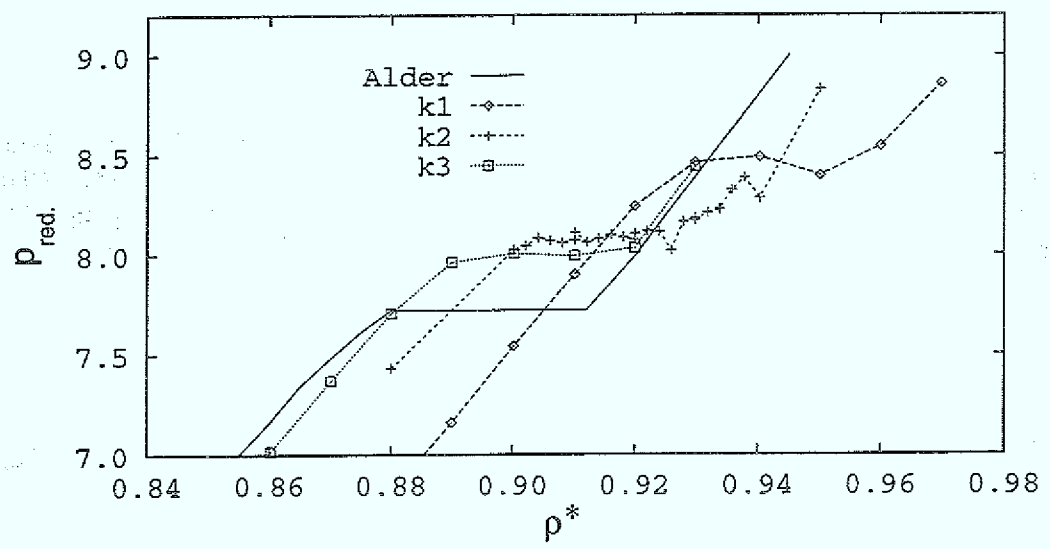


Abb. 5.5: Abhängigkeit des Zustandsdiagramms (p_{red}, ρ^*) vom elastischen Modul der Wechselwirkung $k_{n,\,1,2,3} = 1/\sqrt{2R_0} \cdot 10^5, 1/\sqrt{2R_0} \cdot 10^6, 1/\sqrt{2R} \cdot 10^7$. Man beobachtet eine Verschiebung in Druck und Dichte. Die durchgezogene Linie ist die originale Alder-Kurve für *Hardcore*-Partikel zum Vergleich nach [108]. Die Systemgröße ist $L45$.

Für den Grenzfall $k_n \to \infty$, der in der Simulation aufgrund der Integration mit einem endlichen Zeitschritt Δt nicht erreicht werden kann, nähert sich das elastische Potential dem *Hardcore*-Potential, der Teilchenüberlapp geht gegen 0. Im Falle $k_n \to 0$ werden die Teilchen sehr weich, und letztendlich verschwindet jede Wechselwirkung. Die Situation eines idealen Gases, das keinen Phasenübergang besitzt, wird erreicht.
Unter Kenntnis des mittleren Überlapps kann man nach Abschnitt 3.4 Druck

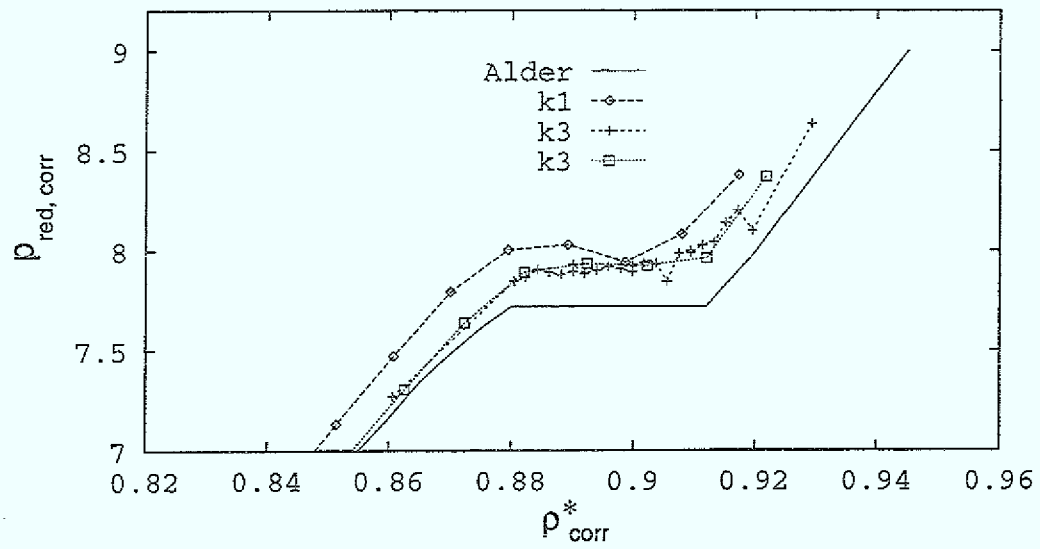


Abb. 5.6: Korrigiertes Zustandsdiagramm $(p_{red,corr}, \rho^*_{corr})$ für verschiedene elastische Module gewonnen durch *Hardcore*-Extrapolation (System $L45$).

und Dichte auf das *Hardcore*-Verhalten hin extrapolieren. Für die hier simulierten Module ergibt sich dann mit den Korrekturfaktoren aus Tab. 5.4 und Gl. 3.15 und 3.16 das korrigierte Zustandsdiagramm in Abb. 5.6. Die Zustandsdiagramme der beiden höheren Module fallen zusammen. Für den kleinsten Modul erhalten wir eine deutliche Abweichung. Die einfache *Hardcore*-Korrektur gilt erst ab einer bestimmten Modulgrößenordnung. Für das mittlere Modul kann aber sinnvoll auf *Hardcore*-Verhalten extrapoliert werden. Es ist nicht notwendig, einen besonders hohes Modul k_n, welches einen kleineren Zeitschritt Δt und somit einen höheren Berechnungsaufwand kostet, in den Simulationen zu verwenden, um elastische Teilchen mit *Hardcore*-Teilchen vergleichen zu können. Der elastische Modul $k_N = 10^6/\sqrt{2R_0}$ wurde in allen kommenden Simulationen benutzt, und Dichte und Druck werden wie in Abschnitt 3.4 beschrieben korrigiert.

5.5 Lokale und globale Orientierungsordnung

Da das elastische Potential keinen attraktiven Anteil hat, es also keine stabile Konfiguration minimaler Energie gibt, stellt sich die Frage nach der Natur der festen Phase. Eine Charakterisierungsmöglichkeit stellt der Orientierungsparameter ϕ_i, definiert in Abschnitt 3.7, dar. In einem zweidimensionalem System charakterisiert er lokal oder global Ordnung für Werte nahe 1 gegenüber Unordnung.

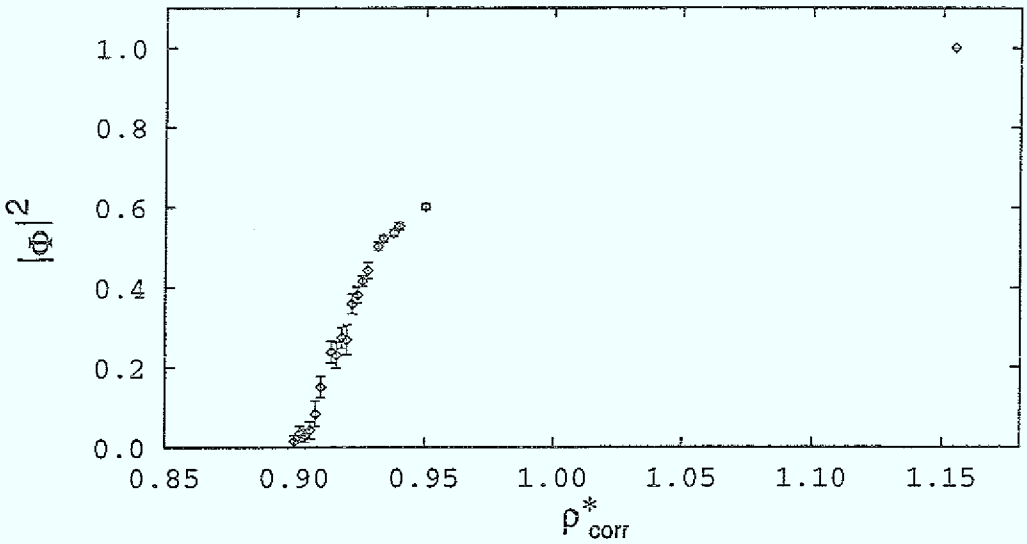


Abb. 5.7: Ordnungsparameter $|\phi|^2$ als Funktion der Dichte ρ^* für das System $L95$. Für die maximale Dichte $\rho^* = \sqrt{4/3}$ wird $|\phi|^2 = 1$.

Für Dichten im Plateaubereich wurde diese Größe in dem System $L95$ bestimmt. Abb. 5.7 zeigt, daß erst mit Plateauanfang bei $\rho_1^* = 0.905$ (siehe Abb. 5.4) der globale Ordnungsparameter $|\phi|^2$ einen von 0 verschiedenen Wert annimmt. Das System kristallisiert. $|\phi|^2$ wächst im Plateaubereich stark an und strebt danach sehr langsam im Druckbereich des festen Astes zu seinem analytisch maximalen Wert von 1 bei der maximalen Dichte $\rho^* = \sqrt{4/3}$. Bei einer Analyse der lokalen Situation in Abb. 5.8 erkennt man, daß sich zunächst kleine geordnete Bereiche ausbilden, die mit zunehmender Dichte größer werden. In dieser Abbildung sind die Teilchen umso dunkler je näher ihr lokales $|\phi_l|^2$ bei 1 liegt. Im Bereich des festen Astes $\rho^* > \rho_2^*$ (Abb. 5.8 d) gibt es einen großen zusammenhängenden Bereich hoher lokaler Orientierungsordnung. Dies wird in Abb. 5.9 noch besser deutlich, in dem die gleichen Momentaufnahmen wie in Abb. 5.8 dargestellt sind, allerdings nur mit den Partikeln, die ein lokales $|\phi_l|^2 > 0.5$ aufweisen. Hier ist eine Größenanalyse der lokal geordneten Bereiche möglich.
Das Plateau ist also ein Koexistenzbereich der flüssigen und der festen Phase. Dies gilt auch in *Hardcore*– und Lennard-Jones-Systemen [103]. Eine alternative Charakterisierung der zwei Phasen über eine Fouriertransformation (vgl. Abschnitt 3.6) findet sich im Kapitel 6.

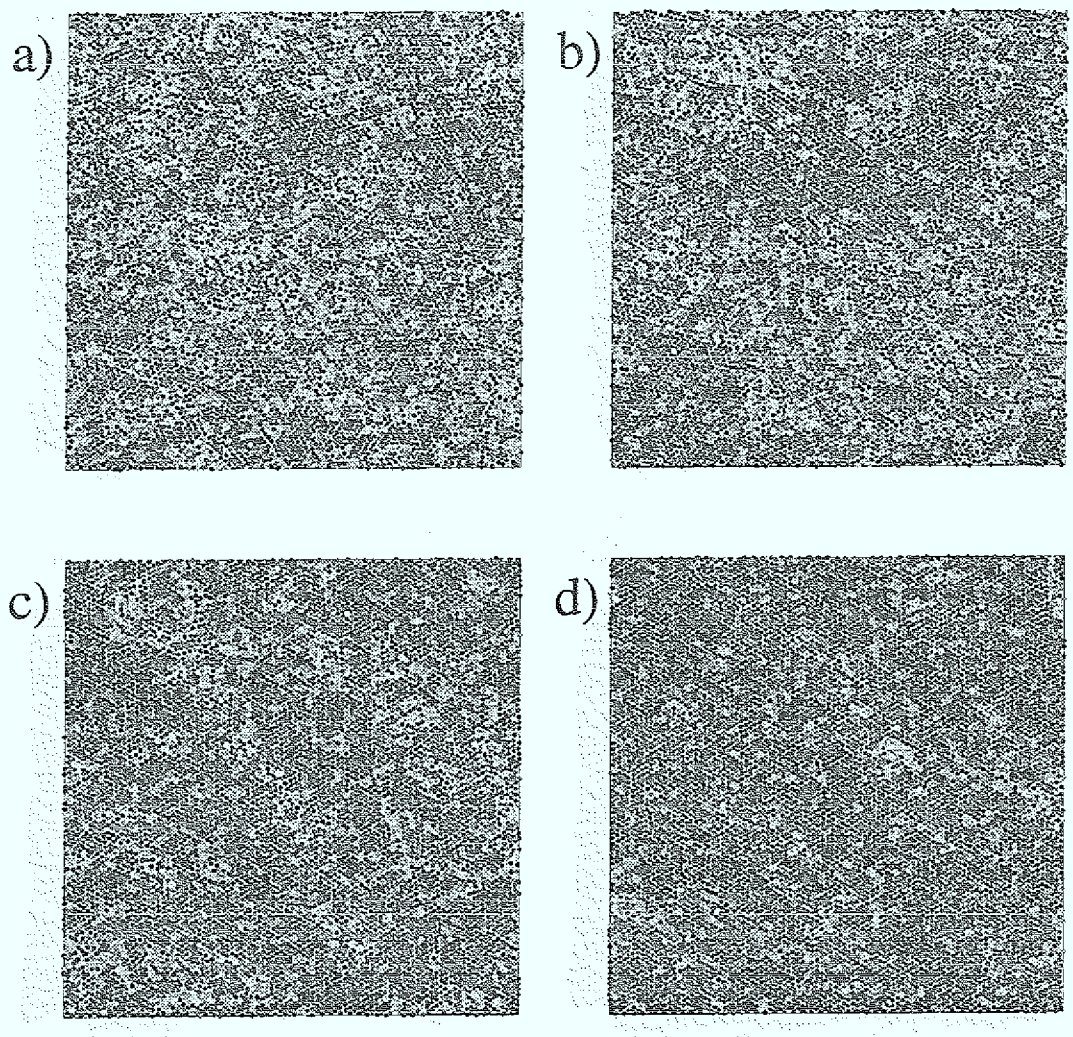


Abb. 5.8: Momentaufnahmen eines Systems $L95$. Die Grautöne kodieren den lokalen Ordnungsparameter $|\phi_l|^2$: helle Grautöne entsprechen niedrigen $|\phi_l|^2$ und dunkle Grautöne entsprechen $|\phi_l|^2$ nahe bei 1. Die unterschiedlichen Dichten sind aus dem Plateaubereich gewählt: $\rho_{a,b,c,d} = 0.900, 0.912, 0.924, 0.936$.

5.6 Zusammenfassung

Es wurden identische, sphärische Teilchen in zwei Dimensionen betrachtet, deren elastische Wechselwirkung rein repulsiv ist. Das Zustandsdiagramm (p, ρ^*) zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung in Form eines Plateaus, sowie eines flüssigen und eines festen Astes in Analogie zum van der Waals-Gas. Eine Abhängigkeit der numerischen Ergebnisse von der Systemgröße wurde nicht festgestellt. Das elastische Modul beeinflußt die Position des Zustandsdiagramms und kann für genügend hohe Werte auf das Zustandsdiagramm von harten Teil-

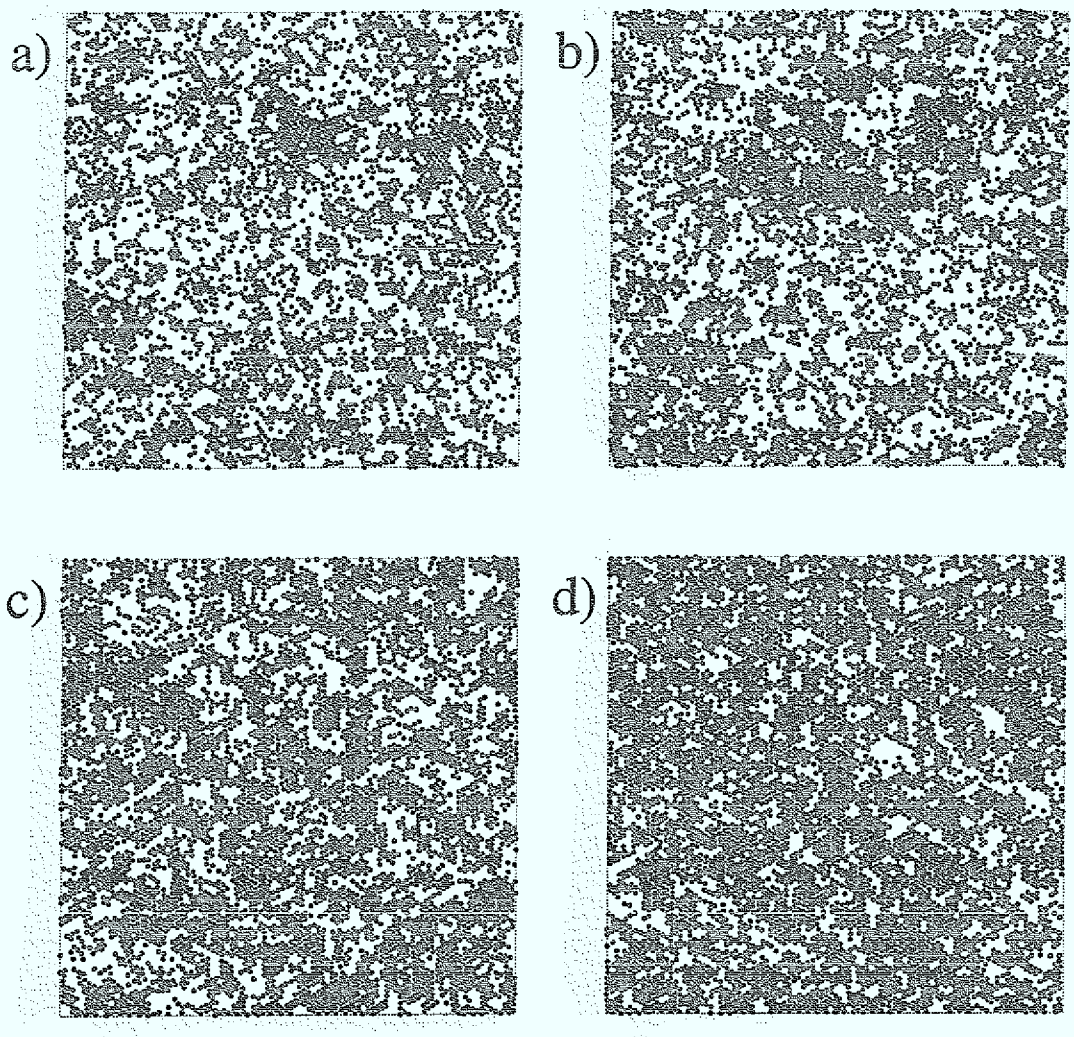


Abb. 5.9: Ordnungscluster im Plateau: Die gleichen Momentaufnahmen wie in Abb. 5.8. Es sind nur Partikel mit einem lokalen Ordnungsparameter $|\phi_l|^2 \geq 0.5$ eingezeichnet (System $L95$, $\rho_{a,b,c,d} = 0.9000, 0.912, 0.924, 0.936$).

chen (*Hardcore*-Partikel) umgerechnet werden. Die Übereinstimmung mit dem in der Literatur studierten Alder-Übergang ist gegeben. Eine Analyse der Phasen im Plateaubereich durch einen Orientierungsparameter zeigt Koexistenz einer flüssigen und einer festen Phase. Mit zunehmender Dichte werden immer größere Teilbereiche fest, bis schließlich das gesamte System von einem zusammenhängenden Gebiet fester Phase durchsetzt wird. Aufgrund des rein repulsiven Charakters verfestigt sich diese Phase weiter im festen Ast des Zustandsdiagramms.
Wie sich die Situation in solchen Systemen ändert, wenn man die Teilchen mittels einer Radienverteilung unterscheidbar macht (monodispers $\rightarrow$ polydispers), wird im nächsten Kapitel behandelt.

Kapitel 6

Polydispersität und Alder-Übergang

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Polydispersität in Form von verschiedenen Radienverteilungen auf den im letzten Kapitel behandelten Alder-Übergang untersucht. Für zwei Dimensionen existiert eine universelle, kritische Polydispersität, oberhalb derer der Alder-Übergang verschwindet. In drei Dimensionen sind bisher nur qualitative Aussagen möglich, die aber nicht von den 2D Ergebnissen abweichen.
Zunächst wird zusätzliche Literatur zur Polydispersität in Verbindung mit dem Alder-Übergang vorgestellt. Die Simulationen in zwei Dimensionen werden in Abschnitt 6.2.1 beschrieben und die Ergebnisse des Zustandsdiagramms zu den unterschiedlichen Radienverteilungen in den Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 dargestellt. In Abschnitt 6.2.4 werden die Phasen des Systems mittels Fouriertransformation untersucht. Durch Fluktuationen wird in Abschnitt 6.2.5 χ als die Antwortfunktion der Energie auf die Polydispersität gemessen. Abschnitt 6.2.6 faßt diese Ergebnisse zusammen, und Abschnitt 6.2.7 beschreibt einen theoretischen Ansatz zur Erklärung der kritischen Polydispersität.
Die Ergebnisse zu den zweidimensionalen, polydispersen Simulationen sind in einer Vorabveröffentlichung wiedergegeben: Vermöhlen und Ito, *State Diagram of Polydisperse Elastic-Disk Systems* [60].
In Abschnitt 6.3 werden die Simulationen in drei Dimensionen beschrieben, und die aktuellen Ergebnisse dazu finden sich in Abschnitt 6.3.2.

6.1 Literaturüberblick

Bisher gibt es nur wenige Untersuchungen zur Polydispersität im Zusammenhang mit dem Alder-Übergang. Neben der Größenpolydispersität werden auch Systeme mit Ladungspolydispersität betrachtet, vornehmlich mit kolloidalen Teilchen [113, 114].
Diese Arbeit beschränkt sich auf Größenpolydispersität, die durch die relative Standardabweichung δr der Radienverteilung quantitativ meßbar ist (siehe Abschnitt 3.8).

In einer Reihe von Veröffentlichungen von Dickinson und Parker [88, 115–117] finden sich erste Untersuchungen zum Alder-Übergang mit Polydispersität. Sie behandeln kolloidale Systeme und finden eine Abhängigkeit des festen Astes im Zustandsdiagramm von δr und einen δr-unabhängigen flüssigen Ast. Ihr dreidimensionales System ($N = 108$) bleibt aufgrund des aufwendigen Potentials für Kolloide relativ klein. Sie postulieren die Existenz einer kritischen Polydispersität [117], oberhalb derer der Alder-Übergang nicht mehr existiert. Für drei Dimensionen gibt Dickinson [116] eine kritische Polydispersität für dreiecksverteilte Radien von $\delta r_t^{c,3D} = 0.20$ an. Diese rechnet sich nach Dickinson und Parker [117] in zwei Dimensionen zu $\delta r_t^{c,2D} = 0.34$ um. Das entspricht einer Gauß'schen Polydispersität von

$$\delta r_g^c = 24\% \quad . \tag{6.1}$$

Moriguchi, Kawasaki und Kawakatsu [87] studieren mittels Brown'scher Dynamik fast harte Teilchen (Yukawa Potential) im Nichtgleichgewicht und finden oberhalb einer kritischen Polydispersität keine feste, sondern eine glasartige Phase. Der Einfluß von Polydispersität in Gleichgewichtssystemen wird im folgenden detailliert beschrieben, diese Ergebnisse finden sich in einer Vorabveröffentlichung: Vermöhlen und Ito, *State Diagram of Polydisperse Elastic-Disk Systems* [60].

6.2 Polydispersität in zwei Dimensionen

6.2.1 Simulation

Für die Simulationen polydisperser Systme wurde das im Kapitel 5 benutzte Programm mit einer binären $p_b(R)$ und einer gleichförmigen Radienverteilung $p_u(R)$ versehen (siehe Abschnitt 3.8). Die Radiusbeschränkung des Einzel-Zell-Algorithmus (siehe Seite 17 und Gl. 2.15 und 2.16) erlaubt für die binäre Verteilung eine maximale relative Standardabweichung von $\delta r_g^{max} = 17.16\% (\equiv \delta r_b^{max} = 34.31\%)$ und für die Gleichverteilung eine maximale Standardabweichung von $\delta r_g^{max} = 9.91\% (\equiv \delta r_u^{max} = 17.16\%)$ bei einem mittleren Radius von $R_0 = 0.8778$. Bis auf R_0 wurden die Simulationsparameter aus der Tab. 5.2 beibehalten. Die Systemgröße wurden von $L20$ bis $L135$ (definiert auf Seite 63) variiert.
Für die Zustandsdiagramme wurden Vorabsimulationen auf der Cray Y-MP unternommen und dann mit der Intel Paragon mittels *Farming* Zustandsdiagramme mit guter Statistik erzeugt (siehe Seite 79 und 82, ein einzelner Datenpunkt ist dort ein Mittelwert über acht unabhängige Simulationen). Abb. 6.1 und 6.2 zeigen typische Momentaufnahmen polydisperser Systeme für zwei unterschiedliche Dichten und eine gleichförmigen Radienverteilung mit $\delta r_u = 0.15$. Auch hier kann man mit dem bloßen Auge die unterschiedlichen Phasen gut analysieren

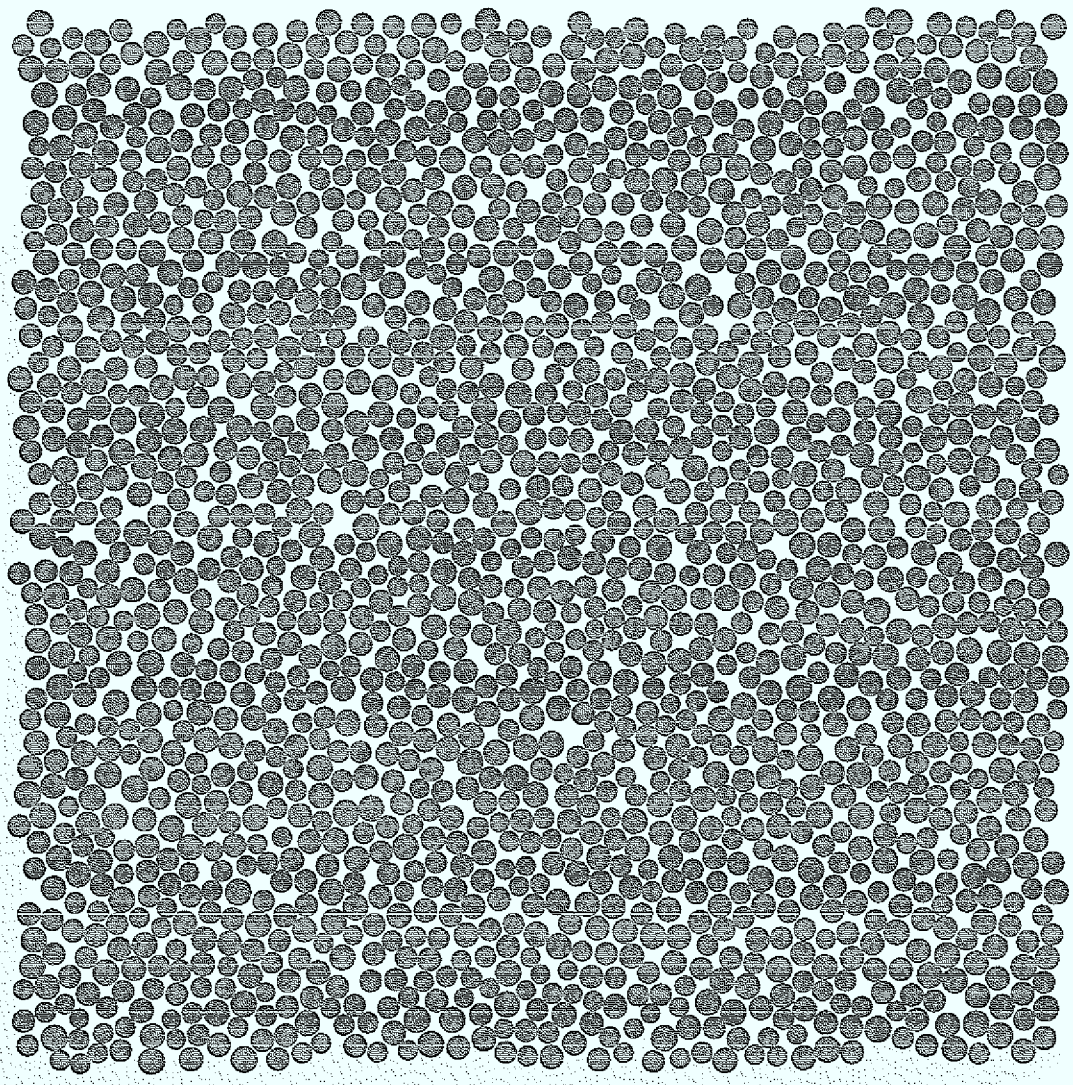


Abb. 6.1: Momentaufnahme eines polydispersen, elastischen Systems ($\delta r_u = 0.15$, $\rho^*_{corr} = 0.845$, $N = 1782$, $L45$) im flüssigen Bereich (vgl. Abb. 5.2).

(siehe Ende von Abschnitt 5.2). Die Ergebnisse im Zustandsdiagramm für unterschiedliche Radienverteilungen und Polydispersitäten werden in den nächsten Abschnitten präsentiert.

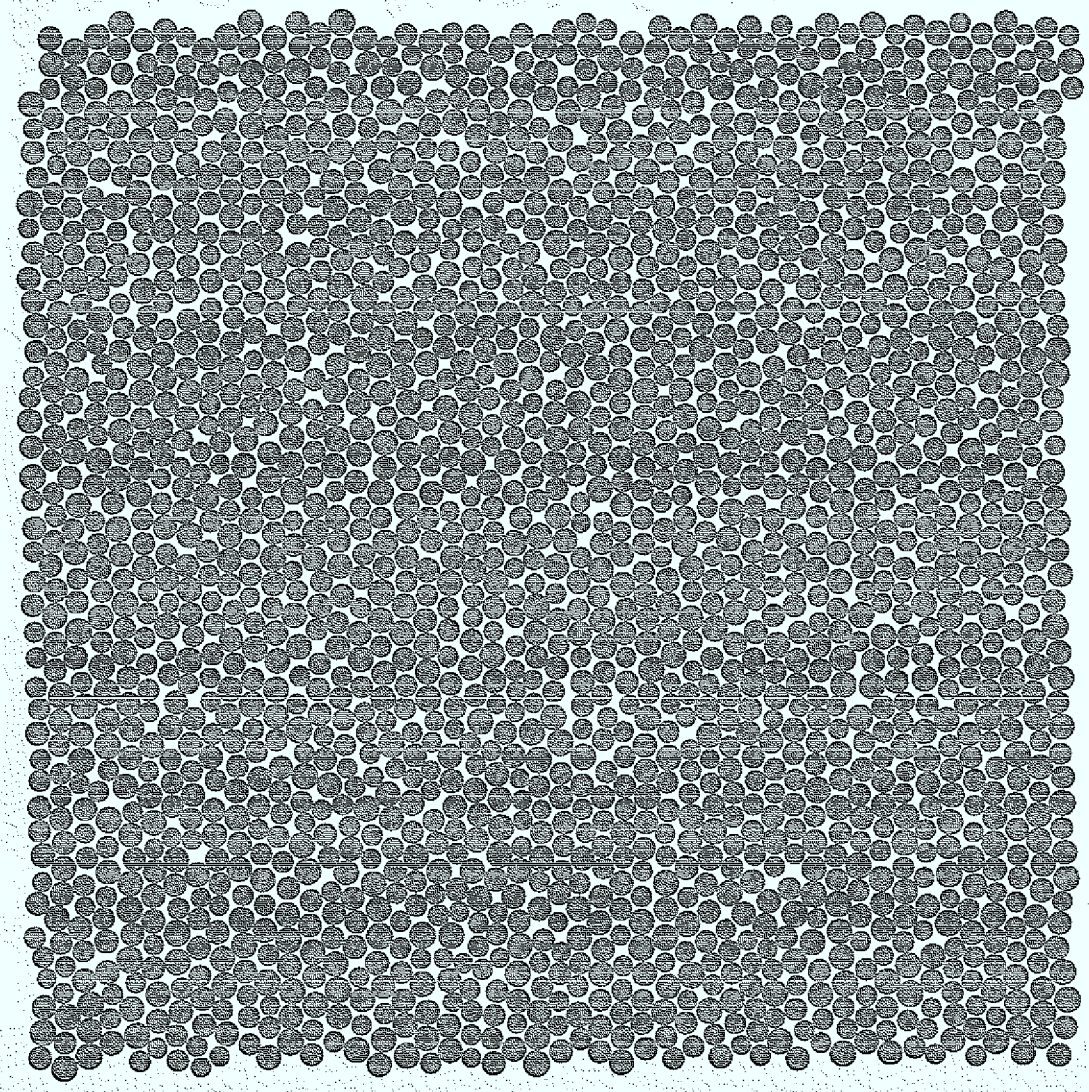


Abb. 6.2: Momentaufnahme eines polydispersen, elastischen Systems ($\delta r_u = 0.15$, $\rho^*_{corr} = 0.937$, $N = 1782$, $L45$) im festen Bereich (vgl. Abb. 5.3).

6.2.2 Binäre Verteilung

Für die binäre Verteilung $p_b(R)$ (Gl. 3.31), im folgenden auch Bidispersität genannt, wurde der Einfluß der Systemgröße auf das Zustandsdiagramm untersucht und dann für ein mittelgroßes System $L45$ das Zustandsdiagramm für δr_b von 0% bis 30% analysiert.

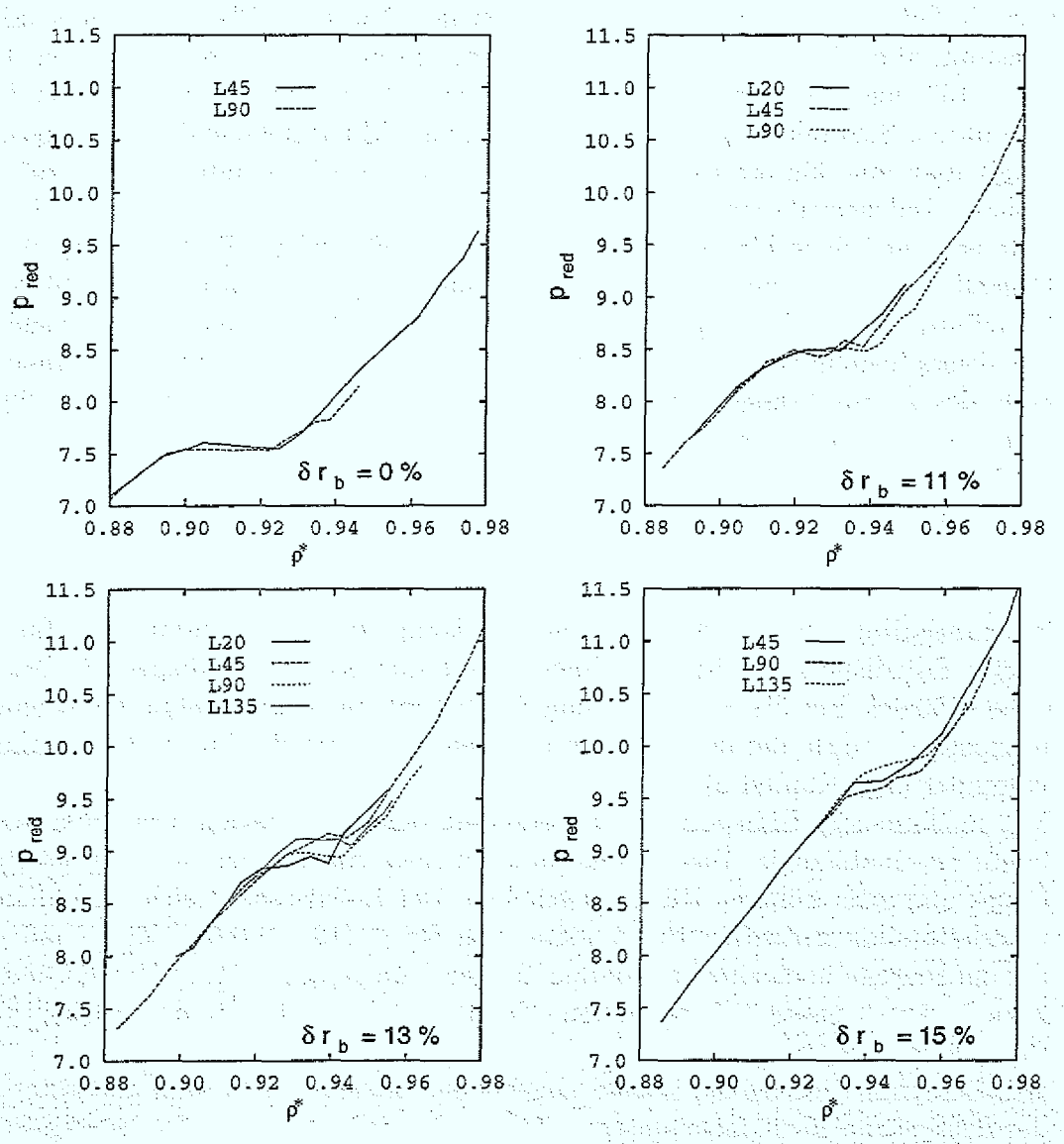


Abb. 6.3: Systemgrößenabhängigkeit des Zustandsdiagramms in zwei Dimensionen für unterschiedliche binäre Polydispersität: $\delta r_b = 0\%$, 11%, 13% und 15% (Cray-Daten).

Systemgröße: Wie für das monodisperse System in Abschnitt 5.3 wurde im bidispersen Fall für ausgesuchte Systemgrößen ($L20$, $L45$, $L90$ und $L135$) und

typische Bidispersitäten $\delta r_b = 0\%, 11\%, 13\%$ und 15% um die kritische Bidispersität δr_b^c (s.u.) ein Zustandsdiagramm (p_{red}, ρ^*) aufgenommen. Diese Zustandsdiagramme sind in Abb. 6.3 wiedergegeben. Der flüssige Ast ist überall unabhängig von der Systemgröße. Der feste Ast senkt sich mit zunehmender Systemgröße ab, verändert sich für $\delta r_b \geq 13\%$ und für Systeme größer als $L45$ nicht mehr. Für das Plateau bemerkt man ein komplexeres Verhalten. Bei $\delta r_b = 0\%$ ist fast kein Einfluß zu erkennen, bei $\delta r_b = 11\%$ ist der Druck des Plateaus immer noch konstant, aber für $\delta r_b = 13\% - 15\%$ hat man ein nichtmonotones Verhalten. Bei $\delta r_b = 13\%$ und $L135$ ist der Plateaudruck eine obere Schranke und der bei $L90$ eine untere Schranke bzgl. der anderen Systeme. Mit zunehmender Systemgröße erhält man eine klarere Plateauform, da sich die Statistik aufgrund der zunehmenden Teilchenzahl verbessert.
Man erkennt keinen klaren Einfluß der Systemgröße auf das Zustandsdiagramm. Deshalb wurde für die weiteren Untersuchungen in diesem Kapitel zur binären Verteilung und auch zur gleichförmigen Verteilung das System $L45$ verwendet. Für dieses System zeigt sich ein gutes Verhältnis zwischen Qualität und Ausprägung des Zustandsdiagramms und der benötigten Rechenzeit. Aufgrund obiger Daten werden im Vergleich mit den folgenden Resultaten im System $L45$ für größere Systeme keine qualitativen Unterschiede und nur kleine quantitative Abweichungen im Zustandsdiagramm erwartet.

Zustandsdiagramm: Abb. 6.4 zeigt das komplette Zustandsdiagramm für die binäre Polydispersität. Eingezeichnet sind Linien gleicher Bidispersität $\delta r_b = 0.0\% - 30.0\%$. Für $\delta r_b = 0\%$ hat man den bekannten Alder-Übergang mit einem Koexistenzbereich, der den flüssigen und den festen Ast des Zustandsdiagramms verbindet (vgl. Kapitel 5).
Mit zunehmender Bidispersität δr_b verändert sich die Situation. Der flüssige Ast bleibt δr_b-unabhängig. Das Plateau und der feste Ast werden zu einem höheren Druck und einer höheren Dichte angehoben. Der Koexistenzbereich wird kleiner. Oberhalb einer kritischen Bidispersität von $\delta r_b^c = (13.5 \pm 0.5)\%$ kann man weder ein Plateau noch eine horizontale Tangente im $(p_{red,corr}, \rho^*_{corr})$-Verlauf finden. Eine leichte Unstetigkeit der ersten Ableitung (Knick) ist für $\delta r_b = 16\%$, 18% und 20% zu erkennen.
Des feste Ast wird bis $\delta r_b = 25\%$ angehoben. Bei $\delta r_b = 25\%$ sind der feste und der flüssige Ast nicht mehr unterscheidbar. Der feste Ast setzt das Zustandsdiagramm stetig und ohne Knick fort.
Für $\delta r_b = 30\%$ und eine Dichte $\rho^*_{corr} > 0.900$ erkennt man eine Anomalie. Gegenüber $\delta r_b = 25\%$ nimmt dort der Druck im Gegensatz zu dem bisherigen Verlauf im bidispersen System ab. Der Algorithmus ist auf eine maximale Bidispersität von $\delta r_b^{max} = 34.31\%$ beschränkt (siehe Abschnitt 6.2.1), so daß dieser Trend für größere δr_b nicht weiter untersucht wurde.
Das Zustandsdiagramm des polydispersen Systems beschreibt eine ähnliche Si-

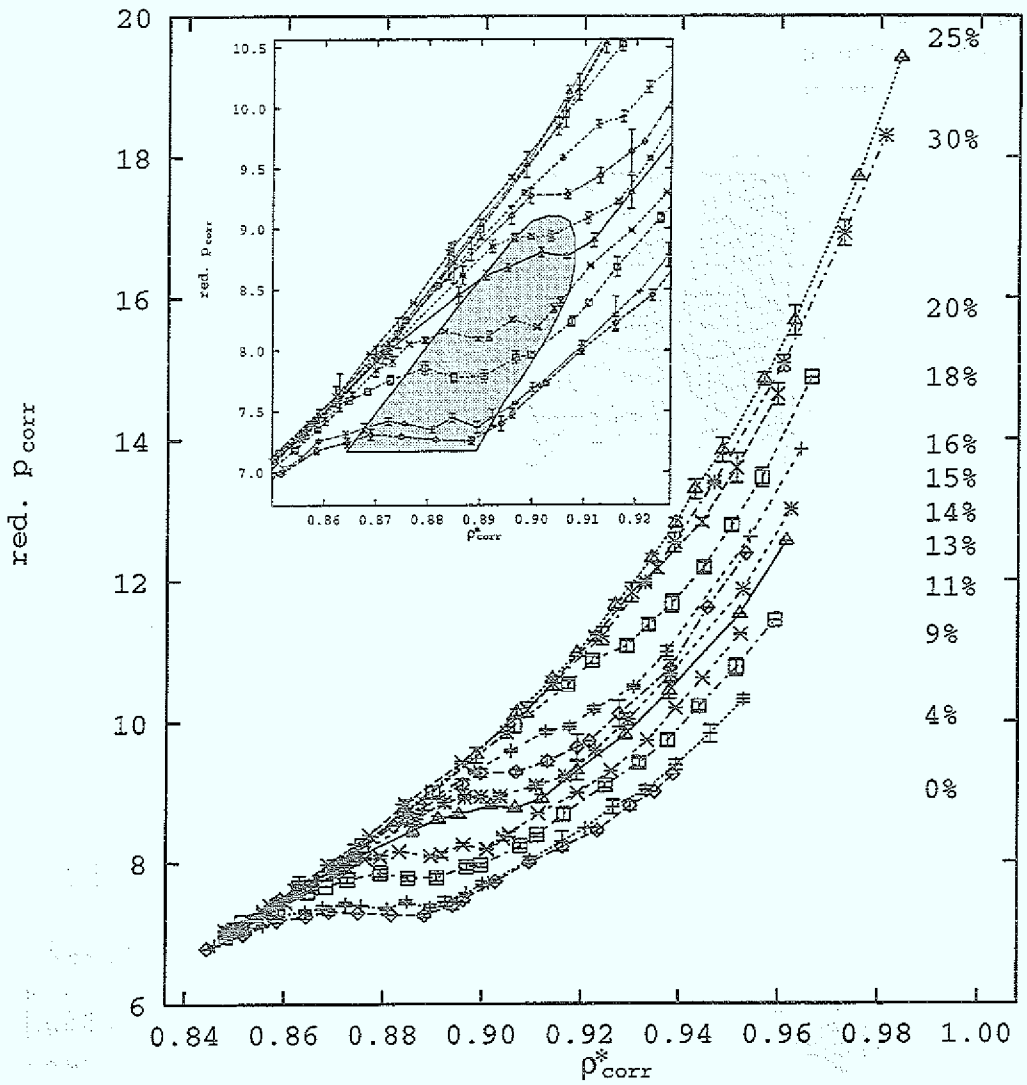


Abb. 6.4: Vollständiges Zustandsdiagramm ($p_{red,corr}, \rho^*$) im binärem System (2D, $L45$) mit $\delta r_b = 0\% - 30\%$. Ein Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert von 8 unabhäbgigen Simulationsläufen (Paragon). Der eingesetzte Rahmen zeigt eine Vergrößerung des Koexistenzbereichs (grau unterlegt).

tuation wie in einem van der Waals-Gas. Dort zeigen die Isothermen das gleiche Verhalten wie die Linien gleicher Bidispersität δr_b hier. Eine Analogie der Temperatur T zur Bidispersität δr_b liegt nahe (vergleiche Abschnitt 6.2.5).

Die qualitative Abhängigkeit des Druckes von der Bidispersität zeigt Abb. 6.5. Hier unterscheidet man drei Bereiche, die in der eingesetzen Figur mit Graustufen unterschieden werden.

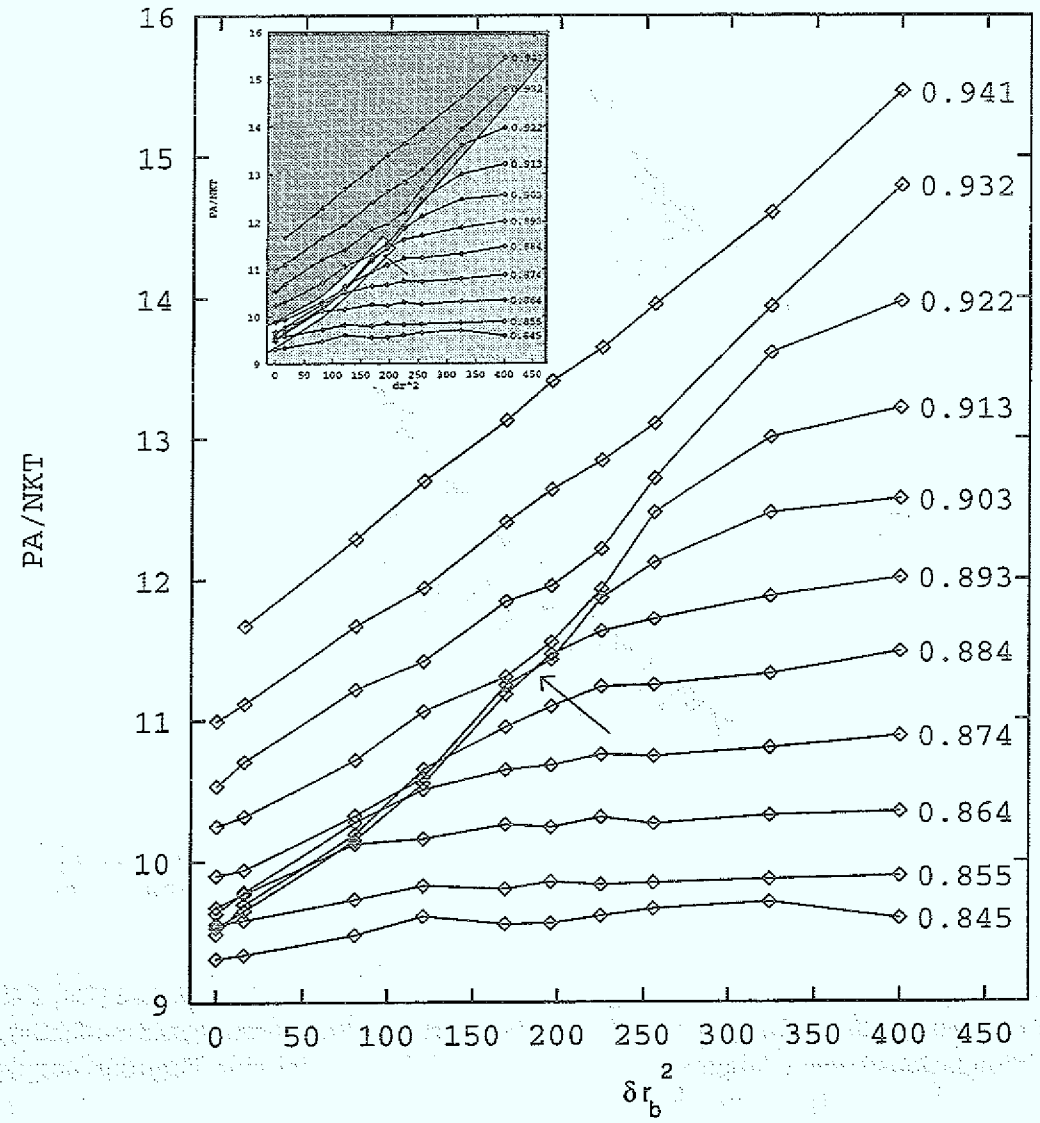


Abb. 6.5: Gezeigt wird der Druck als Funktion des Quadrates des Polydispersitätsparameters δr_b in einem binären System für verschiedene Dichten $\rho^*_{corr} = 0.845, \ldots, 0.941$. Man unterscheidet drei Bereiche, die in der eingesetzten Figur durch verschiedene Graustufen unterschieden werden: 1) Plateaubereich (auf der Winkelhalbierenden); dort fallen die Linien gleicher Dichte übereinander. $\delta r_b^c = (13.5 \pm 0.5)\%$ charakterisiert das Ende dieses Bereichs (siehe Pfeil). 2) flüssiger Bereich des Systems (unten rechts); es zeigt sich nahezu keine Abhängigkeit des Druckes von $(\delta r_b)^2$. 3) fester Bereich (oben links); die Druckveränderung ist proportional zu $(\delta r_b)^2$.

1. Der Plateaubereich findet sich auf der ersten Hälfte der Winkelhalbierenden wieder. Dort fallen die Linien gleichen Druckes zusammen. Das Ende dieses Bereiches (siehe Pfeil) charakterisiert die kritische Bidispersität $\delta_b^c = (13.5 \pm 0.5)\%$ (vgl. Abb. 6.4). Dies entspricht einer Gauß'schen Polydispersität von

$$\delta r_g^c = (6.75 \pm 0.25)\% \quad , \tag{6.2}$$

die viel kleiner ist, als das von Dickinson postulierte $\delta r_g^c = 24\%$ (Seite 74) für Kolloide.

2. Der flüssige Ast findet sich in Abb. 6.5 unten rechts. Die Linien gleicher Dichte verlaufen nahezu horizontal. Der flüssige Ast ist quasi δr_b-unabhängig (vgl. Abb. 6.4).

3. Der feste Ast zeigt eine klare quadratische δr_b-Abhängigkeit des Druckes. Diese Proportionalität steht im Einklang mit der Zell-Theorie von Teilchensystemen [116] und existiert auch in kolloidalen Systemen [88].

6.2.3 Gleichförmige Verteilung

Die gleichförmige Verteilung wurde im Parameterbereich $\delta r_u = 0\% - 15\%$ untersucht. Es wurde ein vollständiges Zustandsdiagramm für die Systemgröße $L45$ aufgenommen. Dabei wurde Betonung auf den Plateaubereich gelegt und die Dichte in einem kleineren Bereich als bei der Bidispersität variiert ($\rho^*_{corr} = 0.845, \ldots, 0.922$).
Abb. 6.6 zeigt das Zustandsdiagramm mit den Linien gleicher Polydispersität. Auch hier verursacht δr_u eine Anhebung des festen Astes und des Plateaus hin zu einem höheren Druck und einer höheren Dichte (vgl. 6.4). Die Koexistenzzone (Plateau) verschwindet bei einer kritischen Polydispersität von $\delta r_u^c = (11.0 \pm 0.5)\%$ (siehe auch Abb. 6.7).
Dies entspricht einer allgemeinen Gauß'schen Polydispersität von

$$\delta r_g^c = (6.4 \pm 0.3)\% \quad . \tag{6.3}$$

Binäre und gleichförmige Verteilung besitzen die gleiche kritische Polydispersität (vgl. Gl. 6.2). Für $\delta r_u > \delta r_u^c$ beschreiben die Linien gleicher Polydispersität im Zustandsdiagramm eine S-Kurve, vergleichbar mit dem Knick bei der binären Verteilung. Für die höchste Polydispersität $\delta r_u = 15\%$ sind der feste und der flüssige Ast nicht mehr unterscheidbar .
Eine quantitative Analyse des Einflusses der Polydispersität δr_u auf den Druck findet sich in Abb. 6.7. Im Vergleich mit der Bidispersität erkennt man einen leichten Einfluß von δr_u auf den flüssigen Ast. Für den Plateaubereich fallen die Linien gleicher Dichte wieder aufeinander und zeigen das kritische δr_u^c an. Im

Bereich der festen Phase sind noch mehr Datenpunkte für einen höheren Druckbereich erforderlich, um, wie bei der binären Verteilung, $p \propto (\delta r)^2$ zu bestätigen.

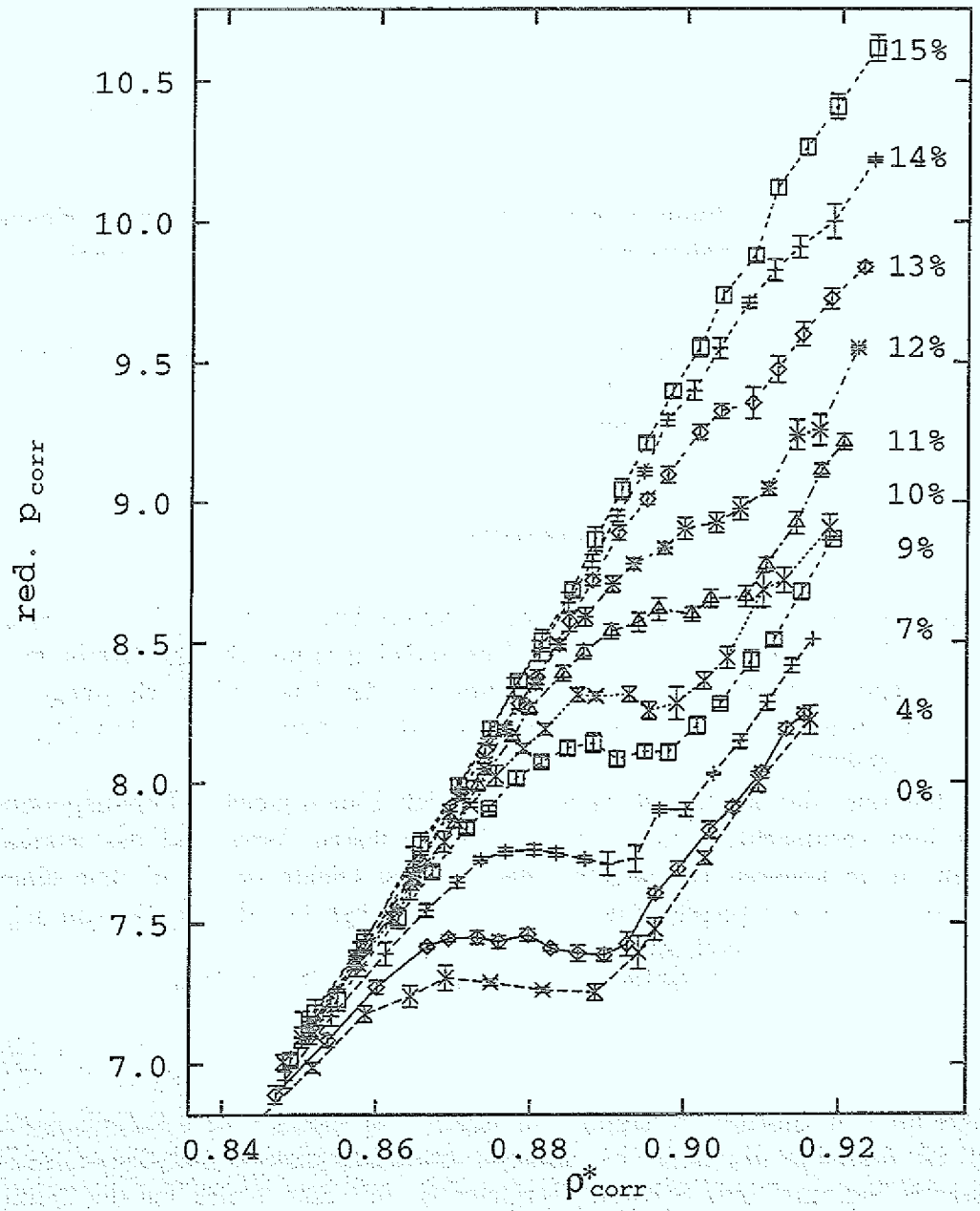


Abb. 6.6: Vollständiges Zustandsdiagramm $(p_{red,corr}, \rho^*)$ für die gleichförmigen Radienverteilungen mit $\delta r_u = 0\% - 15\%$ (2D, $L45$). Ein Datenpunkt repräsentiert den Mittelwert von 8 unabhängigen Simulationsläufen (Paragon).

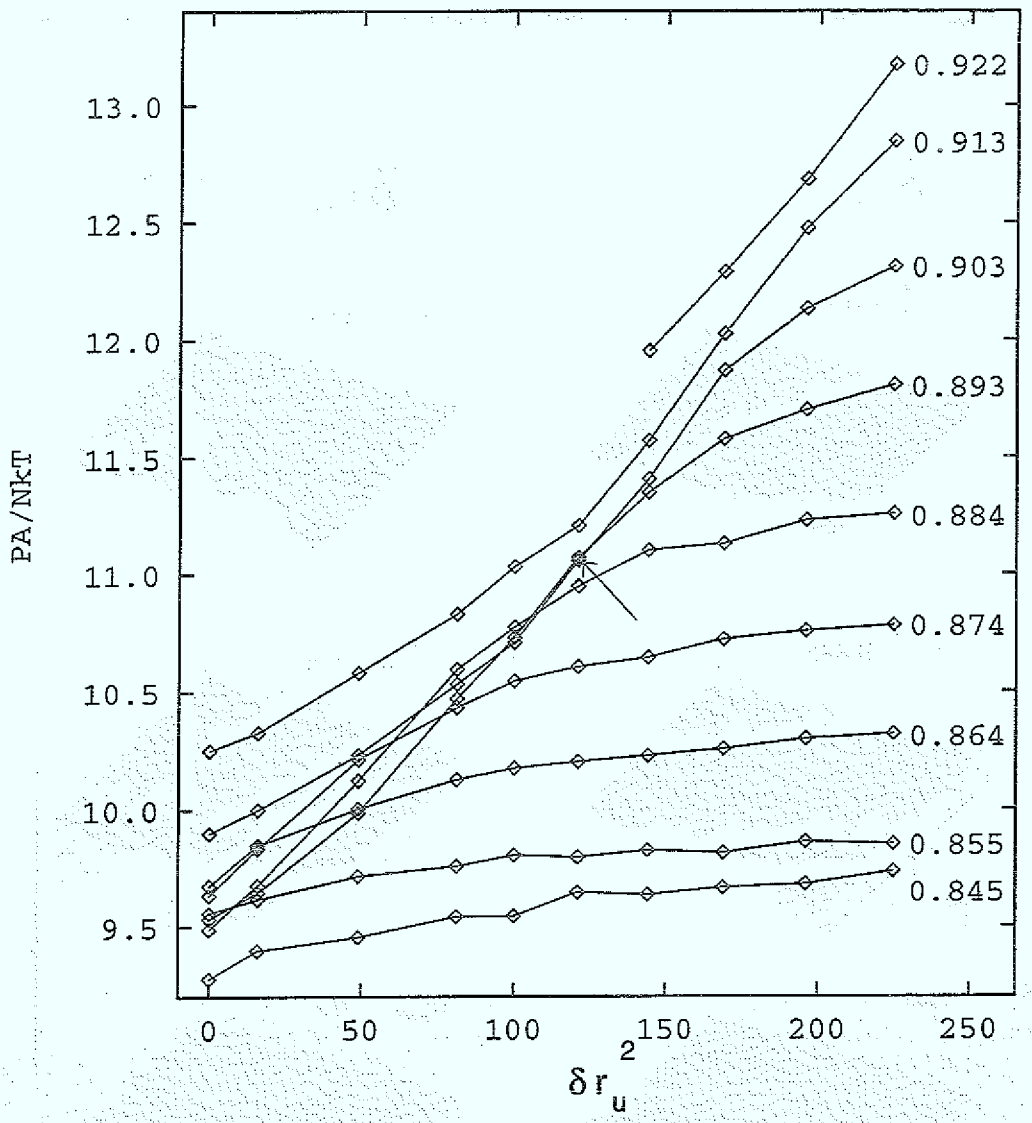


Abb. 6.7: Druck als Funktion des Quadrates des Polydispersitätsparameters δr_b in einem polydispersen System für verschiedene Dichten $\rho^*_{corr} = 0.845, \ldots, 0.922$.

6.2.4 Die Phasen in elastischen Systemen

Unabhängig von der Form der zwei verwendeten Radienverteilungen bestimmt nur deren relative Standardabweichung δr_g das Zustandsdiagramm. Sein kritischer Wert δr_g^c ist verteilungsunabhängig. Wie im Kapitel 5 soll nun die feste und die flüssige Phase charakterisiert werden. Dazu wird hier die Fourieranalyse aus Abschnitt 3.6 benutzt. Ein Ring im Fourierraum charakterisiert die ungeordnete

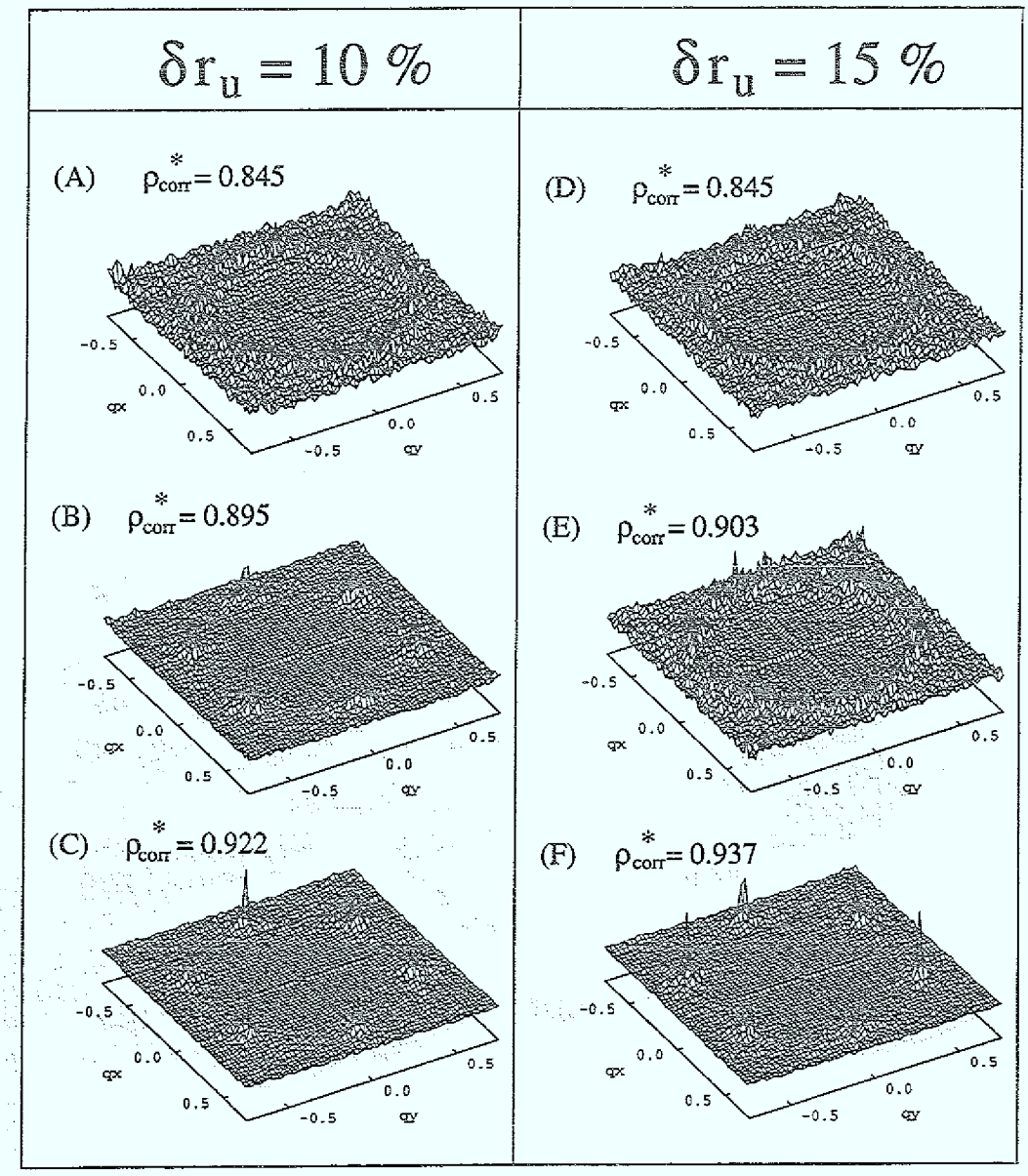


Abb. 6.8: Fourieranalyse im polydispersen System unterhalb und oberhalb der kritischen Polydispersität $\delta r_c = 11.0\%$. Die Amplitude für $\vec{q} = \vec{0}$ ist ausgeblendet.

Phase, Bragg-Peaks finden sich in geordneten Strukturen.
Abb. 6.8 zeigt für die gleichförmige Verteilung die Fourier-Transformierte $\mathcal{F}(\vec{q})$ für $\delta r_u = 10\%$ und 15% ($\delta r_u^c = 11.0\%$). Die Amplitude für $\vec{q} = \vec{0}$ wird ausgeblendet. Die ausgesuchten Dichten werden im folgenden mit den Markierungen A - F benannt.
Für $\delta r_u = 10\%$ liegt das Alderplateau zwischen $\rho^*_{corr} = 0.870$ und 0.901 im Zustandsdiagramm. Die Dichte $\rho^* = 0.845$ (A) liegt im flüssigen Bereich. Die dazugehörige Fouriertransformierte besitzt Ringstruktur. Die Dichten $\rho^*_{corr} = 0.895$ (B) und $\rho^*_{corr} = 0.922$ (C) zeigen klar ausgeprägte Signale im Fourierraum. Beispiel B hat bei den Peaks jeweils eine ausgeprägtere Basis, die eine leichte Ringstruktur besitzt. Im Zustandsdiagramm liegt Beispiel B am Ende des Plateaus und Beispiel C im Bereich des festen Astes. Somit sind die Charakteristika im Fourierraum im Einklang mit dem Zustandsdiagramm und der damit verbundenen Annahme eines festen und eines flüssigen Astes mit einem Koexistenzbereich. Für $\delta r_u = 15\%$ existiert kein Plateau und es kann keine Unterscheidung zwischen flüssigem und festem Ast vorgenommen werden. Die Fourieranalyse zeigt trotzdem unterschiedliche Phasen für diese Polydispersität. Für $\rho^*_{corr} = 0.845$ (D) und $\rho^*_{corr} = 0.903$ (E) hat man aufgrund der Ringstruktur eine flüssige Phase. Im Beispiel F bei $\rho^*_{corr} = 0.937$ findet man sehr deutlich die 6-zählige Peakstruktur für die feste Phase. Eine Momentaufnahme für die Beispiele D und F findet sich in den Abb. 6.1 und 6.2. Der Übergang zwischen flüssiger und fester Phase liegt somit für $\delta r_u = 5\%$ zwischen $\rho^*_{corr} = 0.903$ und $\rho^*_{corr} = 0.937$. Polydispersität zerstört das Alder-Plateau, aber oberhalb δr_u^c existiert nach wie vor ein Unordnungs-/Ordnungsübergang im Zustandsdiagramm.
Eine quantitative Analyse der Fouriertransformierten $\mathcal{F}$ ist nach Abschnitt 3.6 möglich. Durch erneute Fourieranalyse kann man die 6-Zähligkeit von $\mathcal{F}$ mit dem Fourierkoeffizienten C_6 charakterisieren. Eine ausführliche Analyse von C_6 für das System mit den gleichverteilten Radien ergibt für alle δr_u das gleiche qualitative Verhalten. Abb. 6.9 zeigt dies exemplarisch für $\delta r_u = 4\%$, 10% und 14%. Sowohl oberhalb als auch unterhalb der kritischen Polydispersität $\delta r_u^c = 11\%$ bildet sich die 6-zählige Struktur in $\mathcal{F}$ quantitativ gleich aus, allerdings ist der funktionale Zusammenhang von C_6 und ρ^*_{corr} wie auch das Plateau im Zustandsdiagramm zu höheren Dichten hin verschoben.

Die Fouriertransformierte $\mathcal{F}$ zeigt bzgl. der kritischen Polydispersität keine strukturelle Veränderung für Systeme mit gleichförmiger Radienverteilung. Oberhalb von δr_u^c existieren zwei klar unterscheidbare Phasen ohne einen Koexistenzbereich im Zustandsdiagramm.

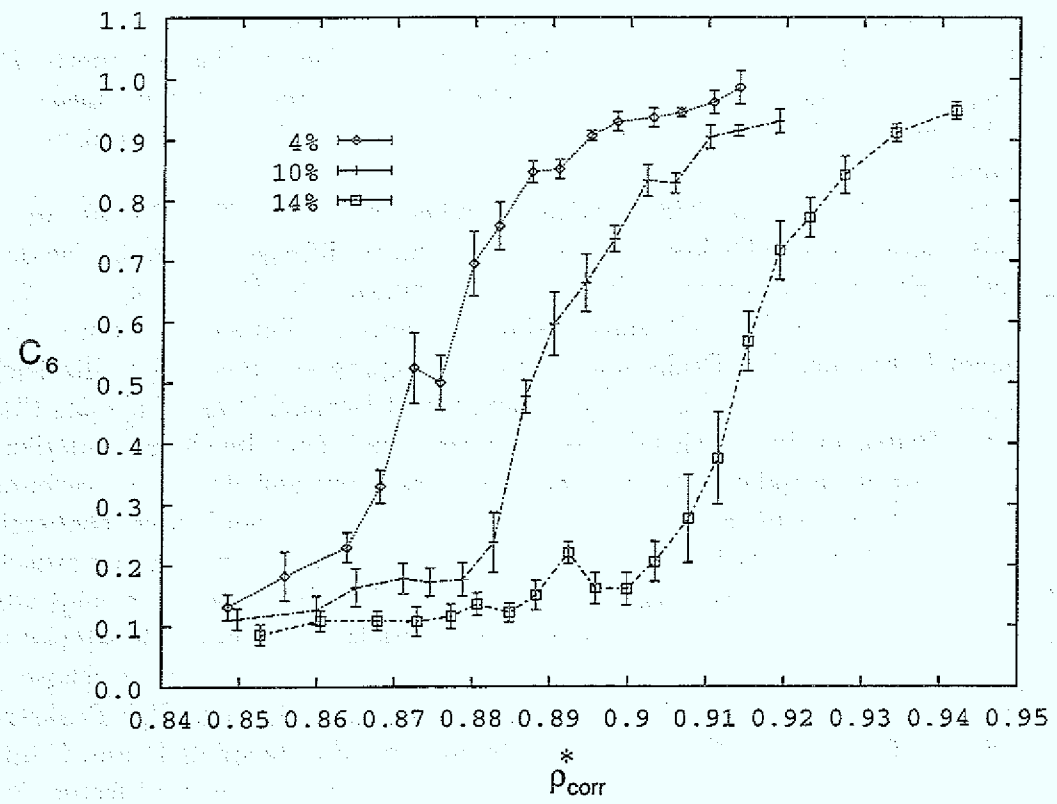


Abb. 6.9: Der Fourierkoeffizient C_6 der Fouriertransformierten $\mathcal{F}$ im polydispersen System als Funktion der Dichte ρ^*_{corr} (vgl. Abb. 3.3).

6.2.5 Die Energieantwortfunktion χ

In Analogie zum van der Waals-Gas mit seiner latenten Wärme und der damit verbundenen Unstetigkeit in der spezifischen Wärme wurde hier die Antwortfunktion $\chi = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\,\delta r}\right)_{T,V}$ untersucht (siehe Gl. 3.42). Sie kann in Störungsrechnung erster Ordnung in δr durch Fluktuationen gemessen werden (Gl. 3.61).
Für Systeme mit gleichförmiger Radienverteilung wurde χ bestimmt. Als Funktion von der Dichte ρ^* ergibt sich für χ tendenziell ein ansteigender Verlauf. Die Daten sind stark verrauscht. Abb. 6.10 zeigt am Beispiel von drei ausgesuchten δr_u diese Abhängigkeit. Für die anderen δr_u findet sich der gleiche qualitative Verlauf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese hier weggelassen. Man erkennt kein kritisches oder divergentes Verhalten in χ, wie es in Analogie zur spezifischen Wärme zu erwarten wäre. Eine bessere Statistik in χ ist wünschenswert und kann über eine deutlich längere Meßzeit oder größere Systeme erreicht werden. Eine Erweiterung der Störungsrechnung aus Abschnitt 3.10 zu höheren Ordnungen kann ebenfalls eine qualitative Änderung bringen.

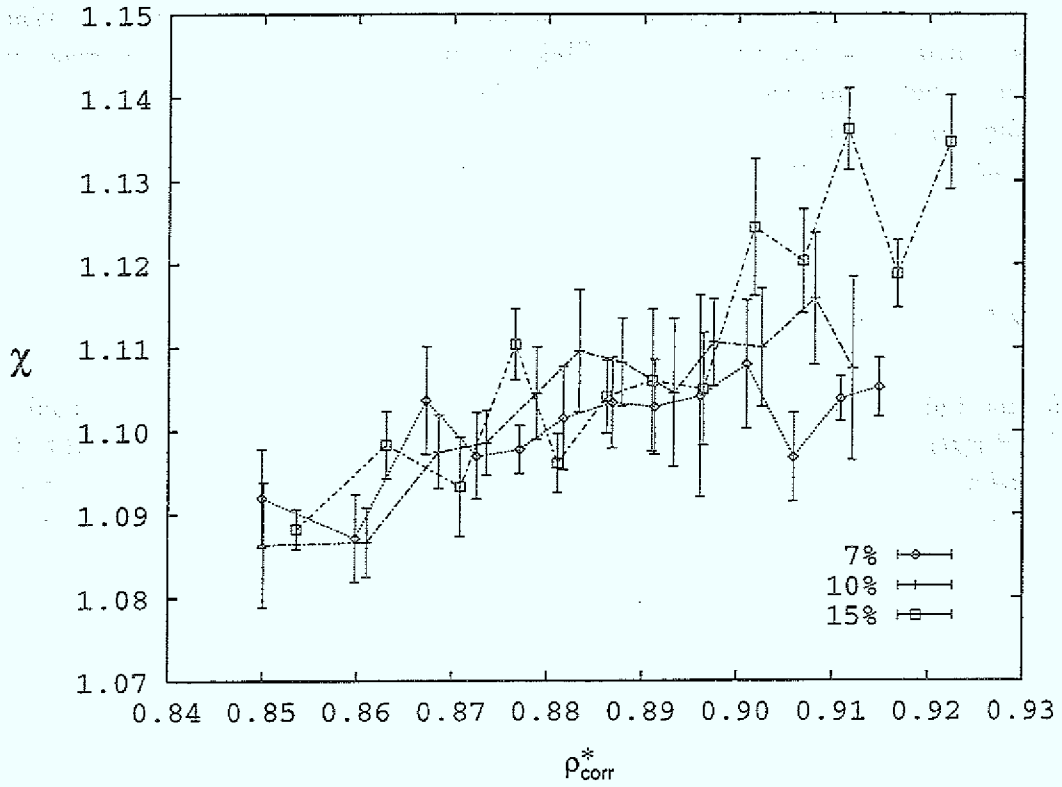


Abb. 6.10: Dargestellt wird die Energieantwort auf die Polydispersität $\chi = \frac{dE}{d\delta r}$ für $\delta r = 7\%, 10\%, 15\%$, $L45$. Jeder Datenpunkt ist ein Mittelwert aus 8 unabhängigen Simulationen. Trotz der starken Streuung der Daten erkennt man einen monotonen Anstieg mit ρ^* und keine Singularität, die für kontinuierliche Phasenübergänge charakteristisch ist.

6.2.6 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Es wurde der Einfluß der Polydispersität auf das Zustandsdiagramm für elastische Teilchen untersucht. Dabei wurden eine binäre und eine rechteckige Verteilung angewandt. Der von monodispersen Systemen bekannte Koexistenzbereich verändert sich mit δr analog zu den Isothermen eines van der Waals-Gases. Es existiert eine verteilungsunabhängige kritische Polydispersität, die sich gemittelt aus den beiden unterschiedlichen Verteilungen durch die relative Standardabeichung der Radienverteilung von

$$\delta r_g^c = (6.6 \pm 0.3)\% \tag{6.4}$$

ausdrücken läßt. Eine Phasenbeschreibung ist durch die Fouriertransformierte $\mathcal{F}$ möglich. Im Gegensatz zum van der Waals-Gas existiert oberhalb der kritischen Polydispersität δr_g^c nach wie vor ein Unordnungs-/Ordnungsübergang. Dieser ist im Fourierraum nicht von dem Übergang für Polydispersitäten unterhalb δr_g^c zu

unterscheiden. χ als analoge Größe zur spezifischen Wärme im van der Waals-Gas wurde über ein abgeleitetes Fluktuations-Dissipations-Theorem gemessen. Es zeigt sich keine Analogie zur latenten Wärme bei realen Gasen. χ ist eine nur einfach monotone Funktion von δr.
Der nächste Abschnitt untersucht die Auswirkungen der Polydispersität von der theoretischen Seite und kann alle Beobachtungen der Simulationen erklären.

6.2.7 Theorie zum Zustandsdiagramm

In der Theorie liefert eine Cluster-Entwicklung eine ausgezeichnete Beschreibung des flüssigen Astes im Zustandsdiagramm [118]. Dabei ergibt sich die in Abb. 6.11 skizzierte Situation im Zustandsdiagramm für identische Teilchen (monodispers). Im folgenden wird ein zweidimensionales System mit harten sphärischen Teilchen betrachtet.

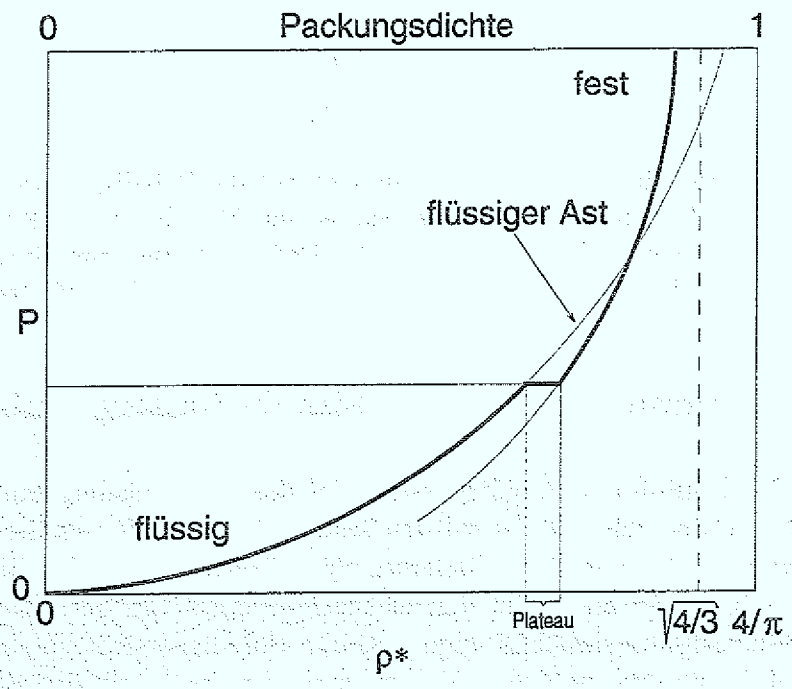


Abb. 6.11: Theoretisches Zustandsdiagramm (I); monodisperser Fall, $\delta r = 0$: Man erkennt zwei Äste (flüssig/fest), die durch ein Plateau, dem Koexistenzbereich, verbunden sind. Die Fortsetzung des flüssigen Astes divergiert bei einer Dichte $\rho^* = 4/\pi$. Der feste Ast divergiert hingegen bei einer Dichte $\rho^* = \sqrt{4/3}$ (dichteste Kugelpackung in zwei Dimensionen).

Die Cluster-Entwicklung des flüssigen Astes ist so angelegt, daß sie bei einer Packungsdichte identisch 1 divergiert ($\rho^* = 4/\pi$) [119]. Für ein System sphäri-

scher Teilchen ist dies nur eine mathematische Dichte. Sie kann in realen Systemen mit Sphären nicht erreicht werden. Diese haben eine maximale Packungsdichte bei $\rho^* = \sqrt{4/3}$. Bei dieser Dichte divergiert der feste Ast im Zustandsdiagramm (siehe Abb. 6.11). Das Plateau verbindet die beiden Äste. Sein Druck und damit seine Position wird durch die freie Energie bestimmt.
Im folgenden wird der Einfluß der Polydispersität auf den Pol des festen Astes im Zustandsdiagramm betrachtet. Der flüssige Ast wird nicht durch die Polydispersität verändert. Aus Kapitel 3 ist bekannt, daß das ρ^* der dichtesten periodische Packung mit zunehmender Polydispersität abnimmt (siehe Abb. 3.6). Dieses Verhalten wird auch für das equilibrierte polydisperse System angenommen. Polydispersität verschiebt das ρ^* der dichtesten Packung und dabei auch den Pol des festen Astes zu kleineren Dichten hin (siehe Abb. 6.12). Der feste Ast folgt dem Pol und wird dadurch angehoben. Aus den Simulationen ist bekannt, daß Polydispersität den Druck des Plateaus erhöht. Dadurch wird das Plateau ebenfalls angehoben und dessen Länge durch beide Effekte verkleinert.

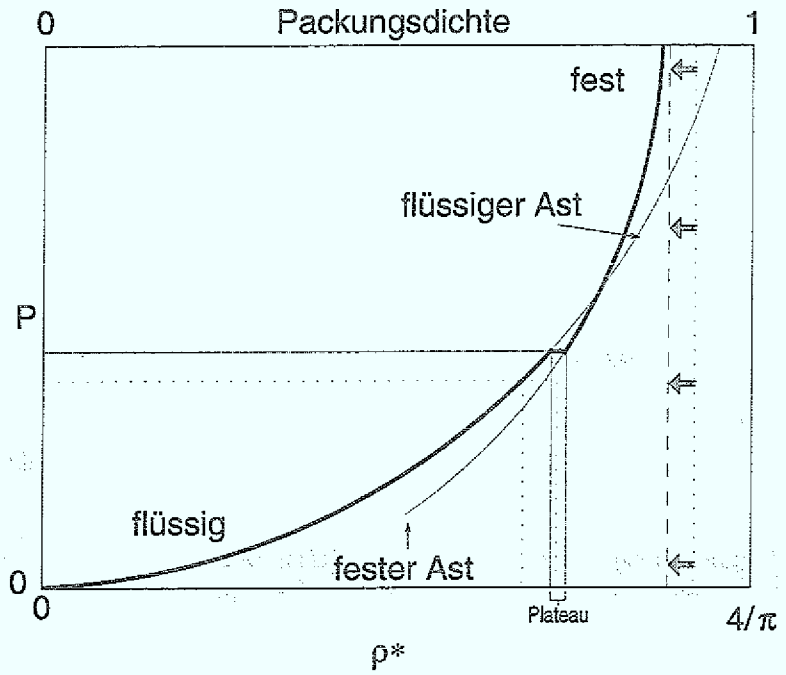


Abb. 6.12: Theoretisches Zustandsdiagramm (II); $0 < \delta r < \delta r^c$: Der Pol des festen Astes wird durch ein wachsendes δr verschoben. Der feste Ast folgt. Weiterhin wird der Druck im Plateau durch δr angehoben. Daraus resultiert ein doppelt verkleinerter Koexistenzbereich.

Verschiebt sich der Pol des festen Astes weiter mit wachsendem δr, wird ein Punkt erreicht, bei dem das Plateau nicht mehr existiert (siehe Abb. 6.13). Die kritische Polydispersität ist erreicht. Das Zustandsdiagramm hat noch eine Unstetigkeit in

der ersten Ableitung (vgl. Abb. 6.4 und 6.6).
Mit dieser Modellvorstellung wird im Einklang mit den Simulationen der Einfluß der Polydispersität über den Pol des festen Astes auf das Zustandsdiagramm erklärt.
Abb. 6.4 zeigt für $\delta r_b = 30\%$ eine Anomalie im Zustandsdiagramm, nämlich einen gegenüber $\delta r_b = 25\%$ abgesunkenen Druck für hohe Dichten. Dies erklärt sich zwanglos aus Abb. 3.6. Dort nimmt die Packungsdichte für eine Polydispersität im Bereich von 30% langsam wieder zu. In der obigen Modellvorstellung entspricht das einer Polverschiebung des festen Astes und somit einer Absenkung des festen Astes, wie in der Simulation beobachtet.
Diese Tatsache stärkt die beschriebene Modellvorstellung. Allerdings kann nur eine Studie der freien Energie für solche Systeme diese Theorie bestätigen.

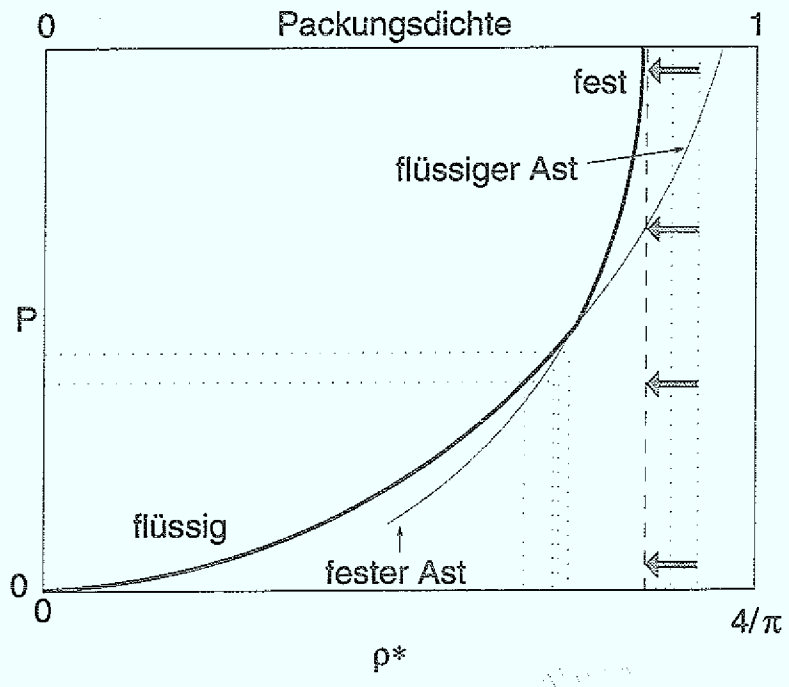


Abb. 6.13: Theoretisches Zustandsdiagramm (III); $\delta r = \delta r^c$: Ein weiteres Verschieben des festen Pols bewirkt letztendlich ein Verschwinden des Plateaus.

6.3 Polydispersität in drei Dimensionen

In drei Dimensionen wird der Alderübergang und der Einfluß von der Polydispersität untersucht. Beim Wechsel von zwei zu drei Dimensionen ergab sich eine erhebliche Steigerung des Rechenaufwandes. Dieser wird im nächsten Abschnitt behandelt. Daher war es nicht möglich, eine auch nur annähernd so gute Studie an diesen Systemen vorzunehmen wie in den vorangegangenen Abschnitten. Abschnitt 6.3.2 beschreibt die bisher gewonnenen Resultate. Das qualitative Verhalten ändert sich in drei Dimensionen nicht, der feste Ast und das Plateau sind δr-abhängig.

6.3.1 Simulationen

Dreidimensionale Simulationen erfordern neben einer Anpassung des Algorithmus (siehe Kapitel 2, Seite 17) eine enorme Erhöhung der Rechenzeit:

1. Die Teilchen haben gegenüber zwei Dimensionen eine höhere Anzahl nächster Nachbarn (bei monodispersen Systemen 12 statt 6 im dicht gepackten Zustand). Das bedeutet ungefähr doppelt soviele Kraftberechnungen für Kugeln wie in zwei Dimensionen.

2. Die Distanzberechnung einer jeden möglichen Kollision erweitert sich um die dritte Ortskoordinate.

3. Um vergleichbare Systemgrößen (Kantenlängen) in drei Dimensionen gegenüber zwei Dimensionen zu erhalten, erreicht man rasch sehr hohe Teilchenzahlen.

Punkt 1 und 2 führen bei dem verwendeten Einzel-Zell-Algorithmus (Seite 17) ungefähr zu einer Halbierung der Rechenleistung im Vergleich 2D/3D (Daten für Cray und Hitachi im Anhang Tab. B.1).
Eine Messung des Zustandsdiagramms für elastische Systeme in drei Dimensionen erfordert eine Systemgröße von $N = 32000$ und je nach gewähltem Druckbereich einen anfänglichen Transienten von bis zu $t = 200s$ (10^6 MD-Schritte), bevor ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Für kleinere Systeme ergab sich eine starke Systemgrößenabhängigkeit des Zustandsdiagramms. Dies bedeutet im Vergleich zu den untersuchten zweidimensionalen Systemen, wo ein gutes Zustandsdiagramm für ein System $L45$ mit $N = 2025$ Teilchen aufgenommen werden konnte, eine Verlängerung der Rechenzeit pro Datenpunkt um einen Faktor 30 bis 60 für ein System von 32000 Teilchen. Diese Rechenleistung für Produktionssimulationen konnte nur über den Vektorcomputer $S3800$ von Hitachi erreicht

werden (siehe Anhang B).

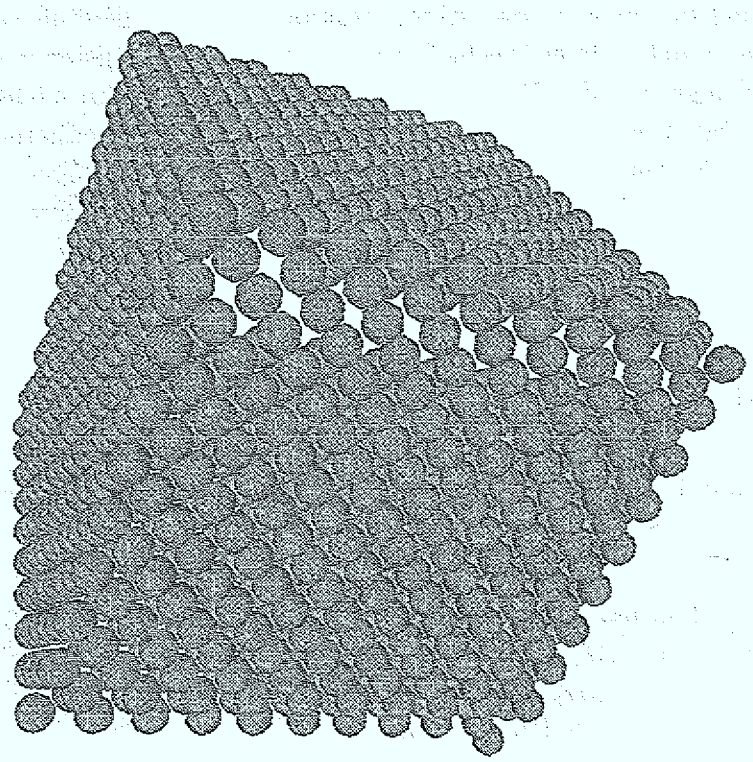


Abb. 6.14: Beispiel einer Anfangskonfiguration der dreidimensionalen Simulation. Die 4000 Teilchen sind auf einem fcc-Gitter angeordnet (10^3 Elementarzellen). Gezeigt werden hier nur jeweils 3 Lagen Teilchen pro sichtbarer Volumenseite, so daß man übersichtlicher in das Volumen schauen kann. Die Scherung des Gesamtvolumens ist nicht sehr stark und durch die perspektivische Darstellung nicht zu erkennen. Aufgrund der helikalen Randbedingungen und der gescherten Anordnung scheinen an einer Kante Teilchen zu fehlen.

Die Anfangskonfiguration der Teilchen wurde als leicht gescherte fcc-Struktur gewählt (Abb. 6.14), um die algorithmisch bedingten helikalen Randbedingungen auszugleichen und homogene Anfangsbedingungen zu gewährleisten (siehe Abb. 2.12). Die Anfangsgeschwindigkeiten der Teilchen wurden von Betrag und Richtung zufällig gewählt und auf die erforderliche kinetische Temperatur $\mathcal{T}$ (Gl. 3.20) skaliert. Beim Integrationstest (siehe Abschnitt 2.3.3) ergibt sich die Genauigkeit des numerischen Verfahrens in Abhängigkeit vom Zeitschritt Δt nach Abb. 2.13. Man erhält keine signifikante Änderung in der Genauigkeit des numerischen Integrationsverfahrens im Vergleich zwischen zwei und drei Dimensionen. So wurden die Modellparameter wie in Abschnitt 6.2.1 gewählt. Allerdings ändert sich in drei Dimensionen der minimale Radius (Gl. 2.15 wird zu Gl. 2.17), so daß ein mittlerer Radius von $R_0 = 0.9377$ nur noch eine maximale binäre Po-

lydispersität von $\delta r_b^{max} = 6.6\%$ erlaubt. Höhere Werte für δr_b können nur mit einer vergrößerten Nachbarschaft (vergleiche mit Abb. 2.11) und damit einem Leistungsverlust des Algorithmus erreicht werden.

6.3.2 Vorläufige Ergebnisse

Aus den vielen durchgeführten Simulationen in drei Dimensionen werden hier nur die aktuellen Daten für das größte simulierte System ($N = 32000$, Kantenlänge $28 \cdot (2R_0)$ im Vergleich zu $45 \cdot (2R_0)$ in zwei Dimensionen für $L45$) präsentiert. Dies ist von der Kantenlänge her immer noch kleiner als die mittlere Systemgröße $L45$ für zwei Dimensionen. Eine Auflösung des Plateaus konnte nicht erreicht werden.

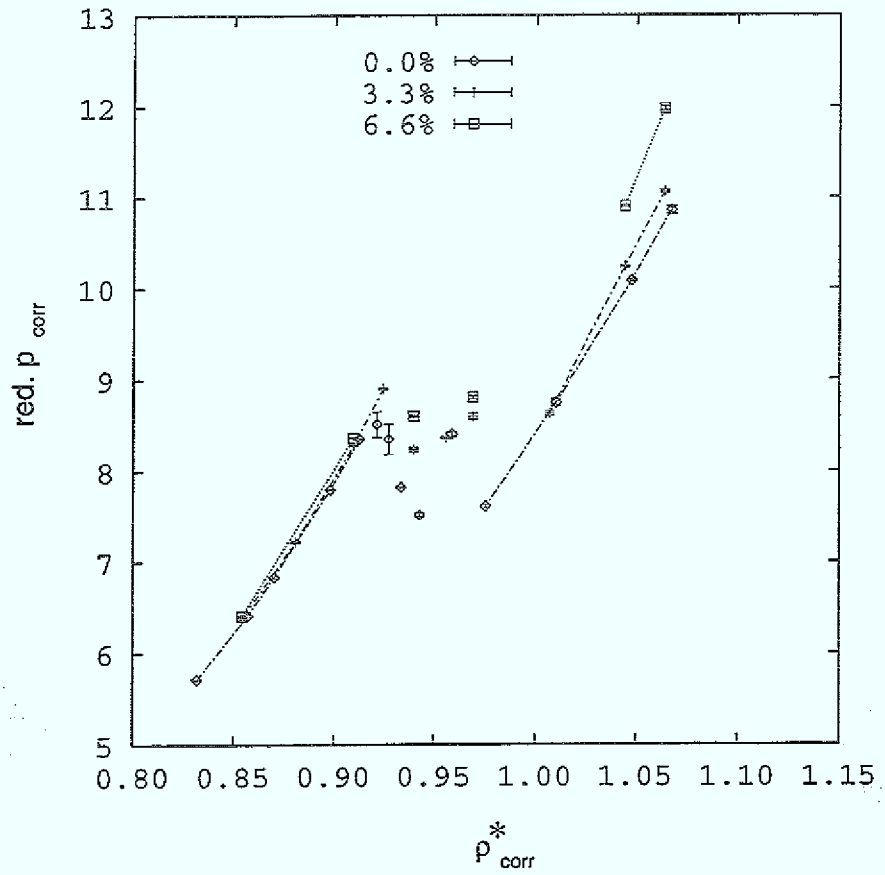


Abb. 6.15: Zustandsdiagramm elastischer Teilchen in drei Dimensionen. Einzelsimulationen für $\delta r_b = 0.0\%$, 3.3% und 6.6%, die Datenpunkte sind aus 2-5 unabhängigen Simulationen gemittelt. Der flüssige und der feste Bereich sind klar zu trennen, der feste Ast hat qualitativ die gleiche δr-Abhängigkeit wie in zwei Dimensionen. Ein Plateau ist ohne bessere Statistik nicht auszumachen.

Abb. 6.15 zeigt das Zustandsdiagramm elastischer Teilchen in drei Dimensionen für drei unterschiedliche binäre Radienverteilungen $\delta r_u = 0.0\%$, 3.3% und 6.6%. Der flüssige Ast ist klar zu erkennen und δr_b-unabhängig. Die Lage des festen Astes verschiebt sich wie in zwei Dimensionen mit wachsender Polydispersität zu einem höheren Druck und einer höheren Dichte hin. Ein Plateau, das durch die Lage der beiden Äste impliziert wird, läßt sich ohne bessere Statistik, die mit den derzeitigen Computern nur schwer für diese elastische Systeme erreicht werden kann, bestimmen.
Die aktuellen Daten in drei Dimensionen bestätigen bisher qualitativ das in zwei Dimensionen erhaltene Bild. Die 3D-Simulationen werden derzeit fortgeführt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Es wurden Simulationsmethoden und Simulationen zu granularen Medien vorgestellt. Zunächst wurde eine anwendungsbezogene Simulation zu nichtsphärischen Teilchen beschrieben. Danach wurde auf einfache sphärische Teilchen eingegangen und ihre möglichen Phasen, nämlich fest und flüssig, im Zustandsdiagramm von Gleichgewichtssystemen studiert. Der Einfluß der Größenverteilung wurde in zwei und drei Dimensionen untersucht. Am Ende der jeweiligen Kapitel findet man die Ergebnisse jeweils ausführlich zusammengefaßt. Es folgt nochmal ein Überblick:

Der Fluß granularer Medien am Beispiel nichtsphärischer Teilchen in einem Trichter wurde studiert. Dabei zeigen sich typische physikalische Phänomene, wie Hysterese sowie lineares und nichtlineares Durchflußverhalten. Die Verteilung der mittleren Wartezeit bis zur Verstopfung des Trichters zeigt ein analoges Verhalten zu einem Phasenübergang 2. Ordnung. Allgemein wurde dieses System in drei Durchflußbereiche unterteilt, und es ist durch nur zwei anwendungsbezogene Größen charakterisierbar, in die alle Modell- und Geometrieparameter des Trichters und der Teilchen eingehen.

Für elastische Sphären in zwei und drei Dimensionen wurde im thermodynamischen Gleichgewicht das Zustandsdiagramm studiert. Dabei wurden Systeme mit gleich großen Teilchen (monodispers) und Systeme mit unterschiedlichen Radienverteilungen (polydispers) untersucht. Obwohl die Teilchen rein repulsiven Charakter haben, zeigte sich ein Phasenübergang erster Ordnung, Alder-Übergang genannt. Es handelt sich um eine flüssige und eine feste Phase. Der Einfluß der Polydispersität – als ein wesentliches Merkmal granularer Medien – auf diese Systeme ist unabhängig von der Form der Verteilung und wird durch die Standardabweichung der Radienverteilung bestimmt. Es existiert eine kritische Polydispersität, unterhalb derer im Zustandsdiagramm ein Koexistenzbereich der flüssigen und der festen Phase existiert. Mit zunehmender Polydispersität verkleinert sich der Koexistenzbereich und existiert oberhalb der kritischen Polydispersität nicht mehr. Dieses Verhalten legt eine Analogie zwischen einem van der Waals-Gas und seiner Temperatur auf der einen Seite und den elastischen Teilchen mit ihrer Po-

lydispersität auf der anderen Seite nahe. Bei einer näheren Untersuchung erkennt man die Grenzen dieser Analogie. Der analoge Wert zur spezifischen Wärme C_V, nämlich die Energieantwortfunktion der Polydispersität χ, zeigt kein kritisches bzw. divergentes Verhalten. Außerdem wurden durch Fourieranalyse für Polydispersitäten sowohl unterhalb als auch oberhalb der kritischen Polydispersität die gleichen Phasen für das elastische System nachgewiesen. In den letzten beiden Punkten läßt sich die Analogie zum van der Waals-Gas nicht mehr aufrechterhalten.
Ein theoretischer Ansatz, der die Wirkung der Polydispersität auf die dichteste Packung des Systems berücksichtigt, beschreibt die in den Simulationen beobachteten Effekte im Zustandsdiagramm für zwei Dimensionen.
Für dreidimensionale elastische Systeme wurde ebenfalls der Alder-Übergang gefunden. Die Simulationen sind dort mit einer starken Erhöhung der Rechenzeit verbunden, so daß, im Vergleich zu den ausgeführten Simulationen in zwei Dimensionen, derzeit im wesentlichen nur qualitative Aussagen für drei Dimensionen möglich sind. Die präsentierten Daten zeigen das gleiche Verhalten wie die Daten in zwei Dimenisionen.
Weitere quantitative Aussagen werden von den zur Zeit noch andauernden Untersuchungen erwartet. Die Molekulardynamik zu den dreidimensionalen elastischen Systemen stößt an die Grenze der derzeit zur Verfügung stehenden Rechenleistung.

Ausblick

Der Alder-Übergang in zwei Dimensionen für elastische Teilchen mit Größenpolydispersität im thermischen Gleichgewicht ist in dieser Arbeit ausführlich beschrieben worden. Eine Erweiterung zu Nichtgleichgewichtssystemen ist der nächste Schritt für Simulationen in diesem Bereich, um die Thermodynamik granularer Medien zu entwickeln und zu verstehen. Eine Studie für nichtsphärische Teilchen bietet sich ebenso an.
Für dreidimensionale Systeme ist die zur Zeit zur Verfügung stehende Rechenleistung der limitierende Faktor für eine umfassendere Analyse des Alder-Übergangs elastischer Teilchen, aber die Rechenleistung wächst immer noch exponentiell mit jeder neuen Rechnergeneration. Somit können dann in Zukunft solche Systeme, wie sie hier in drei Dimensionen studiert wurden, ausführlicher behandelt werden.

Anhang A

Kollision

In diesem Kapitel wird der Energieverlust bei realen Teilchenstößen diskutiert (A.1) und dann analytisch der Reibungseinfluß bei linearer Wechselwirkung in Abschnitt A.2 hergeleitet. Anschließend leiten wir den Zusammenhang zwischen der Kollisionszeit und der Energie für den allgemeinen Kraftexponenten α her (A.3).

A.1 Energieverlust: Restitutionskoeffizient

Der Energieverlust beim Stoß zweier elastischer Teilchen wird hier diskutiert. Für den zentralen Stoß zweier Kugeln läßt sich die Bewegung auf klassische Art in zwei Teile unterteilen:

1. Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes,
2. Relativbewegung der Schwerpunkte zueinander .

Die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung ist immer erhalten, wohingegen die Energie der Relativbewegung durch eine inelastische Kollision abnehmen kann. Der Restitutionskoeffizient ϵ, definiert durch das Verhältnis von Relativgeschwindigkeit v nach dem Stoß zu der Relativgeschwindigkeit v_0 vor dem Stoß, ist ein Maß für die Elastizität der Kollision.

$$\epsilon = \frac{v}{v_0} \tag{A.1}$$

Der Restitutionskoeffizient wird normalerweise als empirische Konstante angegeben, die stark von den internen Materialeigenschaften der Kollisionspartner abhängt (siehe Tabelle A.1). Diese Abhängigkeit sollte durch eine Funktion darstellbar sein, die die elastischen Eigenschaften die Dimension der Kollisionspartner und die Kollisionsgeschwindigkeit berücksichtigt.

	Stahl	Messing	Glas	Kork
ϵ	0.893	0.903	0.982	0.370

Tabelle A.1: Restitutionskoeffizient ausgewählter Materialien. Werte gelten für eine Kollisionsgeschwindigkeit $v = 0.5\text{m/s}$ nach [120].

Drei Mechanismen sind dafür verantwortlich, daß relative kinetische Energie verloren geht:

1. Die Kugeln befinden sich nach der Kollision in einen Vibrationszustand. Die umgebende Luft wird auch in Vibration versetzt und trägt somit, wenn auch minimal, zur Dissipation bei.

2. Energieverlust aufgrund plastischer Deformation oder sogar Bruch der Teilchen.

3. Energiedissipation aufgrund von Viskosität ohne plastische Deformation; sog. visko-elastische Eigenschaft. Ein analoges Modell wäre eine Feder mit einem Stoßdämpfer.

In den Simulationen granularer Materie versucht man durch das Kraftgesetz sowohl den elastischen Anteil Gl. 2.2, als auch den dissipativen Anteil mathematisch zu beschreiben Gl. 2.4, 2.6 und 2.8, jedoch ohne wirkliche Plastizität oder Bruch der Teilchen zu modellieren. Je nach gewähltem Kraftexponenten α bekommt man ein vom Experiment unterschiedliches Verhalten für die Abhängigkeit des Restitutionskoeffizienten von der Energie [120–122] .
Es gibt erweiterte Ansätze für die mathematische Modellierung um diesen experimentellen Befund in der Simulation Rechnung zu tragen. Dabei wird z.B. die Reibungskraft auch nichtlinear angesetzt [120], oder aber die Kollision am Umkehrpunkt aufgeteilt und zeitlich vor und nach dem Umkehrpunkt werden während der Kollision unterschiedliche elastische Module angenommen [123]. Dies führt zum richtigen Verhalten $\epsilon(E)$.

A.2 Lineare Wechselwirkung und Reibung

Betrachten wir den Stoß zweier kreis- oder kugelförmiger Objekte in deren Schwerpunktsystem. Dabei sei x die in Gl. 2.1 definierte Überlapplänge und m_{eff} die in Gl. 2.5 definierte effektive Masse. Für $x > 0$ haben wir eine Kollision der beiden Teilchen und nehmen als Wechselwirkung das lineare Kraftgesetz an ($\alpha = 1$ in Gl. 2.2). Dann folgt x für die Dauer der Kollision der Differentialgleichung für den gedämpften harmonischen Oszillator. Wir definieren

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_n}{m_{eff}}} \tag{A.2}$$

und erhalten für die Bewegungsgleichung von x:

$$\ddot{x} + \gamma_n \, \dot{x} + \omega_0^2 \, x = 0 \quad . \tag{A.3}$$

Für nicht zu starke Dämpfung ($\frac{\gamma_n^2}{4} < \omega_0^2$), ergibt sich als spezielle Lösung hier:

$$x(t) = \frac{v_0}{\omega} \, \exp(-\frac{\gamma_n}{2} t) \, \sin(\omega t) \tag{A.4}$$

mit

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma_n^2}{4}} \quad . \tag{A.5}$$

Die Kollisionsdauer beträgt somit

$$T_{col} = \frac{\pi}{\omega} \tag{A.6}$$

und der Energieverlust pro Kollision als Restitutionskoeffizient, definiert in Gl. A.1,

$$\epsilon = \exp\left(-\frac{\pi}{2}\frac{\gamma_n}{\omega}\right) \quad . \tag{A.7}$$

Für eine lineare Wechselwirkung läßt sich sowohl die Kollisionsdauer als auch der Restitutionskoeffizient frei wählen und zwar unabhängig von der Energie des Zusammenstosses. Das ist für eine numerische Integration der Bewegungsgleichung wichtig, die mit einem konstanten diskretem Zeitschritt arbeitet. Man kann den

Zeitschritt als Bruchteil der Kollisionszeit wählen und somit eine numerisch sichere und stabile Integration gewährleisten.

Der nächste Abschnitt wird zeigen, daß dies für ein realistisches, elastisches Potential nicht mehr der Fall ist.

A.3 Allgemeine Hertz-Mindlin Kollision

Betrachten wir nun eine Kollision von Teilchen dem allgemeinen Hertz-Mindlin Kraftgesetz gehorchen. Wir betrachten eine Kollision ohne Reibung mit einem allgemeinem Kraftexponenten α. Die Bewegungsgleichung für den linearen Überlapp (vgl.A.2) lautet dann

$$\ddot{x} + \frac{k}{m_{eff}}\, x^{\alpha} = 0 \quad . \tag{A.8}$$

Sie ist nicht mehr allgemein geschlossen lösbar. Allerdings kann man die Kollisionszeit über den Energieansatz berechnen.

Aus der Energiebilanz wissen wir

$$E_{gesamt} = E_{kin} + V(x) = \frac{1}{2} m_{eff} \dot{x}^2 + \frac{k}{\alpha+1}\, x^{\alpha+1} \quad , \tag{A.9}$$

und somit ist die Geschwindigkeit gleich

$$\dot{x} = \sqrt{\frac{2}{m_{eff}} (E_{gesamt} - V(x))} \quad . \tag{A.10}$$

Die maximale potentielle Energie bestimmt die maximale Überlapplänge

$$x_{max} = \left(\frac{\alpha+1}{k} E_{gesamt} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}} \quad . \tag{A.11}$$

Die Kollisionzeit ergibt sich durch zeitliche Integration vom Kollisionsbeginn bis zum Umkehrpunkt x_{max} der Kollision und Ausnutzung der Symmetrie der Kollisionsbahn:

$$\int_0^{T_{col}} \mathrm{d}t = 2 \cdot \int_0^{x_{max}} \frac{1}{\dot{x}} \mathrm{d}x \quad . \tag{A.12}$$

Für die gegebene potentielle Energie ergibt sich

$$T_{col} = \sqrt{2m_{eff}} \int_0^{x_{max}} \frac{1}{\sqrt{E_{gesamt} - \frac{k}{\alpha+1} x^{\alpha+1}}} \mathrm{d}x \quad . \tag{A.13}$$

Eine analytische Lösung ist über die Betafunktion möglich. Eine einfache numerische Integration liefert sofort die Energieabhängigkeit der Kollisionzeit. Abb. A.1 zeigt diese Abhängigkeit für diverse Kraftexponenten α. Für den Fall des linearen Kraftgesetzes $\alpha = 1$ ist natürlich die Kollisionszeit konstant und dient als Normierung für andere Exponenten. Mit wachsendem Exponenten α erhalten wir eine mit zunehmender Energie abnehmende Kollisionsdauer. Exponenten kleiner als 1 bewirken umgekehrtes Verhalten, also zunehmende Kollisionszeit mit wachsender Energie. Der reale Exponent $\alpha = 3/2$ für Kugeln zeigt im Vergleich zum Experiment die falsche Proportionalität von T_{col} zu E. Für den Grenzfall verschwindender Kollisionsenergie divergiert die Kollisionszeit, was in Verbindung mit linearer Reibung zu einem viel zu kleinen Restitutionskoeffizient führt. Nichtlineare Reibung liefert die im Experiment beobachtete Abhängigkeit [120]. Das Potential hat für allgemeine α also keine typische Zeitskala mehr. Dies macht eine individuelle Anpassung des zeitlichen Integrationsschritts Δt an die mittlere Energie im System notwendig im Gegensatz zum linearen Fall (vgl. A.2).

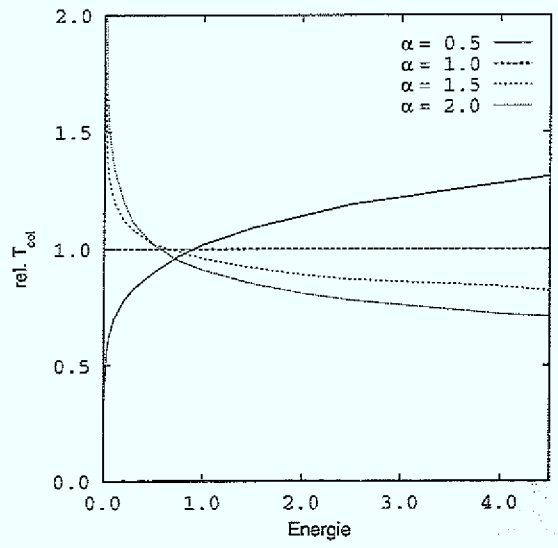


Abb. A.1: Abhängigkeit der Kollisiondauer T_{col} vom Exponenten α des Kraftgesetzes numerisch aus Gl. A.13 ermittelt. Die Kollisionsdauer wird als Vielfaches der konstanten Kollisiondauer für $\alpha = 1.0$, dem linearen Fall (Hooke), angegeben. Mit wachsendem Exponenten α erhalten wir eine mit zunehmender Energie abnehmende Kollisionsdauer. Exponenten kleiner als 1 bewirken umgekehrtes Verhalten, also zunehmende Kollisionszeit mit wachsender Energie.

Anhang B

Verwendete Hardware

Die Simulation granularer Materie mittels MD erfordert den Einsatz modernster, leistungsfähiger Rechner. Diese stehen in Form von Workstations und Supercomputern (Vektor- und Parallelrechner) zur Verfügung.
Zur Entwicklung und Erprobung von MD-Algorithmen eignet sich eine lokale Workstation. Zweidimensionale Simulationen können auch auf diesen Systemen mit einigen tausend Teilchen simuliert werden. Komplexerer Teilchengeometrien und Simulationen in drei Dimensionen erfordern allerdings die Leistung von Supercomputern.
Tabelle B.1 gibt eine Leistungsanalyse des Einzel-Zell-Algorithmus in $2D$ und $3D$ auf den unterschiedlichen Rechnern, die in Tabelle B.2 auflistet sind, an. Die Leistung wird in Teilchenintegrationsschritten pro Sekunde angeben:

$$\text{Leistung} = \frac{\text{Anzahl der Teilchen} \cdot \text{Anzahl der Integrationsschritte}}{\text{Benötigte Rechenzeit}} \quad . \tag{B.1}$$

Rechner	Leistung in 2D	(1)	Leistung in 3D	(1)
Sun SPARC 10	44000			
Intel Paragon	36000	(2)	53000	(3)
Cray Y-MP	440000		189000	
NEC Monte-4	810000			
HITAC S3800	4020000		2200000	

Tabelle B.1: Leistungsanalyse des Einzel-Zell-MD-Algorithmus auf unterscheidlichen Architekturen. (1) Leistung in Teilchenintegrationsschritte pro Sekunde. (2) pro Knoten. (3) MD-Algorithmus mit paralleler Kraftberechnung auf 15 Knoten.

Für die von der Industrie nachgefragen Simulationen im Bereich granularer Medien, z.B. Simulationen von Systemen mit einer Teilchenzahl um die 10000 in drei

Dimensionen, eventuell noch mit deiner flüssigen oder gasförmigen Phase gekoppelt, sind selbst die heutigen Rechnerresourcen zu klein. Aber nach wie vor ist die Entwicklung der Rechnerleistung mit der Zeit ungebremst. Die Möglichkeit der Tera-Flop-Rechner ist bereits gegeben (SX4 von NEC angekündigt, Parallelrechner mit maximal 512 Prozessoren zu je 2 GFlops).

Hardware					
Architektur	Workstation	Parallelrechner	Vektorcomputer		
Hersteller	SUN	Intel	CRAY	NEC	HITACHI
Modell	SPARC 10	Paragon	Y-MP	Monte-4	Hitac
	SS10 Model 41	XP/S	8/864	SX3/14	S3800
Betriebsystem	SunOS 4.1.3 (Unix)	OSF-1 (Unix)	Unicos (Unix)	Unix	VOS 3
Prozessorzahl	1	140	8	4	4
Vektorlänge			64	64	512
Taktzyklus	25 ns	20 ns	6 ns	2.5 ns	2 ns
MFLOPS	17.2	75	2666	4000	8000
Speicherkapazität	64 MByte	32 MByte pro Knoten	512 MByte	2 GByte	2 GByte (16 GByte ext.)
Standort	HLRZ, KFA-Jülich	ZAM, KFA-Jülich	ZAM, KFA-Jülich	JAERI, Tokyo	Tokyo University

Tabelle B.2: Verwendete Hardware

Literaturverzeichnis

[1] T.G. Drake, J. Geophys. Res. **95**, 8681 (1990).

[2] T. Pöschel, J. Phys. II France **3**, 27 (1993).

[3] L. Oger, C. Annic, D. Bideau, R. Dai und S. Savage, Groupe Matiere Condensee at Materiaux preprint, Rennes, France (1994), eingereicht bei J. Stat. Phys. .

[4] E. Clement und J. Rajchenbach, Europhys. Lett. **16**, 133 (1991).

[5] J.A.C. Gallas, H.J. Herrmann und S. Sokolowski, Physica A **189**, 437 (1992).

[6] A. Goldshtein, M. Shapiro, L. Moldavsky und M. Fitchman, J. Fluid. Mec. (1994), im Druck.

[7] P. Evesque, J. Phys. France **51**, 697 (1990).

[8] C. Larouche, S. Douady und S. Fauve, J. Phys. France **51**, 700 (1990).

[9] Y.H. Taguchi, Phys. Rev. Lett. **69**, 1367 (1992).

[10] K. Ahmad und I.J. Smalley, Powder Tech. **8**, 69 (1973).

[11] J. Williams, Powder Tech. **15**, 245 (1976).

[12] J.A.C. Gallas, H.J. Herrmann, T. Pöschel und S. Sokolowski, HLRZ preprint 92/93 **189**, 437 (1992), submitted for publication.

[13] E. Flekkoy und H.J. Herrmann, Physica A **199**, 1 (1993).

[14] T. Pöschel, J. Phys. I France **4**, 449 (1994).

[15] G. Peng und H.J. Herrmann, Phys. Rev. E **49**, R1796 (1994).

[16] G.W. Baxter, R.P. Behringer, T. Fagert und G.A. Johnson, Phys. Rev. Lett. **62**, 2825 (1989).

[17] G.H. Ristow, Int. J. Mod. Phys. C **3**, 1281 (1992).

[18] G. Ristow, J. Phys.(France) I **2**, 649 (1992).

[19] G. Ristow und H.J. Herrmann, Phys. Rev. E **50**, R5 (1994).

[20] G. Ristow und H.J. Herrmann, HLRZ preprint 29/94 (1994).

[21] G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans und W. Vermöhlen, Comp. Meth. Appl. Mech. Eng. (1994), im Druck.

[22] C. Liu und S.R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **68**, 2301 (1992).

[23] S. Melin, Phys. Rev. E **49**, 2353 (1994).

[24] S. Melin, Dissertation, Phillips-Universität Marburg, 1994, in Vorbereitung.

[25] J. Lee und H.J. Herrmann, J. Phys. A **26**, 373 (1993).

[26] G.A. Kohring, Physica A **195**, 1 (1993).

[27] V.T.Granik und M. Ferrarir, Mech. Mat. **15**, 301 (1993).

[28] H.J. Tillemans, Dissertation, Universität zu Köln, 1994.

[29] J.L. Colliat-Dangus, J. Desrues und P. Foray, ASTM STP 977 (1988).

[30] M. Mokni, Dissertation, UJF - INPG, Grenoble, 1992.

[31] *Disorder und Granular Media*, Hrsg: D. Bideau und A. Hansen (North Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1993).

[32] *Powders & Grains 93*, Hrsg: C. Thornton (A.A.Balkema, P.O.Box 1675, 3000 BR Rotterdam, Netherlands, 1993).

[33] *Granular Matter*, Hrsg: A. Metha (Springer, Berlin, 1994).

[34] J. Schwedes, *Fließverhalten von Schüttgütern in Bunkern* (Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1968).

[35] G.H. Ristow, Ann. Rev. Comp Phys. (World Scientific, 1993).

[36] J.T. Jenkins und S.B. Savage, J. Fluid. Mec. **130**, 197 (1983).

[37] P.K. Haff, J. Fluid. Mec. **134**, 401 (1983).

[38] S.B. Savage, Adv. Appl. Mech. **24**, 289 (1984).

[39] A. Metha und S.F. Edwards, Physica A **157**, 1080 (1989).

[40] S.F. Edwards und R.B.S. Oakeshott, Physica A **157**, 1080 (1989).

[41] S. Edwards, J. Stat. Phys. **62**, 889 (1991).

[42] I. Goldhirsch und G. Zanetti, Phys. Rev. Lett. **70**, 1619 (1993).

[43] H.J. Herrmann, J. Phys. II France **3**, 427 (1993).

[44] W. Form[1], N. Ito und G.A. Kohring, Int. J. Mod. Phys. C **4**, 1085 (1993).

[45] J.A.C. Gallas, H.J. Herrmann und S. Sokolowski, Int. J. Mod. Phys. C **7**, 2037 (1993).

[46] T. Pöschel und V. Buchholz, Phys. Rev. Lett. **71**, 3963 (1993).

[47] G.G.W.Mustoe und G. DePoorter, in *Powders & Grains 93*, Hrsg: C. Thornton (A.A.Balkema, P.O.Box 1675, 3000 BR Rotterdam, Netherlands, 1993).

[48] G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans, W. Vermöhlen und H.J. Herrmann, Berechnung des granularen Flusses in einer Extruder Geometrie, 1993, interner Bericht.

[49] G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans, W. Vermöhlen und H.J. Herrmann, Berechnung des granularen Flusses in Trichtern, 1993, interner Bericht.

[50] L.D. Landau und E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, VII Elastizitätstheorie* (Akademie-Verlag, Berlin, 1965/89).

[51] R.D. Mindlin, J. Appl. Mech., Trans. ASME **71**, A (1953).

[52] R.D. Mindlin und H. Deresiewicz, J. Appl. Mech., Trans. ASME **75**, 327 (1953).

[53] J. Duffy und R.D. Mindlin, J. Appl. Mech., Trans. ASME 585 (1957).

[54] D.A. Spence, Proc. Roy. Soc. A **305**, 55 (1968).

[55] D.A. Spence, Proc. Roy. Soc. A **305**, 81 (1968).

[56] M.P. Allen und D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).

[57] B. Quentrec und C. Brot, J. Comp. Phys. **13**, 430 (1973).

[58] V. Bucholtz und T. Pöschel, Int. J. Mod. Phys. C **4**, 1049 (1993).

[59] C. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1971).

[1] W. Vermöhlen, geb. Form

[60] W. Vermöhlen und N. Ito, HLRZ preprint 26/94 (1994), akzeptiert von Phys. Rev. E.

[61] R. Berrendorf, H. Burg, U. Detert, R. Esser, M. Gerndt, und R. Knecht, Interer Bericht IB-9409 (1994), Zu beziehen über: Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich.

[62] S. Plimpton, Sandia Report (1993), Zu beziehen über: National Technical Information Service, US Department of Commerce, 5285 Port Royal RD, Springfield, VA 22161.

[63] D.M. Beazley und P.S Lomdahl, Los Alamos preprint LA-UR-92-3158 .

[64] *20. IFF Ferienkurs: Computersimulation* (Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, 1989).

[65] S. Melin, Int. J. Mod. Phys. C **4**, 1103 (1993).

[66] R. Ferrel und E. Brettschinger, Int. J. Mod. Phys. C (1994), im Druck.

[67] D.C. Rapaport, Comp. Phys. Rep. **9**, 1 (1988).

[68] D.C. Rapaport, Comp. Phys. Rep. **62**, 198 (1991).

[69] D.C. Rapaport, Comp. Phys. Rep. **62**, 217 (1991).

[70] G.S. Grest, B. Dünweg und K. Kremer, Comp. Phys. Comm. **55**, 269 (1989).

[71] R. Everaers und K. Kremer, Comp. Phys. Comm. **81**, 19 (1994).

[72] S. Luding, E. Clement, A. Blumen, J. Rajchenbach and J. Duran, Phys. Rev. E **49**, 1634 (1994).

[73] S. Luding, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1994.

[74] R. Jullien, P. Meakin und A. Pavlowitch, Phys. Rev. Lett. **69**, 640 (1992).

[75] R. Jullien, P. Meakin und A. Pavlowitch, Phys. Rev. Lett. **70**, 2195 (1993).

[76] R. Jullien, P. Meakin und A. Pavlowitch, Europhys. Lett. **22**, 523 (1993).

[77] G. Baumann, E. Jobs und D.E. Wolf, Fractals **1**, 767 (1993).

[78] G.W. Baxter und R.P. Behringer, Physica D **51**, 465 (1991).

[79] A.D. Fitt und P. Wilmott, Phys. Rev. A **45**, 2383 (1992).

[80] H. Caram und D.C. Hong, Phys. Rev. Lett. **67**, 828 (1991).

[81] A. Rosato, K.J. Strandburg, F. Prinz und R.H. Swendsen, Phys. Rev. Lett. **58**, 1038 (1987).

[82] P. Devillard, J. Phys. France **51**, 369 (1990).

[83] A.D. Rosato, Y. Lan und D.T. Wang, Powder Tech. **66**, 149 (1991).

[84] S. Münster, *Statistical thermodynamics* (Springer/Academic Press, Berlin/New York, 1969), [2.3][2.4].

[85] K.J. Strandburg, J.A. Zollweg und G. V. Chester, Phys. Rev. B **30**, 2755 (1984).

[86] J.A. Zollweg, G.V. Chester und P.W. Leung, Phys. Rev. B **39**, 9518 (1989).

[87] I. Moriguchi, K.Kawasaki und T. Kawakatsu, J. Phys. II France **3**, 1179 (1993).

[88] E. Dickinson und R. Parker, Chem. Phys. Lett. **79**, 578 (1981).

[89] J.A. Dodds, Nature **256**, 187 (1975).

[90] D. Bideau und J.P. Troadec, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, L731 (1984).

[91] D. Bideau, A. Gervois, L. Oger und J.P. Troadec, J. Physique **47**, 1697 (1986).

[92] R.B.S. Oakeshott und S.F. Edwards, Physica A **202**, 482 (1994).

[93] J.P. Troadec, A. Gervois, C. Annic und J. Lemaitre, J. Phys. I France **4**, 1121 (1994).

[94] J.L. Lebowitz, J.K. Percus und L. Verlet, Phys. Rev. **153**, 250 (1967).

[95] K. Rietema, *The Dynamics of Fine Powders* (Elsevier, London York, 1991).

[96] Z.H. Gu, P.C. Arnold und A.G. McLean, Powder Tech. **71**, 157 (1992).

[97] P.A. Cundal und O.D.L. Strack, Geotech. **29**, 47 (1979).

[98] P.A. Thompson und G.S. Grest, Phys. Rev. Lett. **67**, 1751 (1991).

[99] W. Reisner und M. von Eisenhart-Rothe, *Silos und Bunker für die Schüttgutspeicherung* (PUBLISHER, Trans. Tech. Publ., Clausthal-Zellerfeld, 1971).

[100] W. Vermöhlen und N. Ito, Int. J. Mod. Phys. C **5**, 1021 (1994).

[101] A.J. Alder und T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1207 (1957).

[102] A.J. Alder und T.E. Wainwright, Phys. Rev. **127**, 2 (1962).

[103] A.J. Alder, W.G. Hoover und D.A. Young, J. Chem. Phys. **49**, 3688 (1968).

[104] J.Q. Broughton, G.H. Gilmer und J.D. Weeks, J. Chem. Phys. **75**, 5128 (1981).

[105] K.J. Strandburg, Rev. Mod. Phys. **60**, 161 (1988).

[106] W.G. Hoover und F.H. Ree, J. Chem. Phys. **49**, 3609 (1968).

[107] J. Lee und K.J. Strandburg, Phys. Rev. B **46**, 11190 (1992).

[108] J.A. Zollweg und G.V. Chester, Phys. Rev. B **46**, 11186 (1992).

[109] X. Hu und M. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2636 (1993).

[110] H. Weber und D. Marx, preprint (1994), eingereicht bei Europhys.Lett.

[111] Y. Kato und N. Nagaosa, Phys. Rev. B **48**, 7383 (1993).

[112] J. Lemaitre, A. Gervois, H. Peerhossaini, D. Bideau und J.P. Troadec, J. Phys. D: Appl. Phys. **23**, 1396 (1990).

[113] B.V.R. Tata und A.K. Arora, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 7983 (1991).

[114] B.V.R. Tata und A.K. Arora, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 7699 (1992).

[115] E. Dickinson, Chem. Phys. Lett. **57**, 148 (1978).

[116] E. Dickinson, J. Chem. Soc. Faraday II **75**, 466 (1979).

[117] E. Dickinson und R. Parker, J. Physique Lett. **46**, L229 (1985).

[118] M.J. Maeso, J.R. Solana, J. Amoros und E. Villar, J. Chem. Phys. **94**, 551 (1991).

[119] S. Todo und M. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3552 (1994).

[120] G. Kuwabara und K. Kono, Jap. J. App. Phys. **8**, 1230 (1987).

[121] W. Goldsmith, *Impact. The Theory and Physical Behavior of Colliding Solids* (Edward Arnold, London, 1960).

[122] R. Sondergaard, K. Chaney und C.E. Brennen, J. Appl. Mech. **57**, 694 (1990).

[123] O.R. Walton und R.L. Braun, J. Rheol. **30**, 949 (1986).

Veröffentlichungen

- W. Form [2], *Entwicklung und Erprobung numerischer Optimierungsverfahren zur Simulation dreidimensionaler Formen geschlossener biologischer Membranen*, (Diplomarbeit in Physik an der RWTH-Aachen, März 1992).
- J. Hektor, W. Form [2], R. Grebe und M.J. Zuckermann, *Numerical Simulations of Vesicular and Red Blood Cell Shapes in Three Dimensions*, (Springer Proceedings in Physics 66, editors: R. Lipowsky , D. Richter und K. Kremer, 1992).
- J. Hektor, W. Schnitzler, W. Form [2] und R. Grebe, *Simulation von Membranformen ohne implizite Symmetrie*, in *Parallele Datenverarbeitung mit dem Transputer*, Hrsg. M. Baumann und R. Grebe (Springer Verlag, 1992).
- W. Form [2], N. Ito und G. A. Kohring, *Vectorized and Parallelized Algorithms for Multi-Million Particle MD-Simulation*, Int. J. Mod. Phys. C, **4**, 1085 (1993).
- G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans, W. Vermöhlen und H.J. Herrmann,*Berechnung des granularen Flusses in Trichtern*, Endbericht für ein Industrieprojekt für die Hoechst A. G. (1993).
- G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans, W. Vermöhlen und H.J. Herrmann,*Berechnung des granularen Flusses in einer Extruder Geometrie*, Endbericht für ein Industrieprojekt für die Bayer A. G. (1994).
- W. Vermöhlen und N. Ito, *Microcanonical Simulations of Elastic-Disk Systems*, Int. J. Mod. Phys. C, **5**, 1021 (1994).
- G.A. Kohring, S. Melin, H. Puhl, H.-J. Tillemans und W. Vermöhlen,*Computer Simulation of Critical, Non-Stationary Granular Flow Through A Hopper*, Comp. Meth. Appl. Mech.Eng., im Druck.
- W. Vermöhlen und N. Ito, *State Diagram of Polydisperse Elastic-Disk Systems*, Phys. Rev. E, im Druck.

[2] W. Vermöhlen geb. Form

Danksagung

Für die Vergabe und Betreuung des Themas gilt mein besonderer Dank

Prof. J. Schnakenberg und *Prof. Hans J. Herrmann.*

Weiterhin bedanke ich mich

bei der KFA-Jülich für das gewährte Doktoranden-Stipendium,

bei allen Mitarbeitern des HLRZ

Renaud Delannay, Yann Limon Dupacmeur, Jason Gallas, Jan Hemmingson, Nobuyasu Ito, Elmar Jobs, Wolfgang Kalthoff, Greg Kohring, Kent Baekegaard Lauritsen, Jysoo Lee, Micheal Leibig, Hans-Georg Mattutis, Stephan Melin, Cristian Moucarzel, Peter Ossadnik, Gongwen Peng, Thorsten Pöschel, Harald Puhl, Gerald Ristow, Jochen Schäfer, Stefan Schwarzer, Stefan Sokolowski, Hans-Jürgen Tillemans, Maria Sousa de Viera, Michele Zamparelli

sowie den Gästen im HLRZ für viele Diskussionen und den Wissenstransfer insbesondere in den bekannten Kaffeeseminaren,

bei unserer Sekretärin *Helga Bongartz* für ihre administrative Hilfe und so manchen gekochten Kaffee,

Unserer Systemadministratorin *Martina Kamps* gilt mein Dank für die besonders gute Pflege unserer Arbeitswerkzeuge am HLRZ.

Der KFA-Jülich und der staatlichen Universität von Tokyo gilt mein Dank für die bereitgestellte Rechenzeit auf Parallel- und Vektorrechnern.

Für die gute Kollaboration und die sehr freundliche Aufnahme während meines Dienstaufenthaltes in Japan einen besonderen Dank an *Dr. Nobuyasu Ito*.

Meinen *Freunden* ein großes DANKESCHÖN für das Korrekturlesen.

Und *last, but not least* für die Treue an meiner Seite während der Berg- und Talfahrten einen herzlichen Dank

meiner Frau Kathrin.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-3049
März 1995
ISSN 0944-2952