

Molekulardynamik feuchter granularer Medien

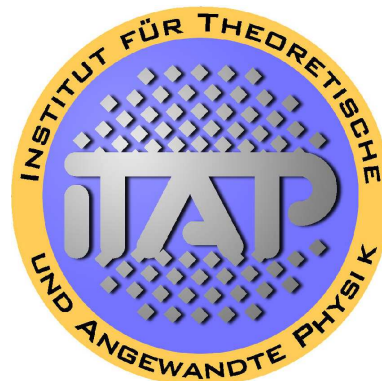
Diplomarbeit
von
Christian Martin Goll

Hauptberichter: Prof. Dr. S. Dietrich
Mitberichter: Prof. Dr. U. Seifert



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Max-Planck-Institut
für Metallforschung
Stuttgart



Institut für Theoretische
und Angewandte Physik
Universität Stuttgart

Mai 2005

Die Diplomarbeit wurde selbstständig verfasst und es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Stuttgart, 13. Mai 2005

Weißt du, wer ihr das Maß gesetzt hat
oder wer über sie [*die Erde*] die Richtschnur gezogen hat?

Ijob, 38,4

Vorwort

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung eines feuchten granularen Mediums mit Hilfe einer Molekulardynamik-Simulation. Für die Simulation wurden zwei verschiedene mikroskopische Modelle von Wasserbrücken zwischen den einzelnen Teilchen des Granulats verwendet. Beide besitzen aufgrund ihrer Hysterese eine Dissipation in der Energie. Das Medium wird durch ein von außen angelegtes Potential geschert. In Abhängigkeit der Stärke dieses Potentials zeigt es einen Phasenübergang von fest nach flüssig.

Die feste und flüssige Phase wird mit Hilfe der Diffusionskonstante D und der granularen Temperatur T_{Gran} von einander unterschieden. Der Phasenübergang wurde gefunden und dessen Parameter in Abhängigkeit der Dichte und Form der Wasserbrücken vorläufig bestimmt. Zusätzlich wurde die Anzahl der Wasserbrücken pro Teilchen für die Simulation ermittelt und mit experimentellen Daten verglichen.

In Zukunft soll ein Vergleich zwischen Computer-Tomographie Daten und der Simulation mit der Hilfe von Minkowski-Funktionalen stattfinden.

Der Programm-Code der Molekulardynamik-Simulation wurde durch die Simulation eines Lennard-Jones-Fluids überprüft. Für das LJ-Fluid konnte die kritische Isotherme in Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten gemessen werden.

Die kritischen Fluktuationen der Teilchen des LJ-Fluids wurden gemessen und mit Hilfe der Minkowski-Funktionale analysiert und qualitativ beschrieben. Mit Hilfe einer Gausschen Näherung der Minkowski-Funktionale, konnte gezeigt werden, dass für die Beschreibung dieser Fluktuationen die 2-Punkt-Korrelationsfunktion nicht ausreichend ist, sondern zusätzlich n -Punkt-Korrelationsfunktionen verwendet werden müssen.

Für die Gausschen Näherungen konnte eine Divergenz der Minkowski Funktionale bei der kritischen Temperatur T_c^* und somit ein Skalierungsverhalten nachgewiesen werden. Ein Test dieses Verhaltens steht für die vollen Minkowski-Funktionale noch aus. Auch die Bestimmung der kritischen Exponenten war aufgrund numerischer Fehler nicht möglich. Das kritischen Verhalten der Minkowski Funktionale muss aber noch für weitere Systeme, wie z.B. für das 3-D-Isingmodell, untersucht werden. Es wurden bisher auch keine Auswirkungen von finite-size-Effekten untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
1.1	Geschichte der granularen Medien	1
1.2	Feuchte Granulate	1
1.3	Experimentelle Daten	3
2	Molekulardynamik	6
2.1	Integratoren	6
2.1.1	Euler Verfahren	6
2.1.2	Runge-Kutta Verfahren	7
2.1.3	Verlet Verfahren	8
2.2	Periodische Randbedingungen	10
2.3	Linked-Cell Technik	12
2.3.1	Performance und Größe der Unter-Zellen	12
2.3.2	Realisierung	13
2.3.3	Alternative Geometrie der Unter-Zellen	13
2.4	Messung physikalischer Größen einer MD-Simulation	15
2.4.1	Energie	15
2.4.2	Druck	15
2.4.3	Diffusionskonstante	16
2.4.4	Korrelationsfunktion	18
2.5	Ereignisgesteuerte Technik	18
3	Granulare Materie	19
3.1	Kinetische Gastheorie trockener granularer Medien	19
3.1.1	Repräsentatives Volumen Element	19
3.1.2	Erhaltungssätze	20
3.1.3	Folgerungen	21
3.1.4	Abkühlung	22
3.2	Aufbau und Eigenschaften der Simulation	22
3.2.1	Realisierung der granularen Kraft	22
3.2.2	Erzeugen der Anfangskonfiguration	25
3.2.3	Scherkraft	26
3.2.4	Drift	28
3.3	Scherinduzierter fest-flüssig Phasentübergang	28

3.3.1	Parameter der Simulation	28
3.3.2	Dichteabhängigkeit der kritischen Parameter	29
3.3.3	Bestimmung der kritischen Exponenten	30
3.3.4	Anzahl der Wasserbrücken	34
3.3.5	Vergleich mit kinetischer Thermodynamik	35
4	Morphologie komplexer Körper	38
4.1	Minkowski Funktionale	38
4.2	Morphometrie punktförmiger Systeme	39
4.2.1	Poisson Prozess	39
4.2.2	Eigenschaften der Minkowski-Funktionale	40
4.2.3	Minkowski-Funktionale und Korrelationsfunktionen	40
4.2.4	Effektive Funktionale $v_\nu(R)$	42
4.2.5	Gaussche Näherung $v_\nu^{(2)}(R)$	43
4.2.6	Asymptotisches Verhalten von $v_\nu^{(2)}$	43
4.3	Morphometrie der Wasserbrücken	44
5	Lennard-Jones-Fluide	48
5.1	Lennard-Jones Potential	48
5.1.1	Realisierung	50
5.1.2	Art der Simulationen	50
5.1.3	Thermostat	51
5.2	Ergebnisse	51
5.2.1	Isothermen	51
5.2.2	Temperaturabhängigkeit der morphologischen Funktionale	54
5.3	Morphometrie am kritischen Punkt	54
5.3.1	Auftragung	54
5.3.2	Qualitative Beschreibung	56
5.3.3	Asymptotik von $v_\nu^{(2)}(R)$	57
5.3.4	Mögliche Skalierung von $v_\nu(R)$	57
5.4	Numerische Fehler	61
5.4.1	Mittelung	61
5.4.2	brute force	61
	Zusammenfassung	65
	Literaturverzeichnis	66

1 Motivation

In der uns umgebende Umwelt kommen granularen Medien in zahlreichen Formen vor. Daher sind sie für viele technische Anwendungen von hoher Relevanz. Deshalb wird auch in der Industrie mit vielen granularen Materialien gearbeitet, wie z.B. Sand, Schotter oder Kohle. Auch viele Lebensmittel liegen in granularer Form vor. Hier zu nennen wären z.B. Getreide, Reis, Mehl, Zucker und alle Arten von Medikamenten in Pillenform.

1.1 Geschichte der granularen Medien

In den Anfängen der modernen Physik wurde das Verhalten von granularen Medien intensiv untersucht, wobei den damaligen Experimentatoren [Rey85], [Far31] die notwendigen Hilfsmittel zur Beschreibung fehlten. Es konnten zwar viele Phänomene beschrieben, aber nicht erklärt werden. So wurde von Faraday die Bildung von Mustern auf vibrierenden Platten beschrieben, welche nicht mit Chladnischen Klangfiguren zu verwechseln sind, da diese Muster auch im vibrierenden Teil der Platte auftreten. Auch wurden hydrodynamische Experimente, also der Ausfluß von Sand aus Gefäßen, gemacht. Die wichtigste Feststellung dieser Experimente ist, dass die Fließgeschwindigkeit nicht von der Füllhöhe also dem Druck abhängig ist. Diesem Prinzip liegt die Sanduhr zugrunde. Von Reynolds wurde die so genannte Diletanz eingeführt. Sie sagt aus, dass bei der Umordnung eines granularen Mediums, dessen Volumen erhöht. Diesem Effekt ist es zu verdanken, dass Fußabdrücke auf nassem Sand, trockener erscheinen als die Umgebung. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, dass durch den Druck des Fußes auf den Sand, dieser verschoben wird und dadurch sein Volumen erhöht. Es kann also Wasser in diesen Bereich fließen [Rey85].

Auch die Entmischung von granularen Materialien, auch als Paranaßeffect bekannt, wurde beschrieben, konnte jedoch nicht erklärt werden.

Mit der zunehmenden Verbreitung von Rechnern in der physikalischen Forschung, gewann dieses Gebiet immer mehr an Aufmerksamkeit. Mit Hilfe von Computern konnten so zahlreiche numerische Experimente durchgeführt und die oben beschriebenen Beobachtungen auch theoretisch erklärt werden [HL98][UMS96][MY96][JM92][Haf83].

1.2 Feuchte Granulate

Wird ein solches Medium befeuchtet, so ändern sich die Eigenschaften des Granulats dramatisch [Ger04][SSH03][KGS⁺04]. Man erinnere sich nur an die eigenen Erfahrungen mit nassem Sand im Sandkasten. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss von

Feuchtigkeit auf granulare Materie studiert werden. Mit Hilfe von drei Methoden soll nun versucht werden, sich diesem Problem zu nähern.



Abbildung 1.1: Dreidimensionale Rekonstruktion von Computertomographie Aufnahmen, bei 0% Feuchtigkeit. Eines der Schnittbilder, aus welchen diese Rekonstruktion besteht, ist in Abbildung 1.3 zu sehen.

1. **Experiment:**

Von der Gruppe Herminghaus wurden unserer Arbeitsgruppe hochaufgelöste Computertomographie Aufnahmen zur Verfügung gestellt. Um diese Aufnahmen mit Simulationen zu vergleichen, sollen Minkowski-Funktionale herangezogen werden.

2. **Simulation:**

Aufbauend auf der Arbeit von [SSH03] soll versucht werden, die Fluidisierung eines feuchten granularen Mediums, in einem äußeren Scherfeld am Computer zu simulieren.

3. **Morphometrie:**

Um einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu machen, müssen gut messbare qualitative und quantitative Größen zur Verfügung stehen. Bei qualitativen Größen ist das recht einfach. So muss beim Paraußeffekt nur die große Nuss beobachtet werden, und ihre Bewegung in Abhängigkeit des umgebenden Materials ausgewertet werden [KJN93][JM92][RSS87]. Werden zusätzlich die umgebenden Teilchen markiert, so können auch die Konvektionsbewegungen, die zu diesem Effekt führen, ausgemacht werden.

Zur besseren Beschreibung sollten aber im thermodynamischen Sinne intensive Größen zur Verfügung stehen. Als einzig zugängliche Größe ist mir die granuläre

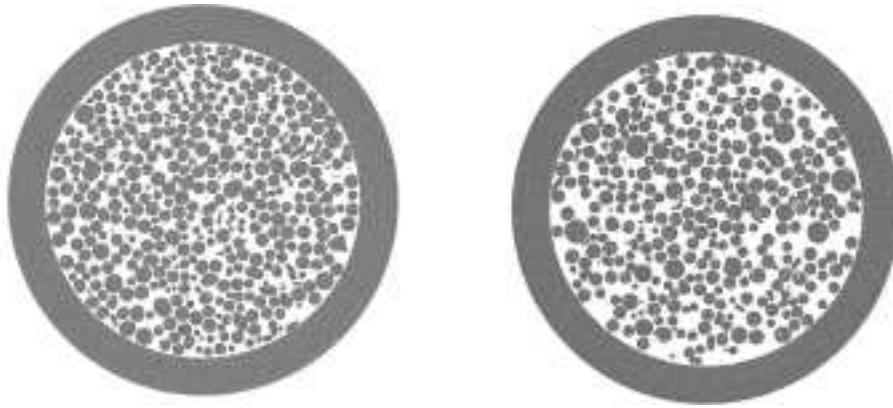


Abbildung 1.2: Beide Aufnahmen haben jeweils 0 Feuchtigkeit. Deutlich zu sehen sind Splitter, die beim Schütteln der Probe entstanden sind.

Temperatur bekannt, welche auch in [MDBL05] für vibrierte granulare Medien experimentell nachgewiesen wurde.

Ein geometrisches Maß würde sich als quantitatives Maß für den Vergleich zwischen experimentellen Daten, wie Abbildung 1.2-1.5 zu sehen, und Simulationen anbieten. Dafür sollte aber das Phasenverhalten dieses Maßes bekannt sein, um festzustellen, wie solch ein Zustand zu Beurteilen ist.

1.3 Experimentelle Daten

Als experimentellen Daten, stehen unserer Arbeitsgruppe von der Gruppe Herminghaus Computer-Tomographie Aufnahmen zur Verfügung. Sie bestehen aus 296 Schnitten mit einer Auflösung von 685×685 Pixel. Jedes Voxel hat einen 8-Bit Grauwert. Somit hat jeder Schnitt 256 Graustufen.

Die Aufnahmen wurden am ELRS in Grenoble aufgenommen. Es wurde jeweils ein $\sim 10\text{cm}$ hoher Zylinder, mit einem Durchmesser von $\sim 1\text{cm}$ mit ~ 1000 polydispersen Glaskugeln befüllt, geschüttelt und dann gescant. Dies wurde für verschiedene Feuchtigkeiten durchgeführt. Hierfür wurden, relativ zum Volumen der Kugeln, jeweils 0, 0.11, 0.7, 1.8, 10, 15 und 20% Wasser hinzugefügt. Bei 0% Wasser wurden 3 verschiedene Konfigurationen aufgenommen. Für die anderen Feuchtigkeiten wurde jeweils 1 Konfiguration aufgenommen.

Da diese Aufnahmen aber nicht weiter ausgewertet wurden, wird an dieser Stelle nur 1 Schnitt pro Aufnahme präsentiert.

Die Probleme bei diesen Experimenten lassen sich in zwei Klassen einteilen. Es gibt Probleme welche die Aufnahme betreffen, also z.B. der Kontrast der Aufnahmen. Diese Probleme sind aber für diese Arbeit nicht von Relevanz. Die andere Klasse der Probleme betrifft die Präparation der Proben. Diese Probleme können den Vergleich zwischen Experiment und Simulation erschweren. So kann z.B. die Wassermenge recht genau festgelegt werden, aber die Glaskugeln stehen nur als polydisperse Mischung im Radius zur

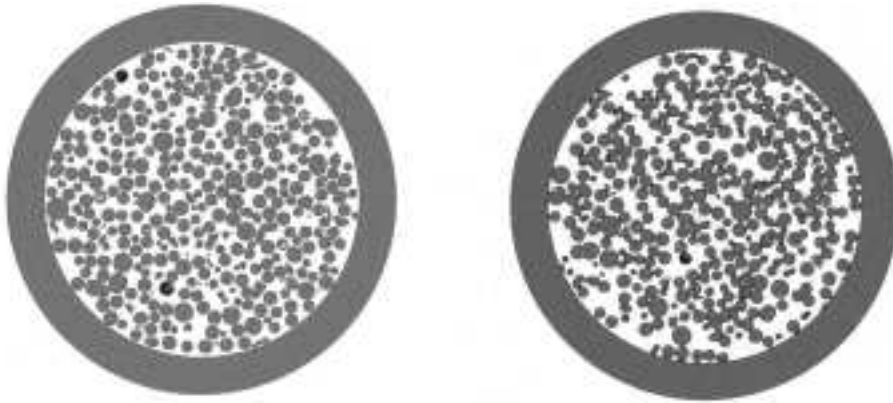


Abbildung 1.3: Die linke Aufnahme ist mit 0.11%, die rechte mit 0.7% Feuchtigkeit. Aus einem Ausschnitt der rechten Aufnahme wurde die 3-Dimensionale Rekonstruktion in Abbildung 1.1 gewonnen. In dieser ist auch deutlich zu erkennen, dass die Kugeln dicht gepackt sind.

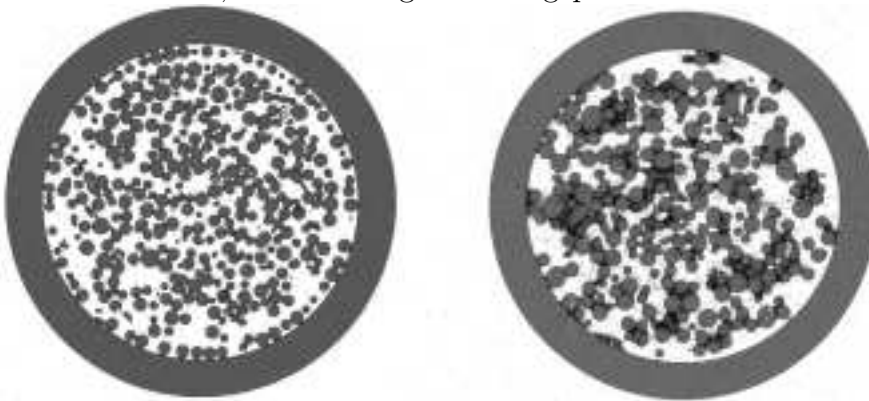


Abbildung 1.4: Die linke Aufnahme ist mit 1.8%, die rechte mit 10% Feuchtigkeit. In der rechten Aufnahme ist deutlich eine Cluster-Bildung zu sehen.

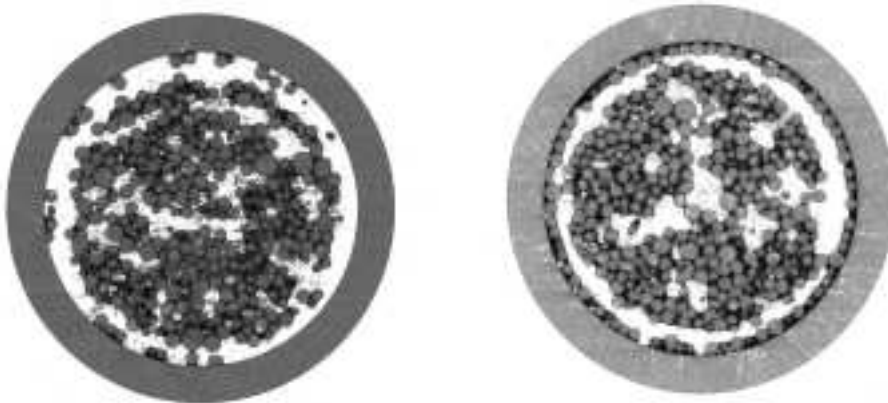


Abbildung 1.5: Die linke Aufnahme ist mit 15%, die rechte mit 20% Feuchtigkeit. Bei beiden Aufnahmen ist deutlich eine Affinität der Kugeln zum Rand zu sehen.

Verfügung. Ein weiteres Problem ist, dass beim Verdichten der Proben durch schütteln, einige der Glaskugeln zu Bruch gehen, d.h. die Polydispersität im Radius nimmt zu.

In Zukunft soll Versucht werden, sowohl die Diffusionskonstante D als auch die granulare Temperatur T_{Gran} direkt zu messen. Dies soll mit der Hilfe von Glaskugeln geschehen, die einen höheren Absorbtionskoeffizienten, als das umgebende Medium, besitzen. Die Fluidisierung soll durch horizontale Vibration erfolgen. Mit der heutigen Technik ist es möglich, laufend Aufnahmen von solch einer Konfiguration zu machen. Da diese Methode aber bisher nicht erprobt ist, kann nur sehr schwer gesagt werden, bis wann und ob auswertbare Ergebnisse vorliegen.

2 Molekulardynamik

Die Idee der Molekular-Dynamik ist es, die Newtonsche Differentialgleichung der Bewegung für jedes Teilchen \mathbf{p}_i am Ort \mathbf{r}_i mit Hilfe eines numerischen Integrators für den Zeitschritt Δt zu lösen. Dies hat den Vorteil, dass nahezu beliebige Potentiale zwischen den Teilchen angenommen werden können. Das Anwendungsgebiet dieser Methode ist daher extrem breit. Es werden sowohl ganze Galaxiencluster als auch Flüssigkeiten in Poren mit Hilfe der Molekular-Dynamik berechnet. Auf dem Gebiet der granularen Medien stellt sie bisher auch den einzigen Zugang zu Eigenschaften dieser Systeme dar. Auch Phasen-Diagramme von komplexer Flüssigkeiten können so berechnet werden, wobei hierbei normalerweise eine Monte-Carlo-Simulation benutzt wird. Der Vorteil von Monte-Carlo Simulationen ist, dass sehr große Teilchenzahlen verwendet werden können und die Ensembles im Rahmen der Maschinengenauigkeit thermodynamisch exakt sind. Leider kann mit einer Monte-Carlo-Simulation keine Hysterese-Wirkung simuliert werden, deshalb wird diese Methode nicht vorgestellt.

2.1 Intergratoren

Zur Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes Teilchen, welche allgemein die Form

$$\dot{x} = g(x, t) \tag{2.1}$$

besitzen stehen mehrere Methoden zur Verfügung die an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

2.1.1 Euler Verfahren

Das Euler Verfahren ist das denkbar einfachste Verfahren. Bei diesem wird eine Taylor-Entwicklung von $x(t)$ durchgeführt und nach dem ersten Glied abgebrochen. Man erhält so

$$x(t) = x(t_0) + \dot{x}(t_0)\Delta t + O(\Delta t^2)$$

daraus folgt

$$x(t + \Delta t) = x(t) + g(x, t)\Delta t$$

Für die Molekular-Dynamik ergibt sich so

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{x}_i + \mathbf{v}_i \Delta t \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i + \frac{\mathbf{f}_i(\mathbf{x}_i)}{m_i} \Delta t\end{aligned}\tag{2.2}$$

wobei m_i die Masse des Teilchens und $\mathbf{f}_i(\mathbf{x}_i)$ die Kraft, die auf das Teilchen am Ort \mathbf{x}_i wirkt ist. Der Fehler dieser Methode ist $\propto O(\Delta t^2)$. Sie ist deshalb für Molekular-Dynamik ungeeignet.

2.1.2 Runge-Kutta Verfahren

Beim Runge-Kutta Verfahren 2. Ordnung wird nun ein Zwischenschritt $k(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ in der Mitte des Intervalls Δt berechnet und damit die Funktion $g(x, t)$ ausgewertet. Es folgt somit

$$\begin{aligned}k\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &= x(t) + \frac{1}{2}\Delta t g(x(t), t) \\ x(t + \Delta t) &= x(t) + g\left(k\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right), t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\end{aligned}$$

Für die Molekular-Dynamik ergibt sich

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}, t)}{m} \\ \mathbf{x}(t + \Delta t) &= \mathbf{x}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \Delta t)\end{aligned}$$

Die Anzahl der Stützpunkte kann nun erhöht werden. So erhält man das Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung. Dazu werden im Intervall Δt vier Zwischenschritte berechnet

$$\begin{aligned}k_1 &= \Delta t g(x, t) \\ k_2 &= \Delta t g\left(t + \frac{\Delta t}{2}, x + \frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= \Delta t g\left(t + \frac{\Delta t}{2}, x + \frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= \Delta t g(t + \Delta t, u + k_3)\end{aligned}$$

Diese werden gewichtet und man erhält

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6}$$

Für die Newtonschen Bewegungsgleichungen ergibt sich so

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= \Delta t \mathbf{f}(x, t) \\
 \mathbf{a}_2 &= \Delta t \mathbf{f} \left(\mathbf{x} + \mathbf{v} \frac{\Delta t}{2} + \mathbf{a}_1 \frac{\Delta t}{8}, v + \frac{\mathbf{a}_1}{2} \right) \\
 \mathbf{a}_3 &= \Delta t \mathbf{f} \left(\mathbf{x} + \mathbf{v} \frac{\Delta t}{2} + \mathbf{a}_2 \frac{\Delta t}{8}, v + \frac{\mathbf{a}_2}{2} \right) \\
 \mathbf{a}_4 &= \Delta t \mathbf{f} \left(\mathbf{x} + \mathbf{v} + \mathbf{a}_3 \frac{\Delta t}{2}, v + \mathbf{a}_3 \right) \\
 \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{6} (\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_4) \\
 \mathbf{x}(t + \Delta t) &= \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\Delta t}{6} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)
 \end{aligned}$$

Der Fehler bei diesem Verfahrens ist $\propto O(\Delta t^5)$. Das Problem dieses Verfahrens ist aber, dass die Kraft bei einem Simulations-Schritt 4 mal ausgewertet wird. Außerdem müssen die Zwischenwerte $\mathbf{a}_1 \dots \mathbf{a}_4$ gespeichert werden, was diese Verfahren für die Praxis unbrauchbar macht.

2.1.3 Verlet Verfahren

Mathematische Grundlage

Beim Verlet Verfahren wird die Taylor-Entwicklung von $x(t + \Delta t)$ mit der Taylor-Entwicklung von $x(t - \Delta t)$ addiert. Somit fallen die ungeraden Komponenten der Taylor-Entwicklung heraus und man erhält

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) + x(t - \Delta t) + \dot{g}(x, t) \frac{\Delta t^2}{2}$$

Hierbei tritt die Geschwindigkeit $\dot{g}(x, t)$ nicht explizit auf. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen ergeben sich so zu

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} (\mathbf{f}(x(t), t) + \mathbf{f}(x(t + \Delta t), t + \Delta t)) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{f}(x(t), t) \quad (2.4)$$

Das Verfahren wird nun in folgender Art und Weise implementiert.

Integrationsbeginn:

Aus den bekannten Größen $x(t), v(t), f(x(t), t)$ kann mit Gleichung (2.4) der Ort $\mathbf{x}(t + \Delta t)$ und ein vorläufiger Wert von $\tilde{\mathbf{v}}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{f}(x(t), t)$ berechnet werden.

Kraftbestimmung:

Nun wird die neue Kraft am Ort $\mathbf{x}(t + \Delta t)$ und zur Zeit $t + \Delta t$ berechnet.

Integrationsende:

Jetzt wird der neue Wert für $\mathbf{v}(t + \Delta t) = \tilde{\mathbf{v}} + \frac{\Delta t}{2m} \mathbf{f}(x(t + \Delta t), t + \Delta t)$ berechnet.

Der Vorteil des Verfahrens ist, dass der Fehler $\propto O(\Delta t^4)$ ist und im Gegensatz zum Runge-Kutta Verfahren muss die Kraft pro Zeitschritt nur einmal berechnet und gespeichert werden. Deshalb wird in Übereinstimmung mit [HFP95] dieser Integrator für die nachfolgenden Simulationen benutzt.

Numerische Realisierung

Realisiert werden diese zwei Integrations-Schritte durch die Klassen `MD_int_vv_start` und `MD_int_vv_finish`. Die Simulation läuft so mit den folgenden Schritten ab

Erster Integrationsschritt:

Jedes Teilchen wird mit der Funktion `MD_int_vv_start` aufgerufen. Dieser führt den ersten Integrationsteil des Velocity-Verlet Verfahrens durch. Bei diesem Schritt werden alle Ortsänderungen vollzogen und die Kräfte, die auf die Teilchen wirken, null gesetzt.

Update der Zellen:

Da sich im vorherigen Schritt die Position der Teilchen verändert hat, müssen nun die Teilchen neu auf die Zellen verteilt werden, damit die Kräfte korrekt berechnet werden können.

Berechnung der Kräfte:

Bei diesem Schritt werden sowohl die Kräfte die auf Teilchenpaare, als auch die, die auf einzelne Teilchen wirken, berechnet.

Zweiter Integrationsschritt:

Nun wird der zweite Schritt der Integration mit Hilfe der Funktion `MD_int_vv_finish` durchgeführt. Es wird hier nur die Geschwindigkeit der Teilchen verändert. Daher muß kein update der Zellen durchgeführt werden.

Auswertung:

Die benötigten Auswertungen werden durchgeführt. Also z.B. Berechnung der Energie und Viriale.

In der Simulation werden diese zwei Integrations-schritte in zwei getrennten Unterprogrammen oder konkret in zwei Klassen realisiert. Ein Ausschnitt der Implementierung ist im folgenden zu sehen:

```
template<class P>
void MD_int_vv_start<P>::operator()(P& p) {
    blitz::TinyVector<double, 3> dx(p.v);
    blitz::TinyVector<double, 3> df(p.f);
    dx *= dt;
    df *= .5*dt;
```

```

    p.v += df;
    df *= dt;
    dx += df;
    p.x += dx;
    p.dx += dx;
    p.x *= p.invers_mass;
    p.v *= p.invers_mass;
    p.Epot = 0.;
    p.f = 0.,0.,0.;
}

```

```

template<class P>
void MD_int_vv_finish<P>::operator()(P& p) {
    blitz::TinyVector<double,3> df(p.f);
    df *= .5*dt*p.invers_mass;
    p.v += df;
}

```

Hierbei wird der Datentyp `blitz::TinyVector<double, 3>`, der in diesem Fall einen 3 dimensionalen Vektor darstellt benutzt. Die beiden Vektoren `dx` und `df` werden mit der Geschwindigkeit bzw. der Kraft die auf das Teilchen wirkt, initialisiert. Auch wird hier das Kürzel `+=` verwendet, was soviel bedeutet wie: $a += 1 \iff a := a + 1$. Für jedes Teilchen wird auch die mittlere Versetzung `dx` berechnet, die für die Berechnung der Diffusionskonstante D benötigt wird.

Es findet nur eine Zuweisung für die Vektoren pro Rechenschritt statt, so dass in diesem zeitkritischen Teil, keine temporären Variablen vom Compiler eingefügt werden. Deshalb wird auch die inverse Masse und nicht die reale Masse benutzt, da die Division wesentlich mehr Rechenschritte benötigt, wie die Multiplikation.

Zur näheren Beschreibung des benutzten Pakets sei auf [Vel] verwiesen.

2.2 Periodische Randbedingungen

Im allgemeinen können, im Verhältnis zu realen Systemen, nur sehr kleine Systeme simuliert werden. Deshalb kann die Wechselwirkung mit den Wänden Artefakte in den zu messenden Größen hinterlassen¹ und es ist sinnvoll periodische Randbedingungen zu verwenden. Dabei wird ein Teilchen, wenn es den Rand der Simulation überschreitet, auf den gegenüberliegenden Rand der Simulation kopiert.

¹Eine einfache Randbedingung ist es z.B. den Impuls beim Überschreiten der Wand umzukehren. Dies entspricht aber einer unendlich hohen Potential-Barriere. Somit lässt sich dieses Potential nicht stetig differenzieren, was wiederum zur Artefakten in den zu messenden Größen führt.

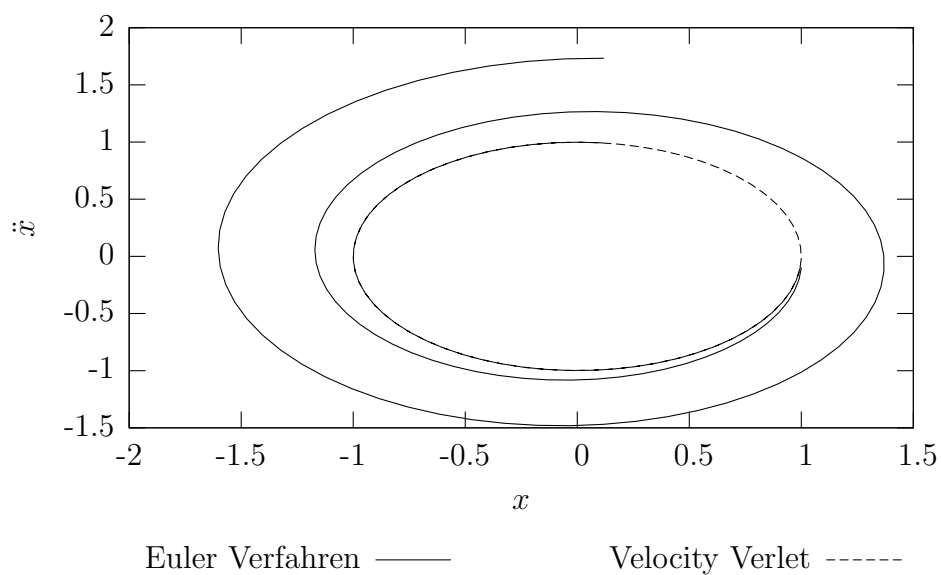


Abbildung 2.1: Phasenraumdiagramm eines harmonischen Oszillators mit der Differentialgleichung $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$. Die Differentialgleichung wurde mit jeweils einem Velocity-Verlet und einem Euler Integrator durchgeführt. Der Zeitschritt dt ist 0.01, $\omega_0 = 1$

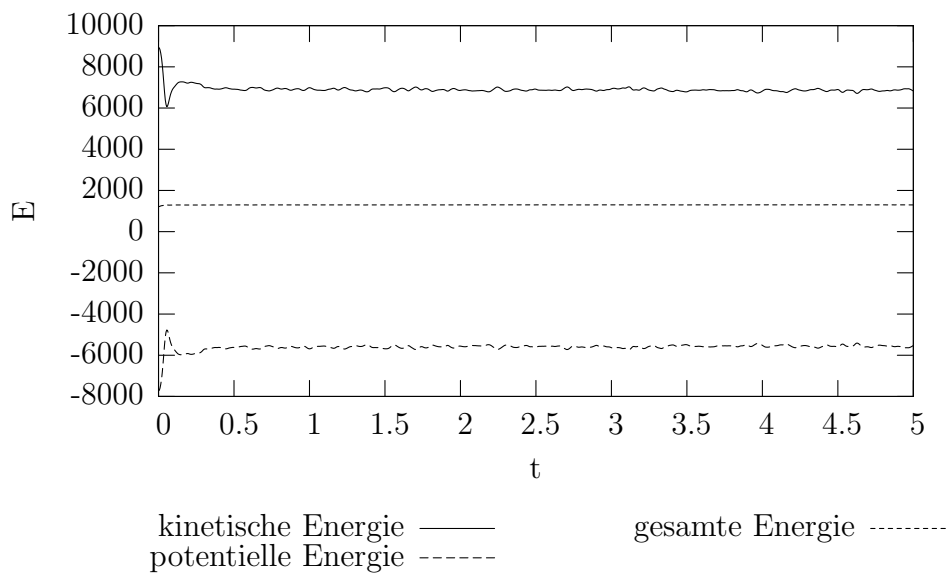


Abbildung 2.2: Kinetische, potentielle und Gesamtenergie einer Lennard-Jones-Simulation mit 2000 Teilchen. Die Temperatur ist 2.2 der Druck 1.4. Siehe auch Abschnitt 5.1.2.

2.3 Linked-Cell Technik

Bei jedem Zeitschritt muss für jedes Teilchen-Paar dessen Wechselwirkung berechnet werden. Die Zahl der Tuple ist

$$\binom{n}{2} = \frac{1}{2}n(n-1) \propto n^2$$

d.h. der Rechenaufwand steigt quadratisch mit der Anzahl der Teilchen. Da sowohl das ein Hardcore als auch ein Lennard-Jones-Potential stark mit dem Teilchen-Abstand abfällt, ist es möglich einen cut-off-Radius, so zu wählen, dass nur die nächsten Nachbarn betrachtet werden müssen. Es gibt hierfür 2 einfache Möglichkeiten zum Auffinden der Nachbarn.

1. Nachbarn-Liste:

Hierbei wird pro Teilchen eine Liste mit den nächsten Nachbarn verwaltet. Es ist nun zwar einfach herauszufinden, ob ein Teilchen nicht mehr zu den nächsten Nachbarn zählt, da der Abstand zur Bestimmung der Teilchen-Paar-Wechselwirkung benötigt wird. Ist dieser nun größer wie der cut-off-Radius, so kann dieses Teilchen aus der Liste gestrichen werden. Aber um herauszufinden ob neue Teilchen in diese Liste aufgenommen werden müssen, muss der Abstand aller Teilchen-Paare berechnet werden. Das macht diese Methode für eine große Anzahl der Teilchen recht langsam [HFP95].

2. Linked-Cell Technik:

Bei dieser Technik wird die große Simulations-Zelle in kleiner Zellen zerlegt. Ihr Abstand wird so gewählt, dass alle Teilchen mit dem Abstand des cut-off-Radius, in dieser Zelle oder in einer Nachbarn-Zelle sind. Es müssen also pro Simulations-schritt nur die Teilchen-Paare innerhalb der eigenen Zelle, und die der Nachbar-Zelle betrachtet werden.

Da für diese Arbeit nur die Linked-Cell Methode benutzt wurde, wird diese hier näher besprochen.

2.3.1 Performance und Größe der Unter-Zellen

Die Seitenlänge einer kubischen Unter-Zelle muss mindestens so groß wie der cut-off Radius sein, da sonst eventuell nicht alle Teilchen-Paare, die innerhalb des cut-off Radius liegen, berücksichtigt werden. Die Seitenlänge einer Unter-Zelle liegt also zwischen einfacher und doppelter Länge des cut-off-Radius.

Durch folgende Überlegung lässt sich zeigen, dass der Aufwand zur Berechnung mit der Anzahl N der Teilchen geht. Das Volumen der gesamten Simulations-Zelle ist proportional zur Anzahl der zu simulierenden Teilchen.

$$V \propto N$$

Für die Seitenlänge der Simulations-Zelle gilt also

$$l \propto \sqrt[3]{N}$$

die Anzahl der Unter-Zellen n ist also

$$n \propto \frac{l^3}{l_c^3} \propto N$$

wobei l_c der cut-off-Radius ist. Nun müssen pro Zeitschritt nur die direkten Nachbar-Zellen betrachtet werden. Der Aufwand zum Auffinden der Nachbarpartikel wächst also nur mit der Anzahl der Teilchen N und nicht mehr mit N^2 , wie es ohne den cut-off-Radius nötig wäre.

Die Zuordnungen, in welche Zelle ein Teilchen gehört, kann bei einer kubischen Unter-Zelle durch eine einfache modulo-Division durchgeführt werden. Jeder Unter-Zelle wird ein Positions-Vektor \mathbf{b} , $b_i \in \mathbb{N}$ in folgender Art und Weise zugeordnet, so dass $[0, 0, 0]$ die Zelle in der linken unteren Ecke bezeichnet und $[n_{xmax}, n_{ymax}, n_{zmax}]$ die rechte obere Ecke. So ist die Beziehung zwischen dem Orts-Vektor \mathbf{r} eines Teilchens mit dem Positions-Vektor der zugehörigen Zelle gegeben durch

$$r_i \% l_i = b_i$$

wobei l_i die Länge der Unter-Zelle ist.

2.3.2 Realisierung

Die Berechnung aller Paar-Wechselwirkungen wird durch den Aufruf der Funktion `for_each_pair()` realisiert. Jedes Paar im Abstand des cut-off-Radius wird dadurch aufgerufen. Um zu verhindern, dass ein Teilchen-Paar doppelt aufgerufen wird, wird pro Unter-Zelle nur die Wechselwirkung mit 13 Nachbarn aufgerufen. Wird dies nach einem entsprechenden Muster ausgeführt, werden trotzdem alle Teilchen-Paare aufgerufen, wie man in Abbildung 2.3 sehen kann.

2.3.3 Alternative Geometrie der Unter-Zellen

Bei der vorherigen Betrachtung wurde eine quadratische Parkettierung gewählt. Obwohl in der mir bekannten Literatur keine andere Möglichkeiten zur Parkettierung, außer der quadratischen erwähnt wird, sollen alternative Parkettierungen kurz betrachtet werden. Ob diese einen Vorteil bringen muss aber noch näher untersucht werden.

Sind die Teilchen nun gleichmäßig über die Simulations-Zelle verteilt, so gilt wie im vorherigen Abschnitt

$$N_u \propto V_u$$

wobei V_u und N_u das Volumen und die Anzahl der Teilchen in der Unter-Zelle bezeichnet. Wie schon erwähnt ist nun die Rechenzeit proportional zu der Anzahl der zu berechnenden Paare. Es ist also sinnvoll Unter-Zellen mit möglichst kleinem Volumen zu wählen.

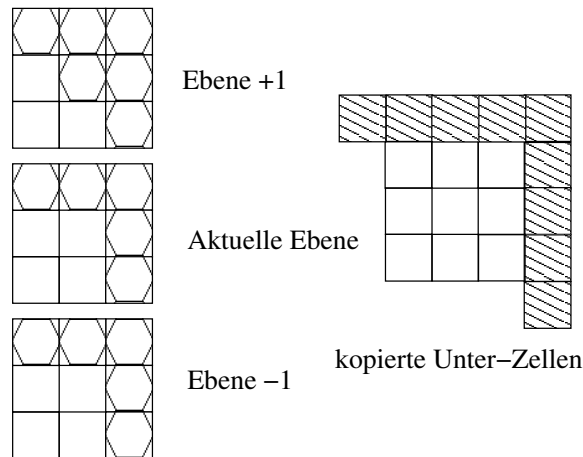


Abbildung 2.3: Für die Berechnung der Paarwechselwirkung müssen nur die Teilchen in den gekachelten Zellen berücksichtigt. Wird für jede Zelle dieses Muster benutzt, so werden alle Paar-Wechselwirkungen berücksichtigt. Daraus folgt auch, welche Zellen bei periodischen Randbedingungen kopiert werden müssen.

2 Dimensionen:

Bei der Parketierung mit gleichseitigen Sechsecken mit mindestens der Länge des cut-off-Radius l_c , muss nur die Hälfte der 6 Nachbar-Zellen berücksichtigt werden. Mit einem quadratischen Gitter hingegen sind es 8, wobei aber zu beachten ist, dass ein regelmäßiges Sechseck eine $\frac{3\sqrt{3}}{2}$ größere Fläche besitzt. Somit ist das Verhältnis der Flächen der Nachbarn die beachtet werden müssen, und auch Rechen-Aufwand, zwischen quadratischer und Sechseck-Parketierung $\frac{8 \cdot a^2}{6 \cdot \frac{3\sqrt{3}a^2}{2}} \approx 1.02$. Die zu berücksichtigende Fläche und somit der Rechenaufwand ist so ca. um 2% geringer.

Werden hingegen gleichseitige Dreiecke mit einer Seitenlänge $a > \frac{2}{\sqrt{3}}$ verwendet, gilt für die Höhe $h > l_c$ und es ist ein Parketierung wie in Abbildung 2.4 möglich. Hierbei muss die Paar-Wechselwirkung mit 12 Nachbar-Zellen berechnet werden. Der Rechenaufwand erhöht sich, analog zum vorherigen Beispiel um ca. 25%.

3 Dimensionen:

Hier ist der Aufwand eine Parketierung zu finden, die günstiger ist, nicht trivial.

Alternative Geometrien können den Rechenaufwand verringern, wobei dem aber ein größerer Verwaltungsaufwand der Zellen gegenübersteht. Auch die Implementierung von periodischen Rand-Bedingungen ist wesentlich schwieriger, wobei dieser Aufwand mit steigender Teilchenzahl und somit Volumen immer kleiner wird. Eine nähere Betrachtung alternativer Parketierung, insbesondere unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse aus dem Gebiet der Quasikristalle, ist sicher sinnvoll.

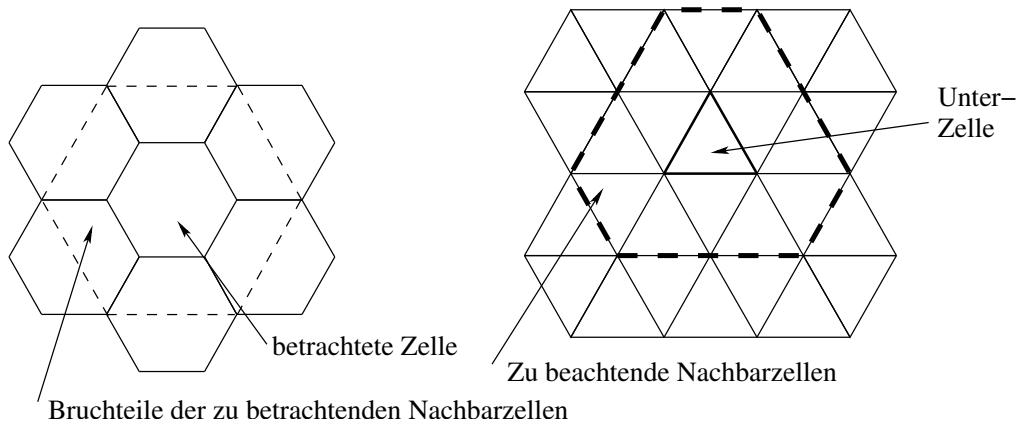


Abbildung 2.4: Parketierung mit gleichseitigen Sechsen und Dreiecken mit den zu beachtenden Nachbarn in 2 Dimensionen

2.4 Messung physikalischer Größen einer MD-Simulation

Bei einer MD-Simulation sind nur die Koordinaten der Teilchen und die Teilchengeschwindigkeit direkt zugänglich. Die restlichen Größen müssen wie folgt gemessen werden, siehe hierzu auch [HFP95].

2.4.1 Energie

Die kinetische Energie ist in einer MD-Simulation, eine der am einfachsten zu bestimmende Größe. Sie ist gegeben durch

$$E = \sum_{i=0}^N \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2$$

Auch die potentiellen Energien lassen sich einfach berechnen, sofern das Potential integral ist. Bei periodischen Randbedingungen besteht außerdem das Problem, dass die potentielle Energie des Teilchens einen Sprung beim Übergang zwischen diesen macht. Analog lässt sich natürlich auch die Temperatur berechnen.

$$k_b T = \frac{1}{2} \langle m \dot{x}^2 \rangle$$

Die Temperatur wird in Abschnitt 5.2.1 benutzt um die Isothermen zu bestimmen. Für sämtliche Simulationen gilt $k_b = 1$ und $m = 1$.

2.4.2 Druck

Für die Isothermen und die Bestimmung des kritischen Punktes in Abschnitt 5.2.1 wird der Druck benötigt. Dieser ist auch in den Abbildungen 5.4, 5.6 und 5.7 zu sehen. Die

Bestimmung des Drucks erfolgt mit Hilfe des Virialsatzes.

$$\langle E_{kin} \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle$$

Hier ist \mathbf{F}_i die Summe aller Kräfte auf das Teilchen i und \mathbf{r}_i der Ortsvektor. Die Kräfte können nun in die Paar-Wechselwirkung F_{ij} und die äußeren Kräfte, also die der Wand zerlegt werden.

$$\left\langle \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = \left\langle \sum_i \mathbf{F}_i^{Wand} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

Der Druck ist makroskopisch als die Kraft $p df$ die auf das Flächenstück df wirkt definiert. So folgt

$$\left\langle \sum_i \mathbf{F}_i^{Wand} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = - \oint p \mathbf{r}_i \cdot d\mathbf{f}$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$\oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{f} = 3V$$

folgt

$$p = \frac{2}{3V} \langle E_{kin} \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$

2.4.3 Diffusionskonstante

Wie in [SSH03] wird auch in dieser Arbeit die Diffusionskonstante für die Bestimmung eines fest-flüssig Phasentübergang in Abschnitt 3.3 verwendet. Die Diffusionskonstante D wird mit Hilfe der Teilchenverschiebung $d\mathbf{x} = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|$ bestimmt. Hierfür wird von der der Lösung der Diffusionsgleichung

$$w(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3}{2}} \exp \left[\frac{-(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)}{4Dt} \right]$$

ausgegangen. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit $w(\mathbf{r}, t)$, ein Teilchen am Ort \mathbf{r} zur Zeit t zu finden. Mit der Beziehung

$$\langle |(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^n| \rangle = \int d\mathbf{r} w(\mathbf{r}, t) |(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^n|$$

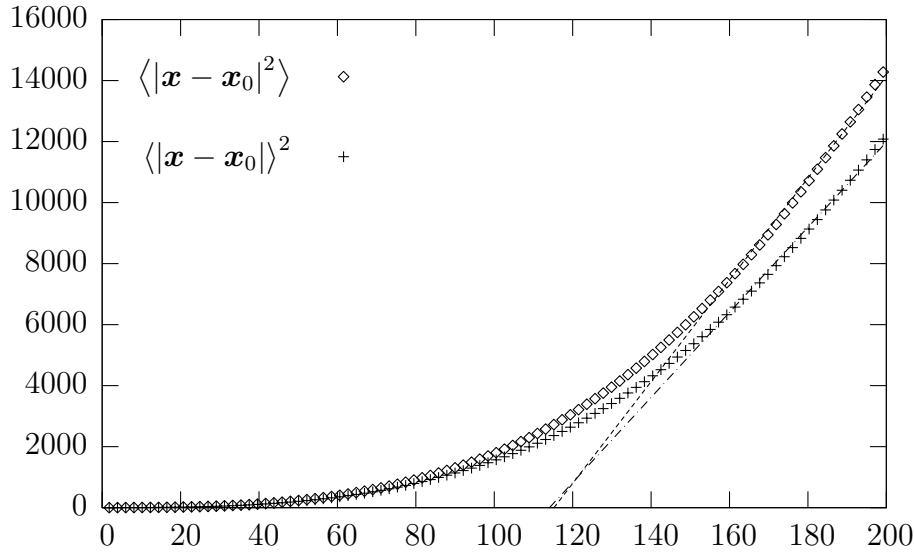


Abbildung 2.5: Die Diffusionskonstante für $\langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle$ und $\langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle^2$ betragen 27.79 und 27.38. In diesem Plot wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit, nur jeder 20. Datenpunkt gezeigt.

Die Taylor-Entwicklung der ersten vier Potenzen liefert

$$\begin{aligned} \langle |(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)| \rangle &= 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \\ \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \rangle &= 6Dt \\ \langle |(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^3| \rangle &= \frac{32(Dt)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \\ \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^4 \rangle &= 60(Dt)^2 \end{aligned}$$

Somit folgt

$$D = \frac{\pi}{16} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle \quad (2.5)$$

$$D = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle^2 \quad (2.6)$$

Zur Berechnung wird $\langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle$ und $\langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle^2$ ausgegeben und jeweils an die Enden eine Gerade angenähert. Deren Steigungen sind proportional zu der Diffusionskonstante.

2.4.4 Korrelationsfunktion

Eine wichtige Größe zur geometrischen Beschreibung komplexer Systeme ist die 2-Punkt-Korrelationsfunktion. Sie wird in Abschnitt 4.2.5 benötigt. Sie ist definiert durch

$$k^{(2)}(r) = \frac{1}{\langle \rho \rangle^2} \int d\mathbf{r}'^3 \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

Für die numerische Berechnung der 2-Punkt-Korrelationsfunktion einer gegebenen Konfiguration von Punkten wird der Abstand δx für jedes Teilchenpaar berechnet, und dieser in ein Histogramm mit n Klassen, Bins genannt, eingetragen. Für die 2-Punkt-Korrelationsfunktion muss jede dieser Bins des Histogramms, noch mit dem Faktor

$$f = \frac{1}{\delta x l_n}$$

normiert werden, wobei hier l_n die Größe der Bin ist. Jede Bin enthält also die Teilchen, die sich in der Kugelschale i im Abstand $i\Delta x_i$ befinden. Diese wird dann mit der durchschnittlichen Anzahl der Teilchen, die sich in dieser Kugelschale befinden normiert.

2.5 Ereignisgesteuerte Technik

Eine andere, häufig benutzte Methode zur Simulation granularen Medien, ist die so genannte ereignisgesteuerte Technik. Obwohl in dieser Arbeit die Abschnitt 2.1.3 beschriebene Technik verwendet wird, wird der Vollständigkeit halber die ereignisgesteuerte Technik vorgestellt. Bei dieser kann aber nur ein Hardkugelpotential simuliert werden. Sie wird in zur Simulation trockener Granulate häufig eingesetzt. Es basiert auf folgenden Schritten.

- Da zwischen den Teilchen, außer wenn sie sich berühren, keine Kräfte wirken, wird ein recht großer Zeitschritt gewählt und ausgeführt.
- Dann werden alle Überlappung der Teilchen registriert, falls sich keine Teilchen-Paare überlappende, wird ein weitere Zeitschritt durchgeführt.
- Für jedes überlappende oder berührende Teilchen-Paar wird nun der Zeitpunkt bestimmt, bei dem sie sich berührt hätten.
- Von diesen ermittelten Zeitschritten wird nun der kleinste bestimmt.
- Der erste Zeitschritt wird verworfen, und es wird nun ein Zeitschritt bis zu dem im vorherigen Schritt bestimmten Zeitpunkt gemacht.
- Die Impulse des sich nun berührenden Teilchen-Paares wird umgedreht und mit dem Restitutionskoeffizient multipliziert.

Zum Vergleich dieser Methode mit herkömmlichen MD-Simulationen siehe [SCB⁺94].

3 Granulare Materie

Bei trockenen granularen Medien ist Fluidisierung ein bekanntes Phänomen. Hierbei werden aber immer trockene Granulate betrachtet, es herrschen also keine attraktiven Kräfte zwischen den Teilchen. Diese Medien werden durch den Restituionskoeffizient bestimmt, der die inelastische Kollision zweier Teilchen beschreibt. Ist E_{kin} die kinetische Energie zweier Teilchen vor dem Stoß, so ist die Energie nach einem inelastischen Stoß E'_{kin} gegeben durch

$$E'_{kin} = \ell E_{kin}$$

wobei ℓ der Resituionskoeffizient ist. Typische Größen dieses Parameters sind z.B für Stahlkugeln $\ell = 0.98$ und für Glaskugeln $\ell = 0.7$ [KK87].

Für fluiden Sand wurde schon von Bagnolds die Viskosität η eingeführt. Diese ist im Gegensatz zu Newtonschen Flüssigkeiten nicht konstant, sondern abhängig von der Scherkraft. Zur besseren Beschreibung wurde eine kinetische Gas-Theorie zur Beschreibung dieses Phänomens entwickelt [Haf83][HL98][Her93][Her02]. Diese soll im Folgenden in ihren Grundzügen nach [Her02] präsentiert werden.

3.1 Kinetische Gastheorie trockener granularer Medien

3.1.1 Repräsentatives Volumen Element

Ein wichtiger Grundsatz der kinetische Gastheorie der Thermodynamik ist die Existenz des thermodynamischen Limes, d.h die System-Eigenschaften sind, wenn dieser erreicht wird, nicht mehr abhängig von der Größe des betrachteten Systems. Dieser wird erreicht wenn die Anzahl der betrachteten Teilchen im System unendlich groß ist. Ist er erreicht, so kann das System in repräsentatives Volumenelement (RVE) zerlegt werden. Ein solches Element enthält genügend Moleküle, so dass die Eigenschaften wie Energie, Dichte und Geschwindigkeit der Teilchen, für alle Teilchen in der Region repräsentativ sind. Die Länge einer solchen repräsentativen Box sollte aber auch so klein sein, dass makroskopische Größen wie z.B Geschwindigkeit und Dichte keinen Gradienten in dieser aufweisen. Kann eine solches Element formuliert werden, so kann ein thermodynamischer Ansatz zur Beschreibung des zu betrachtenden Mediums benutzt werden. Experimentell kann für eine Flüssigkeit z.B der Druck und Geschwindigkeitsgradient im mm Bereich gemessen werden. Das kleinste RVE hat also ein Volumen von $V \approx 1\text{mm}^3$, und enthält somit ca. 10^{20} Teilchen. Man erhält so hervorragende Durchschnittswerte für die mikroskopischen Eigenschaften der Teilchen. Dasselbe Volumen Sand enthält aber nur zwischen 1 – 100 Teilchen, was es unmöglich macht, die Bedingungen für ein RVE zu erfüllen.

Ein weiteres Problem ist die Dissipation im System. Sie führt zu einem starken Gradienten in der kinetischen Energie. Nimmt man eine Kette von n Teilchen in einem System an, so verliert diese bei jedem Stoß ihrer Teilchen Energie. Bei jeder Kollision geht ein ℓ -tel der kinetische Energie verloren. Das n -te Teilchen erhält so nur noch den ℓ^{n-1} Bruchteil der Energie. Somit nimmt die kinetische Energie in solch einer Kette exponentiell mit deren Länge x ab, und man erhält so

$$E(x) \propto \exp\left(\frac{x}{2r} \ln(\ell)\right)$$

wobei r der Radius eines Teilchens ist. Es kann so eine charakteristische Dissipationslänge $l_c = -\frac{2r}{\ln \ell}$ definiert werden. Für das maximale RVE mit der Länge l gilt so $l < l_c$, was die Genauigkeit von Mittelwerten drastisch senkt.

Trotz dieser Schwierigkeiten kann eine kinetische Gastheorie entwickelt werden.

3.1.2 Erhaltungssätze

Die im vorherigen Abschnitt erwähnte thermodynamische Theorie baut auf folgenden Erhaltungssätzen auf.

Massenerhaltung

Da keine Materie verloren gehen kann, kann die Massenerhaltung wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\mathbf{V}\rho) = 0$$

wobei \mathbf{V} das globale Geschwindigkeitsfeld ist. Da granulare Materie als inkompressibel angenommen werden kann verkürzt sich das ganze zu

$$\nabla \mathbf{V} = 0$$

Impulserhaltung

Die Navier-Stokes Gleichung kann für granulare Medien wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho V_i) + \sum_k \nabla_k(\rho V_i V_k) = -\nabla_i p + \rho g_i + \sum_k \nabla_k \eta \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{V_k}{\partial x_i} \right)$$

mit dem Druck p und der Viskosität η .

Energie-Erhaltung

Da ein solches System keine potentielle Energie enthält, ist gesamte Energie durch die kinetische Energie gegeben. Sie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie des globalen Geschwindigkeitsfelds \mathbf{V} welches definiert ist als

$$\mathbf{V} = \langle \mathbf{v} \rangle$$

Hinzu kommt noch die Abweichung der Geschwindigkeit der Teilchen \mathbf{u} von dem globalen Geschwindigkeitsfeld \mathbf{V} .

$$u^2 = \langle \mathbf{v}^2 \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle^2$$

Daraus ergibt sich für die Gesamtenergie

$$E = \frac{1}{2}\rho\mathbf{V}^2 + \frac{1}{2}\rho u^2 \quad (3.1)$$

Somit kann die granulare Temperatur

$$T_{Gran} = \frac{1}{2}\rho u^2 = \frac{1}{2}\rho (\langle \mathbf{v}^2 \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle^2) \quad (3.2)$$

formuliert werden.

Der Begriff der Temperatur in einem System, das sich offensichtlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist problematisch. Er kann gerechtfertigt werden, wenn die von außen zugeführte Energie zusammen mit Dissipation als Wärmebad gesehen wird [Her93]. Im Unterschied zu molekularen Flüssigkeiten, ist diese die thermische Energie von granularen Medien in derselben Größenordnung wie die des globalen Geschwindigkeitsfeldes \mathbf{V} . Die granulare Temperatur T_{Gran} wird zusammen mit dem Diffusionskoeffizienten D zur Detektion des fest-flüssig Phasenübergangs benutzt. Diese Phasenübergänge sind in Abschnitt 3.3 gezeigt.

3.1.3 Folgerungen

Bagnolds Gesetz

Mit Hilfe dieser kinetischer Gastheorie können nun Ausdrücke für η, κ in Abhängigkeit von p, T_{Gran} und ρ gewonnen werden. Es soll hier Viskosität η bestimmt werden. Diese ist definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen der Scherspannung σ und dem Gradienten des Geschwindigkeitsfelds

$$\sigma = \nu \frac{dV}{dx} = \nu \frac{\Delta v}{2r} \quad (3.3)$$

wobei s der durchschnittliche Abstand zwischen Teilchen ist. Nun ist σ der Impulsübertrag per Zeit und Flächeneinheit

$$\sigma \propto \frac{m\Delta V}{(s+2r)^2} \frac{u}{s} \approx 2\rho r^2 \frac{u}{s} \frac{\Delta V}{r} \quad (3.4)$$

Aus dem Vergleich der Gleichungen (3.3) und (3.4) erhält man folgende Beziehung, welche auch Bagnolds Gesetz genannt wird, und von diesem in [Bag54] aufgrund experimenteller Befunde formuliert wurde.

$$\eta \propto \rho r^2 \frac{u}{s}$$

3.1.4 Abkühlung

Wie in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, wirkt die Dissipation zusammen mit der äußeren Scherkraft, wie ein Wärmebad. Nach abschalten dieser äußeren Kraft wird das System durch die Dissipationsrate bestimmt. Diese ist der Verlust von Energie pro Zeit und Volumeneinheit. Der Energieverlust pro Kollision ist $(1 - \ell)\frac{1}{2}mu^2$. Somit ist die Dissipationsrate

$$I \propto (1 - \ell)\rho\frac{u^3}{s}$$

Die Abnahme der Energie ist die Dissipationsrate und so folgt

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -I$$

Mit Gleichung (3.1), und unter der Annahme, dass $\mathbf{V} = 0$ ist folgt

$$\frac{1}{2}\rho\frac{\partial}{\partial t}u^2 = -c(1 - \ell)\rho\frac{u^3}{s}$$

hierbei ist c eine Proportionalitätskonstante. Mit Separation der Variablen ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{du}{u^2} &= -\frac{c(1 - \ell)}{s}dt \\ \frac{1}{u} &= \frac{c(1 - \ell)}{s}t + \frac{1}{u_0}\end{aligned}$$

wobei hier die Randbedingung $u(0) = u_0$ angenommen wird. Mit der Relaxationszeit $\tau = \frac{s}{u_0c(1-\ell)}$ ergibt sich so

$$u(t) = \frac{u_0}{1 + \frac{t}{\tau}}$$

Für den elastische Limes, also $\ell = 1$, bleibt u und somit die Energie konstant. Bei endlichem Restituionskoeffizient nimmt u aber wie $\frac{1}{t}$ ab, und für die Energie gilt

$$E \propto \frac{1}{t^2} \tag{3.5}$$

Dieser quadratische Energieabfall wurde numerisch für granulare Gase nachgewiesen [MY96] und ist auch in einer kleinen Größenordnung in Abbildung 3.11 zu sehen.

3.2 Aufbau und Eigenschaften der Simulation

3.2.1 Realisierung der granularen Kraft

Herkömmliche Simulationen beruhen entweder auf dem spring-dashpot-Modell oder sind Ereignis-gesteuert [SCB⁺94][HL98]. Bei dieser Simulation wird ein anderer Weg gewählt.

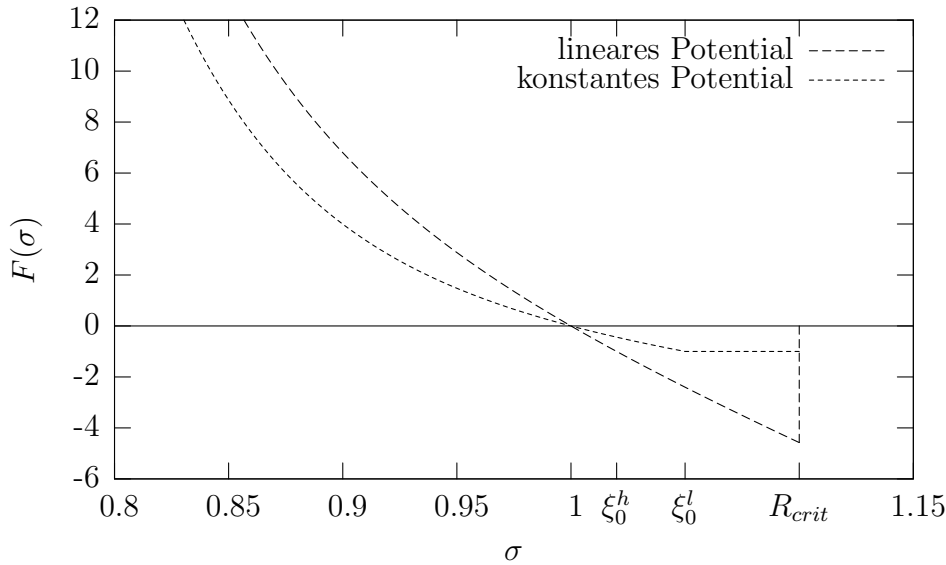


Abbildung 3.1: Kraftverlauf bei linearem und und konstanten Potential. Beim linearen Potential ist $\xi_0^h = 1.02$ und $R_c = 1.1$, beim konstanten $\xi_0^l = 1.05$ und $R_c = 1.1$.

Die Dissipation wird in diesem System über die Hysterese von Wasserbrücken verursacht, d.h die Teilchen verlieren beim Stoß keine Energie, aber es bildet sich eine Wasserbrücke zwischen ihnen. Ist der Abstand zwischen Teilchen größer wie der kritische Radius R_c , wird die Brücke getrennt. Die Arbeit die gegen das Potential der Wasserbrücke verrichtet wurde geht verloren. Das Potential ist wie folgt aufgebaut und auch in Abbildung 3.1.

Hardcore Eigenschaften:

Hierfür wird analog zum Lennard-Jones-Potential ein r^{-13} Potential verwendet.

Kraft-Wirkung der Wasserbrücke:

Diese wird als $\propto r$ oder als konstant angenommen.

Hysterese:

Es wird ein Hysterese-Wirkung folgender Art und Weise im System formuliert, bei der die Wasserbrücke nur zwischen Teilchen, die sich zuvor berührt haben, existiert. Dies entspricht auch der physikalischen Realität.

Da für die Integration kein Potential, sondern die Kraft benötigt wird, wird auch nur die Kraft formuliert. Sie ist gegeben durch

$$F(r) = F_0 \left[\left(\xi^{-13} - \frac{\xi - 1}{(\xi_0 - 1) \xi_0^{13}} \right) - 1 \right] \tag{3.6}$$

wobei gilt

$$\xi = \frac{\delta x}{R_a + R_b}$$

Bei $\xi = 1$ berühren sich die zwei Teilchen. Ist der Abstand kleiner wirkt der Anteil des harten Kerns ähnlich wie beim LJ-Potential durch den Kraftanteil $\propto \xi^{-13}$.

Für die Wasserbrücke kann nun ein harmonisches oder ein lineares Potential angenommen werden. Für ein harmonisches Potential spricht, dass sich hierbei zwei Teilchen, sobald sie über die Brücke verbunden sind, wie ein harmonischer Oszillator verhalten, die Brücke also wie eine kleine Feder zwischen den Teilchen wirkt. Für das lineare Potential hingegen, dass diese das Potential einer Wasserbrücke besser repräsentieren [WAJS00]. In dieser Simulation sollen beider untersucht werden.

Falls ein linearer Kraft-Verlauf angenommen wird, wirkt die Kraft bis zum Abstand R_c . Wird hingegen ein konstanter Kraft-Verlauf angenommen, so wirkt diese nach Gleichung (3.6) bis zu $\xi = \xi_0$. Ab diesem Punkt wird eine konstante Kraft vom Betrag 1 bis zum Abstand R_c angenommen.

Realisierung

Für das lineare Potential wurde $\xi_0^l = 1.05$ für das harmonische $\xi_0^h = 1.02$ verwendet. Die numerische Realisierung des lineare Potentials sieht folgendermaßen aus

```

template<class T>
void Hard<T>::operator()(T& i, T& j) {
    Dvec dist(i.x);
    double ds2, ds;
    std::vector<int>::iterator such_i, such_j;
    such_i = std::find(i.vnn.begin(),
                      i.vnn.end(), j.index);
    such_j = std::find(j.vnn.begin(),
                      j.vnn.end(), i.index);
    dist -= j.x;
    ds2 = blitz::dot(dist, dist);
    ds = sqrt(ds2);
    double x(ds/(i.radius+j.radius));
    if(x < 1.1 && such_i != i.vnn.end()
        && such_j != j.vnn.end()) {
        double kraft;
        kraft=(1/(gsl_sf_pow_int(x,13))
              -(x-1)/(0.026516))-1;
        Dvec f(dist);
        f *= kraft/ds;
        i.f += f;
        j.f -= f;
        goto ende;
    }
    if(x <= 1 && such_i == i.vnn.end()
        && such_j == j.vnn.end()) {
        i.vnn.push_back(j.index);
    }
}

```



```

        j.vnn.push_back(i.index);
        goto ende;
    }
    if(x > 1.1 && such_i != i.vnn.end()
        && such_j != j.vnn.end()) {
        i.vnn.erase(such_i);
        j.vnn.erase(such_j);
        goto ende;
    }
    ende;;
}

```

Da jedes Teilchen einen eindeutigen Index besitzt, wird dieser benutzt um festzustellen, ob zwischen zwei Teilchen eine Wasserbrücke existiert oder nicht. Jedes Teilchen hat also eine Liste, hier `index` genannt, in welcher alle Nachbarn, zu denen es eine Wasserbrücke besitzt registriert sind. Diese wird mit dem Befehl `std::find()` durchsucht. Falls der Index des anderen Teilchens in der Liste ist, zeigt der Iterator `such_i` bzw. `such_j` auf den entsprechenden Eintrag in der Liste. Ist der Index in der Liste hingegen nicht vorhanden, so zeigt der Iterator auf das Ende der Liste. Näheres zu Iteratoren findet sich in [Str92]. Wird nun der kritische Radius überschritten, wird der jeweilige Nachbar aus der Liste gelöscht.

Zukünftige Möglichkeiten

Eine andere mögliche Realisierung wäre, den Anteil des harten Kerns mit der Hertzschen Kraft zu simulieren. Die Hertzsche Kraft beschreibt die Kraft, welche bei der mechanischen Deformation zweier Kugeln entsteht.

Es kann auch versucht werden die Wasserbrücken besser zu simulieren, da die Kraft, welche eine Wasserbrücke, in Abhängigkeit ihrer Länge ausübt, in der Literatur bekannt ist [WAJS00].

3.2.2 Erzeugen der Anfangskonfiguration

Die Simulationen sollen mit Dichten in der Nähe der random (amorphous) jammed packing, also für $\rho \approx 0.64$ stattfinden. Es ist nicht trivial eine Konfiguration mit einer solchen Dichte zu erzeugen. Folgende Methoden sind mir bekannt:

- Es wird ein fcc-Gitter erzeugt und einige Gitterstellen freigelassen, so dass eine gewünschte Dichte $\rho \approx 0.64$ erreicht wird. Hier besteht aber das Problem, dass solch eine Konfiguration energetisch am günstigen ist, und somit das System versucht in dieser zu verbleiben. Nun wird so lange eine Simulation mit einem Hardcore-Potential durchgeführt, bis keine Spur der anfänglichen Ordnung mehr vorhanden ist [SCB⁺94].

- Eine weitere Möglichkeit ist, unter Wirkung eines konstanten Potentials in einer Raum-Richtung (Gravitation), Teilchen der Simulation hinzu zu fügen. Am tiefsten Punkt des Potentials wird eine Wand (Boden) eingefügt. Wenn das Teilchen-Limit erreicht ist, wird angefangen diese Wand (Boden) zu vibrieren. Das Granulat wird also so lange geschüttelt, bis die gewünschte Dichte erreicht ist. Solch eine Simulation ist aber recht schwierig zu handhaben.

Da diese beiden Methoden ihre Probleme haben, wurden die Konfigurationen wie in [LSP91][LS90] beschrieben, mit folgenden Schritten erzeugt:

1. Die Größe einer Box wird so berechnet, so dass ρ mit n Teilchen, die einen durchschnittlichen Radius von 1 haben, erreicht wird.
2. Die Teilchen werden zufällig in der Box verteilt.
3. Der Radius der Teilchen wird vergrößert. Für die Teilchen wird ein Hardcore Potential angenommen.
4. Nun wird eine MD-Simulation gestartet, bei der es aber einen Reibungskoeffizienten gibt, so dass die kinetische Energie abnimmt. Fällt sie unter einen gewissen Wert, so wird der Radius wieder vergrößert. Dieser Schritt wird solange wiederholt, bis das gewünschte ρ erreicht ist.

3.2.3 Scherkraft

Um einen Phasenübergang in diesem System zu induzieren wird eine Scherkraft angelegt. Die Scherkraft hat das Profil einer ganzen Periode der Sinus-Funktion. Sie wird mit der Konstanten F_0 multipliziert. Sie ist gegeben durch

$$F(\mathbf{r}) = F_0 \sin\left(\frac{2\pi}{l}x + \phi\right)$$

wobei die Phasenverschiebung $\pi = 0$ ist. Zu beachten ist, das die Kraft nur von der x -Komponente der Teilchen abhängt. Realisiert wird dies durch:

```
template<class T>
void Grav<T>::operator()(T& i) {
    i.f[2] += g * sin((2 * M_PI / ur[0]) * i.x[0] + phi);
}
```

In diesem Beispiel ist die Phasenverschiebung ϕ konstant. Die x,y,z -Richtungen sind durch die Elemente 0,1,2 eines Vektor, der einem Feld in C/C++ entspricht, gegeben [Vel]. g entspricht F_0 .

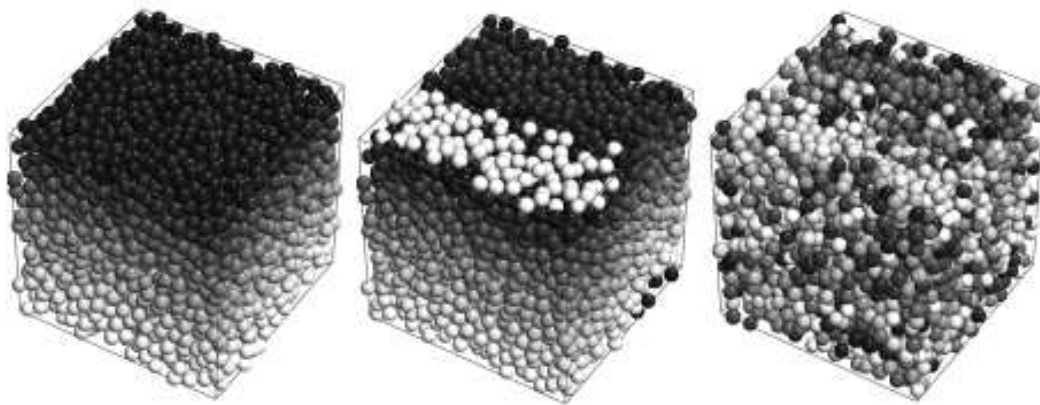


Abbildung 3.2: Um qualitativ zu zeigen, dass nicht nur die inneren Schichten gegeneinander geschert werden, wird hier die Simulation bei $t = 0$, $t = 4$ und $t = 100$ gezeigt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ erhalten alle Teilchen derselben Schicht den gleichen Farbcode. So kann qualitativ festgestellt werden, ob sich alle Teilchen im System, oder nur eine Schicht bewegt. Beim mittleren Bild, also zum Zeitpunkt $t = 4$ ist schön zu sehen, wo die Kraft wirkt.

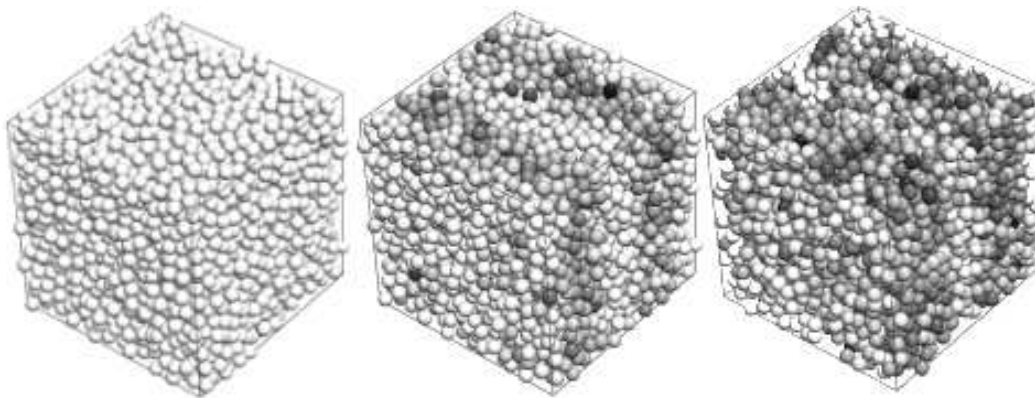


Abbildung 3.3: Es sind Ausschnitte derselben Simulation wie in Abbildung 3.2, zu den gleichen Zeitpunkten zu sehen. Je dunkler ein Teilchen gefärbt ist, um so größer ist dessen kinetische Energie. Bei jedem Ausschnitt ist das Teilchen mit der größten kinetischen Energie ganz schwarz. Diese ist aber bei jedem Ausschnitt unterschiedlich, somit können die Ausschnitte nicht so einfach quantitativ mit einander verglichen werden.

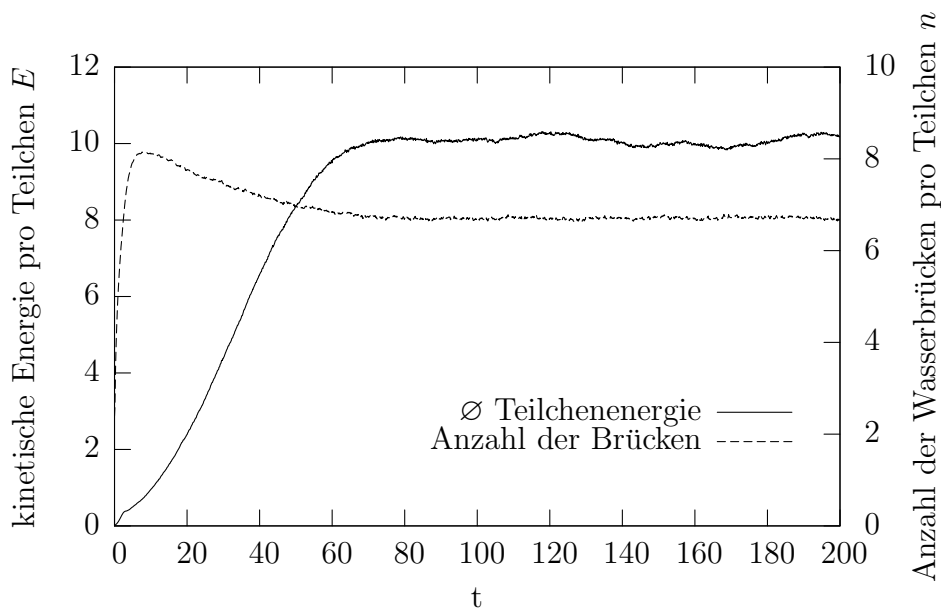


Abbildung 3.4: Durchschnittliche Energie und Anzahl der Brücken pro Teilchen eines typischen Simulationslaufes. Die Anzahl der Teilchen ist 4000 und für die weiteren Parameter gilt $\rho = 0.62$, Stärke der Scherkraft $F_0 = 0.4$.

3.2.4 Drift

Aufgrund von Inhomogenitäten in der Verteilung der Teilchen, ist die Gesamtkraft, die die Scherkraft auf das System auswirkt, nicht gleich Null. Es wirkt also eine Gesamtkraft auf das System, die anfängt, dieses zu beschleunigen. Diese Drift ist ins besonders bei der festen Konfiguration problematisch. Deshalb wird bei jedem Zeitschritt die Geschwindigkeits-Vektoren aller Teilchen aufaddiert. Dieser Vektor wird mit der Anzahl der Teilchen normiert und von jeder Teilchengeschwindigkeit abgezogen. Somit wird die Gesamt-Drift ausgeglichen.

3.3 Scherinduzierter fest-flüssig Phasenübergang

3.3.1 Parameter der Simulation

Der in [SSH03] beschriebene Phasenübergang soll auch im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden. Dazu wurden für verschiedenen Dichten ρ , Simulationen mit ansteigender Scherkraft F_0 durchgeführt. Für jede Simulation wurde eine Konfiguration mit 4000 Teilchen, mit einer der Dichte ρ entsprechenden Box, erzeugt. Alle 10 Simulationszeitschritte wurde die mittlere Versetzung, kinetische Energie, Anzahl der Wasserbrücken pro Teilchen und weitere Größen zur Kontrolle und zur Auswertung gemessen. Nach ca. 200 Zeiteinheiten wurde angenommen, dass sich das System in einem stabilen Zustand befindet und die Simulation beendet, wenn nicht noch die Abkühlung des Systems beobachtet werden sollte. Diese Werte wurden nun entweder gemittelt und es wurde für

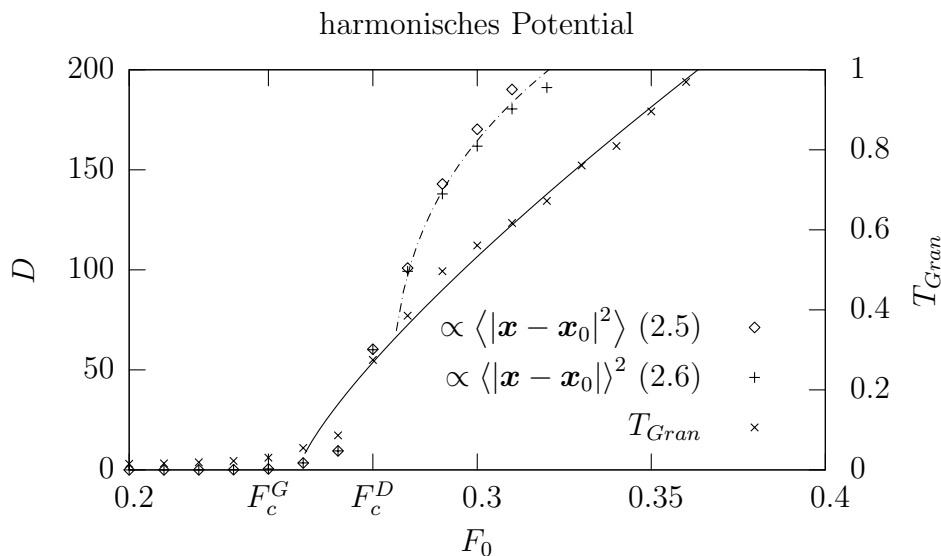


Abbildung 3.5: Phasenübergang für das harmonische Potential bei einer Dichte von $\rho = 0.6$. Die durchgezogene Linie ist gegeben durch $T_{Gran} \propto (F - F_c^G)^{\gamma'}$, die gestrichelten Linien durch $D \propto (F - F_c^D)^{\gamma}$. Die Punkte entsprechen den einzelnen Simulationen. Die kritische Kraft für den Diffusionskoeffizient D ist $F_c^D \approx 0.27$ mit $\gamma \approx 0.35$ und für die granulare Temperatur $F_c^G \approx 0.24$ mit $\gamma' \approx 0.78$

die Berechnung der Diffusion eine lineare Funktion an die Versetzung angefitet. Ein Ausschnitt des Log-Files eines solchen Simulationslaufs ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die Gesamte Auswertung sowohl für die granulare Temperatur T_{Gran} als auch für den Diffusionskoeffizient D ist genau in den Abbildungen 3.5 und 3.6 zu sehen. Der gesamte abgefahrenen Dichtebereich ist in den Abbildungen 3.7 und 3.8 zu sehen.

Der recht große Dichtebereich wurde durchfahren, weil in [SSH03] keine Dichte zu finden ist, und der mir zur Verfügung stehende Programmcode der zugrunde liegende Simulationen, nicht eindeutig interpretiert werden kann. Deshalb wurden auch Simulationen für Dichten größer der der RCP durchgeführt, was gut möglich ist, da es sich um kein echtes hard-core Potential handelt.

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizient D kann sowohl Gleichung (2.5) als auch Gleichung (2.6) herangezogen werden. Leider unterscheiden sich beide Methoden durch einen konstanten Offset. Da meiner Meinung nach die granulare Temperatur ein besseres Maß für den Phasenübergang ist, wurde dieser Differenz keine nähere Beachtung geschenkt und für jeden Plot beide Koeffizienten aufgetragen.

3.3.2 Dichteabhängigkeit der kritischen Parameter

Da bei jeder Dichte nun der Phasenübergang bei einer anderen Kraft F_0 erfolgt, wurde nun der Schnitt mit der x-Achse, also die kritische Kraft F_c , und der kritische Exponent

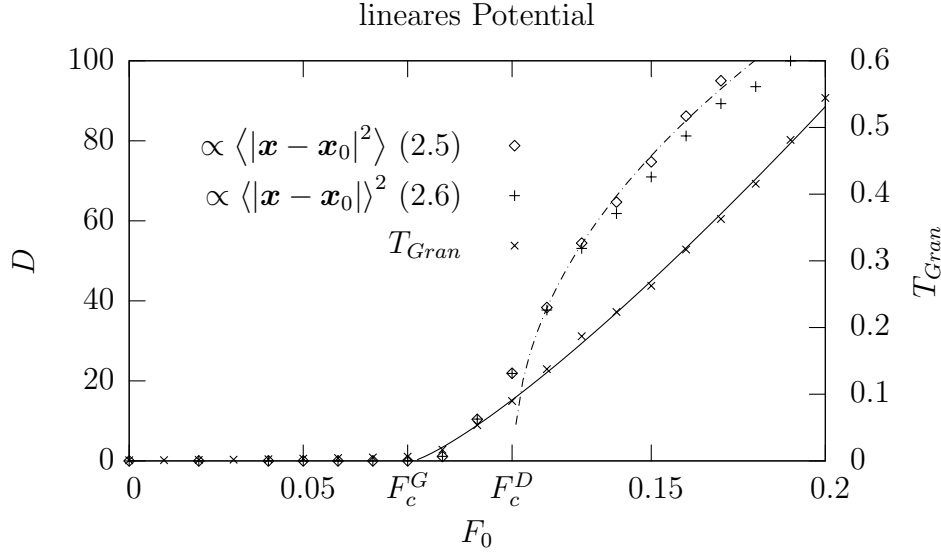


Abbildung 3.6: Phasenübergang für das lineare Potential bei einer Dichte von $\rho = 0.6$. Es wurde die gleiche Aufragung wie in Abbildungen 3.5 verwendet. Die kritische Kraft für den Diffusionskoeffizient D ist $F_c^D \approx 0.11$ mit $\gamma \approx 0.48$ und für die granulare Temperatur $F_c^G \approx 0.08$ mit $\gamma' \approx 1.23$

ermittelt. Dies geschah mit Hilfe eines Skriptes, das für jede Dichte die Kraft ermittelte, die für einen endlichen Diffusionskoeffizient benötigt wird. Da hier ein kritisches Verhalten angenommen wird, kann in diesem Bereich die folgende algebraische Funktion angenähert

$$\begin{aligned} D &\propto (F - F_c)^\gamma \\ T_{Gran} &\propto (F - F_c)^{\gamma'} \end{aligned} \quad (3.7)$$

werden. In Abbildung 3.9 ist ein linearer Zusammenhang, zwischen der Dichte ρ und der Kraft, die benötigt wird, um einen Diffusionskoeffizient größer Null zu erreichen, zu sehen. Die Ermittlung des kritischen Exponenten γ gestaltet sich aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten schwieriger. Bei der harmonischen Kraft ist trotzdem ein Plateau bis zu einer Dichte von $\rho = 0.64$ zu erkennen. Für das lineare Potential, ist nun aber auch derselbe Verlauf des Potentials wie für das harmonischen Potential zu erwarten. Die wenigen Messpunkte dürften aber diese Ergebnisse verfälschen.

Für die genauere Bestimmung des kritischen Exponenten wurden deshalb Simulationen in der Nähe der RCP durchgeführt. In Abschnitt 3.3.3 sind alle bestimmten Parameter aufgeführt.

3.3.3 Bestimmung der kritischen Exponenten

Mit Hilfe des Levenberg-Marquardt Algorithmus wurde nun Gleichung (3.7) an die Phasenverläufe des Diffusionskoeffizienten und der granularen Temperatur gefittet. Die Er-

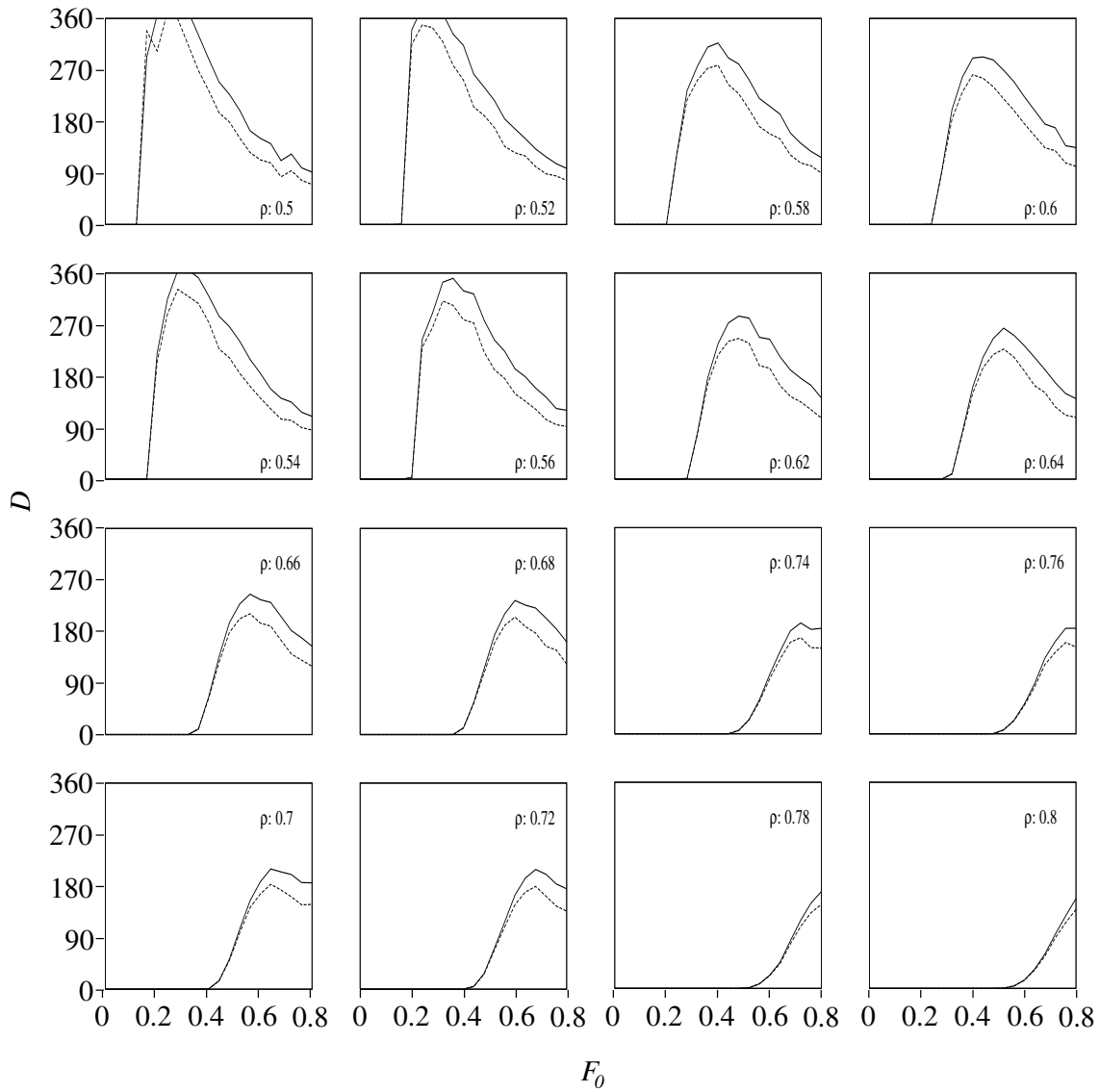


Abbildung 3.7: Diffusionskoeffizient D des harmonischen Potentials in Abhängigkeit der Scherkraft für verschiedene Dichten ρ . Da in [SSH03] keine Dichte angegeben wurde, wurde dieser große Parameterbereich simuliert. Der Diffusionskoeffizient D wird sowohl durch Gleichung (2.5) als auch durch Gleichung (2.6) berechnet. Da sich diese beide Methoden unterscheiden ist der Diffusionskoeffizient sowohl nach (2.5) als auch nach (2.6) aufgetragen.

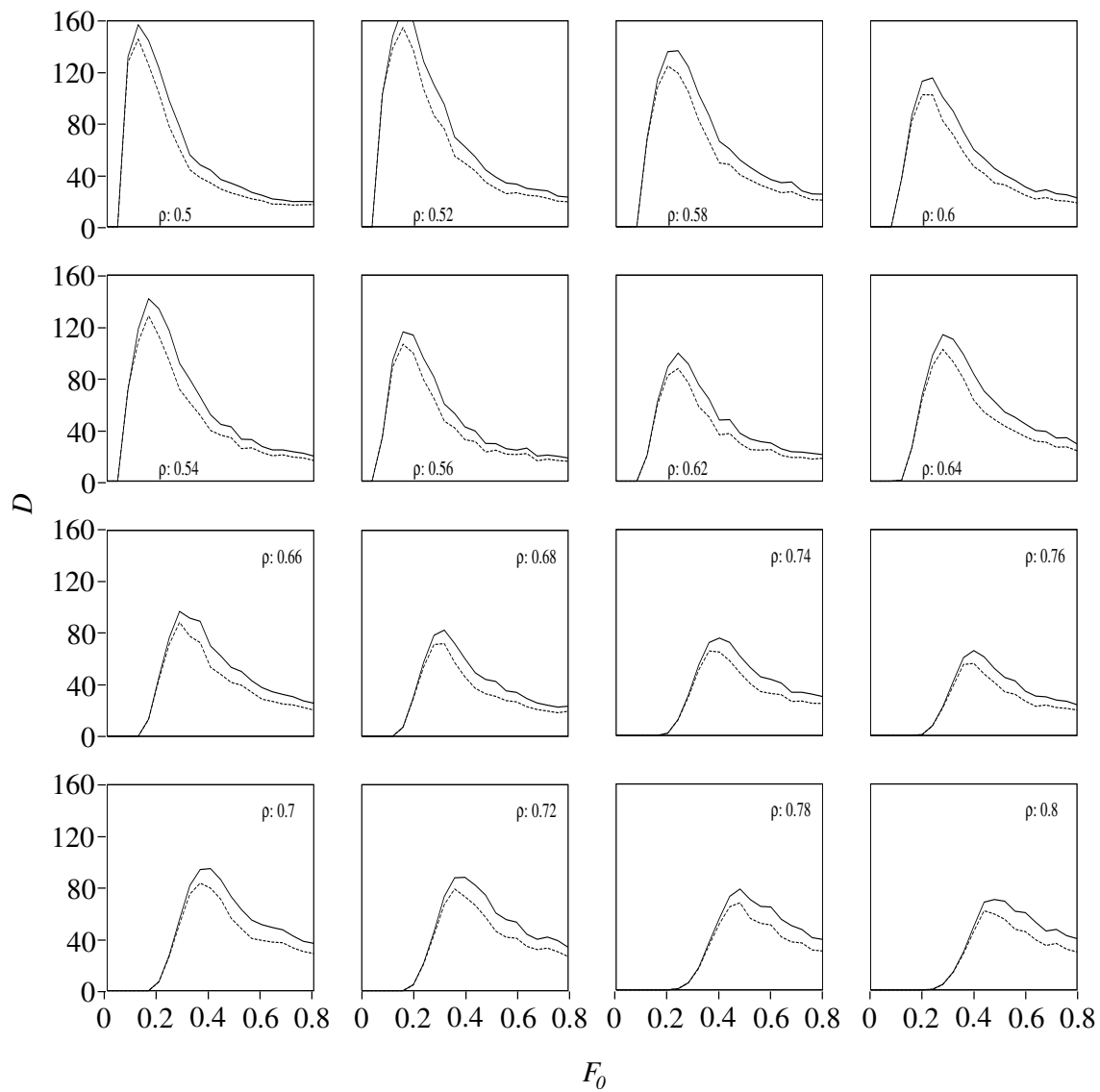


Abbildung 3.8: Diffusionskoeffizient D des linearen Potentials in Abhängigkeit der Scherkraft für verschiedene Dichten ρ . Der Diffusionskoeffizient D wird sowohl durch Gleichung (2.5) als auch durch Gleichung (2.6) berechnet. Da sich diese beide Methoden unterscheiden ist der Diffusionskoeffizient sowohl nach (2.5) als auch nach (2.6) aufgetragen.

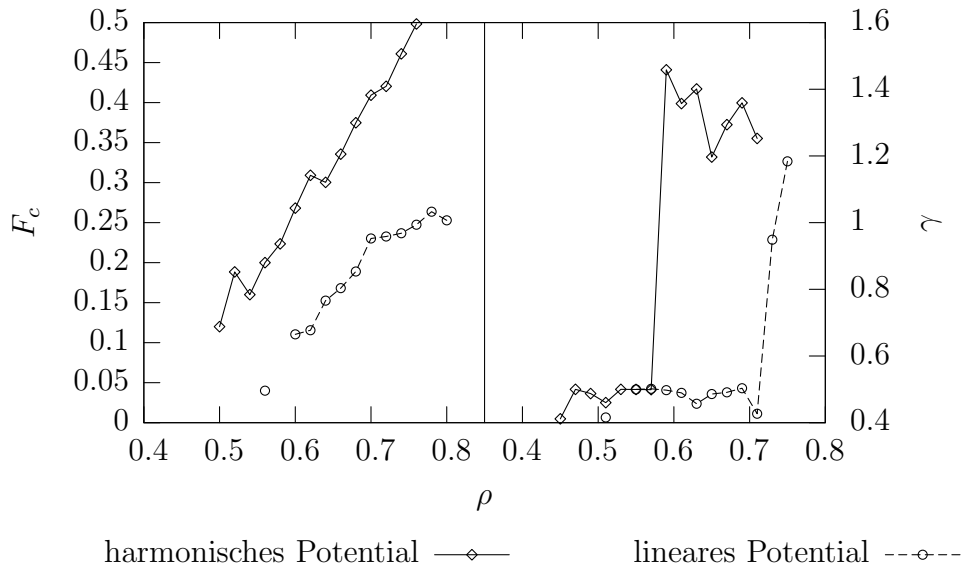


Abbildung 3.9: F_c und γ in Abhängigkeit der Dichte ρ . Für die Ermittlung von F_c wird der Wert von F_0 ermittelt, bei dem D einen endlichen Wert annimmt. Die Werte wurden für diese Daten aus den Simulationsdaten die auch in Abbildung 3.7 und 3.8 aufgetragen. Der Sprung für γ bei dem harmonischen Potential kann nicht erklärt werden. Die Anzahl der Datenpunkte auf denen diese Plots beruhen, sind einfach zu klein. Deshalb ist dieser Sprung auch nicht in Tabelle 3.1 zu sehen, da für die Tabelle mehr Datenpunkte benutzt wurden.

harmonische Potential						
ρ	dx		dx ²		T_{Gran}	
	F_c	γ	F_c	γ	F_c	γ'
0.6	0.27	0.39	0.28	0.32	0.24	0.78
0.62	0.31	0.48	0.31	0.44	0.27	0.87
0.64	0.33	0.71	0.34	0.66	0.31	0.84

lineares Potential						
ρ	dx		dx ²		T_{Gran}	
	F_c	γ	F_c	γ	F_c	γ'
0.6	0.11	0.48	0.11	0.42	0.08	1.23
0.62	0.12	0.47	0.12	0.47	0.08	1.41
0.64	0.14	0.49	0.15	0.49	0.11	1.54

Tabelle 3.1: Vorläufige kritischen Kraft F_c und Exponenten γ für das harmonische und lineare Potential. Für die Bestimmung dieser Werte wurden dieselbe Daten wie in Abbildung 3.5 und 3.6 verwendet. In diesen Abbildungen sind aber nur die Dichte $\rho = 0.6$ gezeigt.

gebnisse sind in den folgende Tabellen zusammengestellt. Überraschend ist hier das kritische Verhalten der granularen Temperatur, insbesondere da der kritische Exponent in der Größenordnung des Exponenten der Diffusion ist. Die Differenzen lassen sich auf numerische Fehler zurückführen.

Es wurden aber bisher noch nicht untersucht, inwiefern sich finite-size-Effekte oder noch längere Simulationszeiten auf diese Exponenten auswirken. Bevor dies aber intensiver untersucht wird, sollte als erstes versucht werden, die Simulationen mit zukünftigen Experimenten, wie sie in Abschnitt 1.3 wurde, zu vergleichen.

3.3.4 Anzahl der Wasserbrücken

Eine andere, bisher noch nicht betrachtete Größe, ist die Anzahl der Wasserbrücken pro Teilchen, in Abhängigkeit der Scherkraft F_0 . In den Abbildungen 3.10 und 3.10 ist die Anzahl der Brücken pro Teilchen zu sehen. Für jeden Datenpunkt wurden die letzten hundert Werte, aus dem log-File zur entsprechenden Kraft, zusammengefasst. In Abbildung 3.4 ist klar zu sehen, dass die Anzahl der Wasserbrücken, nach einer anfänglichen Umordnung, konstant bleibt.

Die durchschnittliche Anzahl der Brücken pro Teilchen in Abhängigkeit der Kraft, zeigt nun ein Maximum kurz vor der kritischen Kraft F_c , obwohl für den festen Zustand des Mediums ein Plateau zu erwarten wäre. Ob die Anzahl der Brücken für große Kräfte saturiert, ist noch nicht bekannt. Auch ein Vergleich mit experimentellen Daten steht bisher noch aus.

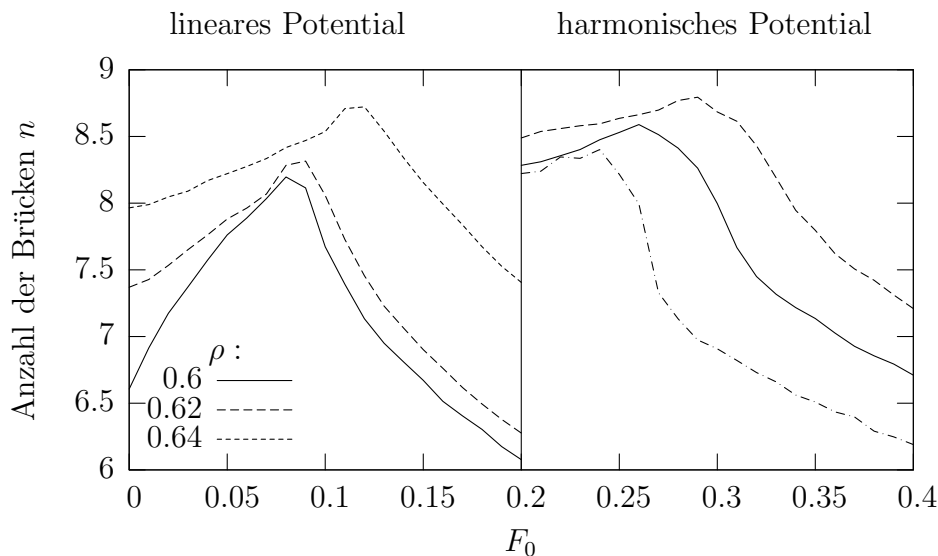


Abbildung 3.10: Anzahl der Brücken in Abhängigkeit der Scherkraft für verschiedene Dichten. Ganz klar ist ein Maximum bei der kritische Kraft F_c zu sehen, vergleiche hierzu auch Tabelle 3.1.

3.3.5 Vergleich mit kinetischer Thermodynamik

Sollen die Ergebnisse der Simulation mit den Ergebnissen der in Abschnitt 3 vorgestellten Theorie verglichen werden, so ist folgendes zu beachten. Kernpunkt dieser Theorie ist der Restitutionskoeffizient ℓ , welcher in dieser Form in der Simulation nicht existiert. Es können nun zwei Fälle ausgemacht werden.

Das System ist in seiner festen Phase, d.h. der Diffusionskoeffizient ist nicht wesentlich von Null verschieden. Der dissipative Effekt, der Auflösung der Wasserbrücken, ist sehr gering. Das System wird also besser durch einen Festkörper beschrieben. Da aber beim Beginn der Simulation keine Wasserbrücken existieren wird das System ausgelenkt. Da sich hierbei die Teilchen zwangsläufig berühren bilden sich die Wasserbrücken aus. Das Potential des angelegten Scherfelds reicht nun nicht aus, das anziehende Potential der Wasserbrücken zu überwinden. Die anfängliche Auslenkung des Systems äußert sich in einer globalen Schwingung des Systems, die sich durch eine Schwankung in der Versetzung $\langle \mathbf{x}^2 \rangle - \langle \mathbf{x} \rangle^2$ bemerkbar macht. Diese Schwingungen wurden nicht näher untersucht. In der flüssigen Phase hingegen kann meiner Meinung nach folgende Annahme getroffen werden. Bei jedem Stoß zwischen zwei Teilchen, wird eine Brücke gebildet. Der Impulsaustausch ist nun aber so hoch, dass diese, wenn kein weiterer Stoß mit einem anderen Teilchen stattfindet innerhalb sehr kurzer Zeit wieder aufgelöst wird. Somit wird Energie dissipiert und der Stoß kann als inelastisch angenommen werden. Somit kann die in Abschnitt 3 vorgestellte Theorie benutzt werden. Das Regime, das nach Gleichung (3.5) auftreten soll, ist in der Abbildung 3.11 aber nur für einem kleinem Wertebereich gültig. Für große Zeitskalen wird ein Verhalten $\propto t^{-0.24}$ beobachtet. Ein ähnliches Verhalten ist

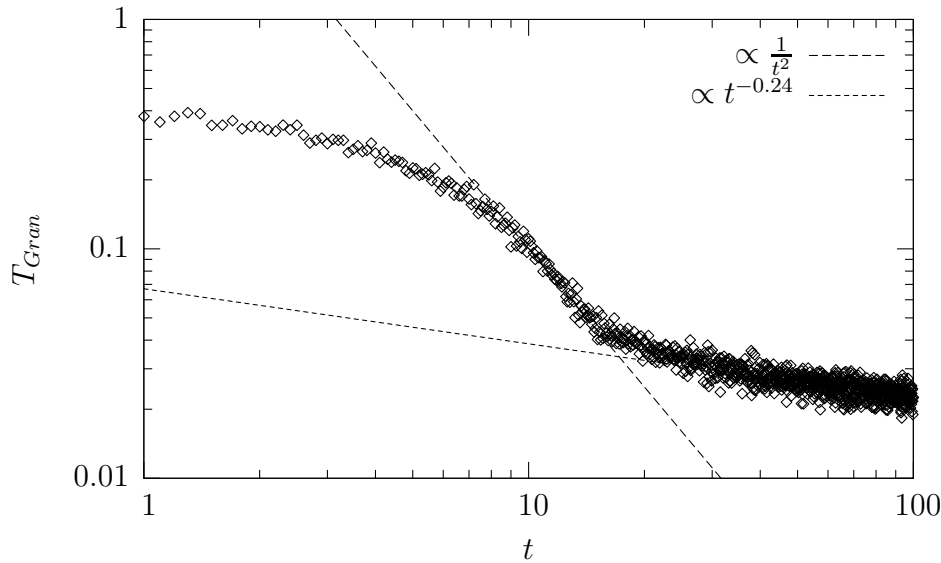


Abbildung 3.11: Granulare Temperatur T_{Gran} gegen die Zeit, nachdem kein äußeres Potential mehr anliegt. Zur Simulation wurde das harmonische Potential benutzt. Über einen kurzen Zeitraum ist das nach 3.5 vorhergesagte Verhalten zu sehen. Das restliche Verhalten kann möglicherweise mit der clustering instability erklärt werden.

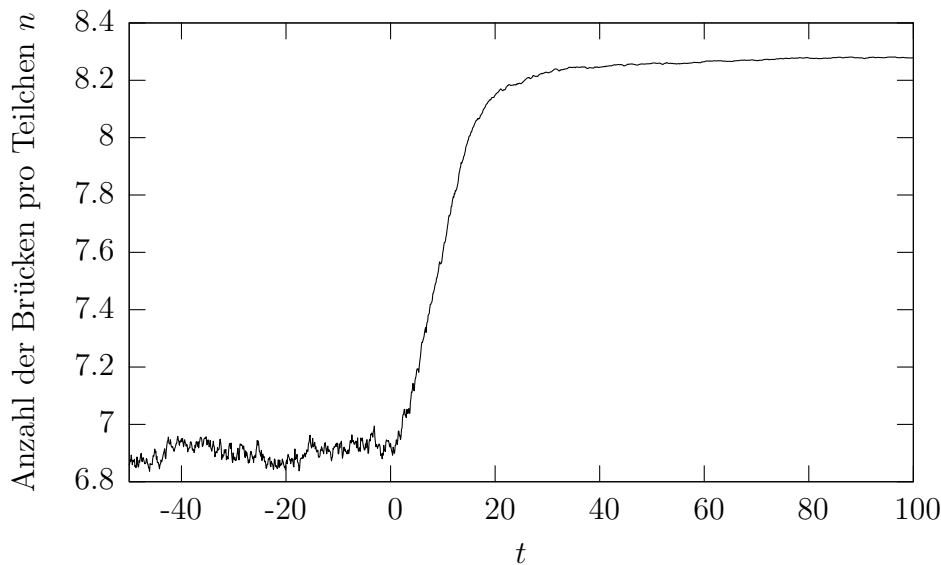


Abbildung 3.12: Durchschnittliche Anzahl der Wasserbrücken pro Teilchen. Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ liegt keine äußere Scherkraft mehr an. Die durchschnittliche Anzahl der Wasserbrücken kann mit Messungen aus [Mas68] verglichen werden. Hierbei stellt man fest, dass die Zahl der Wasserbrücken gegen die Anzahl der Kugeln im Abstand der Abreislänge der Wasserbrücken konvergiert. Siehe auch Abbildung 3.13. Ähnliche Ergebnisse liegen auch [Ger04] vor.

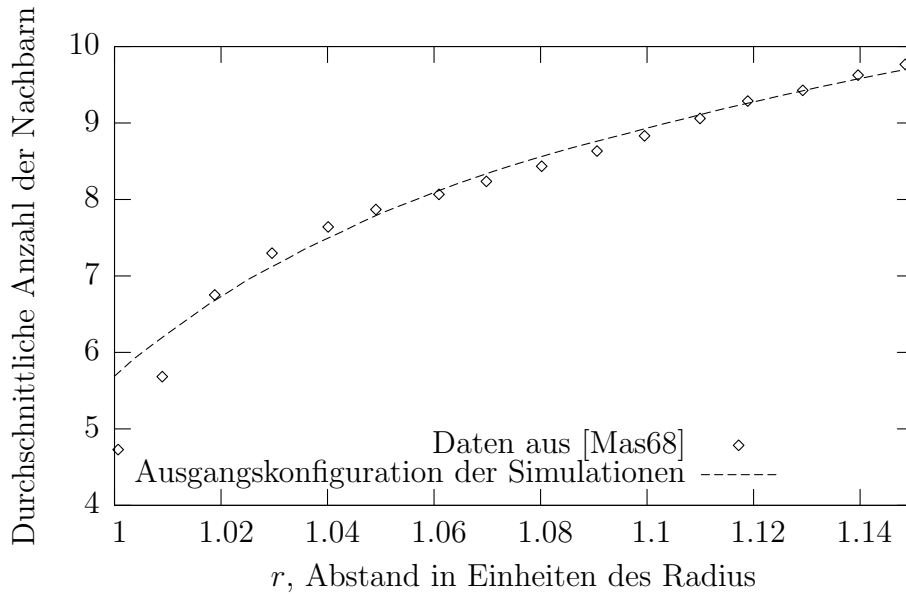


Abbildung 3.13: Durchschnittliche Anzahl der Nachbarn einer RCP-Packung, also die durchschnittliche Summe der Teilchen, die sich in einer Sphäre, mit Radius r , um den Teilchenmittelpunkt befinden. Es sind sowohl die experimentelle Daten aus [Mas68], als auch Daten aus der Anfangskonfigurationen der MD-Simulation mit 4000 Teilchen. Die Konfiguration befindet sich also in einem Zustand nach [LSP91][LS90].

in der Literatur als die so genannte clustering instability bekannt [MY96].

Sie kann intuitiv in folgender Art und Weise verstanden werden. Kurz bevor die Scherkraft abgeschaltet wird, befindet sich das System in einem fast homogenen Zustand, aber mit kleinen Fluktuationen in der lokalen Dichte. In den Bereichen mit der höheren Dichte gibt es nun mehr Stöße und die granulare Temperatur nimmt ab. Nach Gleichung (3.5) ist aber hier auch der Druck niedriger und mehr Teilchen fließen in die Region. Die Dichte wird größer und somit auch die Dissipationsrate. Die Temperatur und somit der Druck wird geringer, was den Fluss der Teilchen in diese Region verstärkt.

Da aber die Wasserbrücken noch zusätzlich eine attraktive Kraft ausüben, verbleiben die Teilchen auch in dieser Region, d.h. diese Instabilität wird dadurch noch verstärkt. Deutlich ist auch in Abbildung 3.12 die Zunahme der Wasserbrücken nach dem Abschalten der Scherkraft zu sehen. Die Anzahl der Wasserbrücken stabilisiert sich dann auf die Anzahl der Teilchen im Abstand R_{crit} .

4 Morphologie komplexer Körper

Komplex geformte Körper bestimmen einen Teil der Umwelt in der wir leben. Es gelingt nicht immer zwei unterschiedliche Systeme mit ähnlicher Morphologie miteinander zu vergleichen. Dies ist aber wichtig, wenn z.B. räumlich aufgelöste experimentelle Daten vorliegen, und diese mit einer Modellrechnung oder Computer-Simulation verglichen werden sollen. Eine mögliche Beschreibung sind die Minkowski-Funktionale. Mit ihrer Hilfe kann z.B. die Verteilung der Galaxien im Universum beschrieben werden. Auch Daten wie Abbildung 1.2-1.5 können so analysiert werden. Ein solche Analyse ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

4.1 Minkowski Funktionale

Laut Hardwiger erfüllen nur die Minkowski-Funktionale als geometrisches Maß folgende Bedingungen:

Additivät:

Wenn K ein konvexer Körper in \mathbb{R}^d ist, und F eine Abbildung für welche gilt: $F : K \rightarrow \mathbb{R}$, dann soll folgendes gelten:

$$F(K_1 \cup K_2) = F(K_1) + F(K_2) - F(K_1 \cap K_2) \quad (4.1)$$

Bewegungsinvarianz:

Sei \mathbf{G} nun die Gruppe aller Translationen und Rotationen im Raum \mathbb{R}^d mit $g \in \mathbf{G}$, so soll gelten:

$$F(gK) = F(K) \quad (4.2)$$

Kontinuität:

Gilt für den Körper $\lim_{n \rightarrow \infty} K_n \rightarrow K$ so soll gelten

$$F(K_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} F(K) \quad (4.3)$$

Die Minkowski-Funktionale sind die einzigen die diese Bedingungen erfüllen, dies wird gezeigt in [Mec96]. In 3 Dimensionen werden sie durch folgende vier Funktionen gegeben

Geometrische Größe	ν	M_ν	ϕ_ν
Volumen	V	0	$V / \left(\frac{4\pi}{3} r^3 N\right)$
Oberfläche	A	1	$A / (4\pi r^2 N)$
mittlere gaussche Krümmung	H	2	$H / (4\pi r N)$
Euler Charakteristik	χ	3	χ / N

Hierbei sind M_ν die Minkowski-Funktionale und ϕ_ν die normierten Minkowski-Funktionale. In [Mec96] wurden die Minkowski-Funktionale schon auf komplexe Körper, wie z.B der räumlichen Verteilung von Galaxien angewandt. Es ist existieren aber keine Arbeiten, die diese Funktionale für Systeme in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Es ist durchaus möglich, dass diese Größen ein kritisches Verhalten zeigen. Dies soll von numerischer Seite in dieser Arbeit untersucht werden.

4.2 Morphometrie punktförmiger Systeme

4.2.1 Poisson Prozess

Die Minkowski-Funktionale liefern für jede Konfiguration von Teilchen nur vier reale Zahlen, die proportional zu dem Volumen, der Oberfläche, der mittleren gausschen Krümmung und der Euler Charakteristik sind. Mit nur vier Zahlen ist es nun aber schwierig, verschiedene komplex geformte Körper miteinander zu vergleichen. Deshalb werden so genannte morphologische Funktionen $M_\nu(r)$ definiert. Sie werden durch so genannte (erosion) dilation operations definiert.

Für die Berechnung der morphologischen Funktionen, wird bei einer Anordnung von Punkten, in unserem Fall die Koordinaten der LJ-Atome, an die Koordinaten der Kugeln, in höher dimensionalen Räumen auch Kuben, mit dem Radius R angeheftet. Der Radius R dieser Kugeln wird nun in Schritten vergrößert, und für jede so erhaltene Konfiguration werden die Minkowski-Funktionale berechnet, daher ist R der Kontrollparameter der morphologischen Funktionale $M_\nu(R)$. Diese Art der Analyse wurde auf viele verschiedene Systeme angewandt [Mec96]. Als Vergleichssystem wird ein System mit Poisson-verteilten Punkten benutzt. Dieses so genannte „Boolean grain modell“ ist analytisch lösbar [Mec96]. Die Lösungen sind in 3 Dimensionen

$$\begin{aligned}
\phi_0(R, \rho) &= \frac{1 - e^{-\eta}}{\eta} \\
\phi_1(R, \rho) &= e^{-\eta} \\
\phi_2(R, \rho) &= \left(1 - \frac{3\pi^2}{32}\eta\right) e^{-\eta} \\
\phi_3(R, \rho) &= \left(1 - 3\eta + \frac{3\pi^2}{32}\eta^2\right) e^{-\eta}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

mit $\eta = \frac{4\pi}{3} R^3 \rho$.

4.2.2 Eigenschaften der Minkowski-Funktionale

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Minkowski-Funktionale ist ihre Vollständigkeit. Diese besagt, dass jedes stetige, translations- und rotations-invariante Maß \mathcal{M} sich in d Dimensionen als lineare Kombination von $d + 1$ von Minkowski-Funktionalen schreiben lässt

$$\mathcal{M}(A) = \sum_{\nu=0}^d c_\nu M_\nu(A) \quad (4.5)$$

mit den realen Koeffizienten c_ν . Dieses Funktional ist bewegungsunabhängig und somit nicht abhängig von der Orientierung der Teilchen. Mit Hilfe der linearen Kombination der Minkowski-Funktionale ist es möglich die Integrale der Minkowski-Funktionale analytisch zu berechnen

$$\int_{\mathcal{G}} d\mathbf{g} M_\nu(A \in gB) = \sum_{\mu=0}^{\nu} \binom{\nu}{\mu} M_{\nu-\mu}(B) M_\mu(A) \quad (4.6)$$

Dies ist die kinematische Hauptformel welche die Faktorisierung der Minkowski-Funktionale des Überlapps $A \cap B$ der Teilchen A und B , wenn über alle Bewegungen und Winkel $G = (\mathbf{r}, \Theta)$ integriert wird, beschreibt. Somit ist $\int d\mathbf{g} = \int d\mathbf{r} \times \int d\Theta$ das direkte Produkt aller Integrationen über alle Translationen und Rotationen.

Eine weitere wichtiger Zusammenhang ist

$$M_\nu \left(\bigcup_{i=1}^N K_i \right) = \sum_i M_\nu(K_i) - \sum_{i<j} M_\nu(K_i \cap K_j) + \dots + (-1)^{N+1} M_\nu(K_1 \cap \dots \cap K_N)$$

die sogenannte "inclusion-exclusion formula".

4.2.3 Minkowski-Funktionale und Korrelationsfunktionen

Die statistischen Eigenschaften einer Punktconfiguration, welche durch einen homogenen Punktprozess entstanden sind, werden durch die Dichte-Korrelationsfunktionen $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$, mit der homogenen Dichte $\rho \equiv \rho^{(1)}(\mathbf{r})$, beschrieben. Mit Hilfe der Additivität, kann die Intensität der Minkowski-Funktionale in Abhängigkeit aller Korrelationsfunktionen bestimmt werden. Die Intensität des ν -ten Funktionals ist das ν -te Minkowski-Funktional normiert mit dem Einheitsvolumen und gegeben durch

$$\begin{aligned} m_\nu(\rho^{(n)}) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n!|\Omega|} \int_{\Omega} d\Gamma^{(n)} M_\nu \left(\bigcap_{i=1}^n B_R(\mathbf{r}_i) \right) \rho^{(n)}(\Gamma^{(n)}) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\rho)^n}{n!} \left(\prod_{i=1}^n \int_{\mathcal{G}} d\mathbf{g}_i M_\nu(K_{\mathbf{g}_i} \cap \dots \cap K_{\mathbf{g}_n}) \mathbf{k}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Hierbei wurde die Variable $\Gamma^{(n)} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ mit dem Integral $\int_{\Omega} d\Gamma^{(n)} = \prod_{i=1}^n \int_{\Omega} d\mathbf{r}_i$, zu besserer Lesbarkeit eingeführt. Man kann sofort erkennen, dass in die Intensität, nicht nur die 2-Punkt-Dichte-Korrelation, sondern alle n -Punkt-Dichte Korrelationen $\rho^{(n)}$ eingehen. Diese können in Abhängigkeit der so genannten verbundenen Korrelationsfunktionen $k^{(n)}(\Gamma^{(n)})$ ausgedrückt werden. Für die verbundenen Korrelationsfunktionen gilt $k^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho$, $k^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$ und im allgemeinen

$$\rho^{(n)}(\Gamma^{(n)}) = \sum_{\mathcal{P}} \prod_{i=1}^{|\mathcal{P}|} k^{(m_i)}(\Gamma^{(m_i)}) \quad (4.8)$$

Nun sind die Korrelationsfunktionen der Ordnung n durch die Summe über alle möglichen Einteilungen \mathcal{P} von $\Gamma^{(n)} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ in $|\mathcal{P}|$ Teile von m_i Elementen gegeben. Somit taucht jeder Vektor $\mathbf{r}_i \in \Gamma^{(n)}$ nur einmal als Argument von $k^{(m_i)}$ auf der rechten Seite von Gleichung (4.8) auf. Somit gilt $\sum_{i=1}^{|\mathcal{P}|} m_i = n$.

Mit der Additivität (Gleichung (4.1)) und der kinematische Hauptformel (Gleichung (4.6)) folgt aus Gleichung (4.7) folgender Ausdruck für die Intensitäten der Minkowski-Funktionale

$$m_{\nu}(k^{(n)}) = \frac{\partial^{\nu}}{\partial t^{\nu}} \left(1 - e^{-\rho \bar{M}_{\nu}} \right) \Big|_{t=0} = \frac{\partial^{\nu}}{\partial t^{\nu}} \left[1 - \exp \left(-\rho \sum_{\mu=0}^d \frac{t^{\mu}}{\mu!} M_{\mu} \right) \right] \Big|_{t=0} \quad (4.9)$$

Die ersten vier Funktionale, also der dreidimensionale Dimensionen Fall, sind

$$\begin{aligned} m_0(\rho, k^{(n)}) &= 1 - e^{-\rho \bar{M}_0} \\ m_1(\rho, k^{(n)}) &= \rho \bar{M}_1 e^{-\rho \bar{M}_0} \\ m_2(\rho, k^{(n)}) &= (\rho \bar{M}_2 - \rho^2 \bar{M}_1^2) e^{-\rho \bar{M}_0} \\ m_3(\rho, k^{(n)}) &= (\rho \bar{M}_3 - 3\rho^2 \bar{M}_1 \bar{M}_2 + \rho^3 \bar{M}_1^3) e^{-\rho \bar{M}_0} \end{aligned} \quad (4.10)$$

mit dem normierten Einheitsvolumen $\bar{M}_0(k^{(n)}) = V(\rho, k^{(n)})/\rho$ und den effektiven Minkowski-Funktionale

$$\bar{M}_{\nu}(k^{(n)}) = M_{\nu}(K) - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\rho n!} \prod_{i=2}^n \int_L d\mathbf{g}_i M_{\nu} \left(K_0 \bigcap_{i=2}^n K_{\mathbf{g}_i} \right) k^{(n)}(\mathbf{0}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (4.11)$$

Für poisson verteilte Punkte verschwinden die Kumulanten $k^{(n)}(\Gamma^{(n)}) = 0$ und somit gilt für solch ein System $\bar{M}_{\nu}(k^{(n)}) = M_{\nu}$. Damit sind die Gleichungen (4.10) äquivalent zu den Gleichungen (4.4).

Die effektiven Funktionale sind daher besonders geeignet um zwei verschiedene Systeme geometrisch mit einander zu vergleichen. Aufgrund der Summe in Gleichungen (4.11) kann so der Einfluss verschiedener n -Punkt-Korrelationsfunktionen abgezogen und so analysiert werden kann.

4.2.4 Effektive Funktionale $v_\nu(R)$

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt kann für die effektiven Minkowski-Funktionale die 2-Punkt-Korrelationsfunktionen abgespalten werden. Dies macht sie zur Analyse komplexer Systeme besonders interessant. Die Berechnung der effektiven Minkowski-Funktionale wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Mit $\eta = \frac{4\pi}{3}r^3\rho$ erhält man aus den Gleichungen (4.10)

$$\begin{aligned}\phi_0(R, \rho, k^{(n)}) &= (1 - e^{-\eta\bar{M}_0}) / \eta \\ \phi_1(R, \rho, k^{(n)}) &= \bar{M}_1 e^{-\eta\bar{M}_0} \\ \phi_2(R, \rho, k^{(n)}) &= \left(\bar{M}_2 - \frac{3\pi^2}{32}\eta\bar{M}_1^2 \right) e^{-\eta\bar{M}_0} \\ \phi_3(R, \rho, k^{(n)}) &= \left(\bar{M}_3 - 3\eta\bar{M}_1\bar{M}_2 + \frac{3\pi^2}{32}\eta^2\bar{M}_1^3 \right) e^{-\eta\bar{M}_0}\end{aligned}\quad (4.12)$$

Aufgrund der Struktur des Programms zu Berechnung der Minkowski-Funktionale müssen folgende Korrekturen in der Form von proportionalitätsfaktoren vorgenommen werden. Es gilt $\bar{S}(R) = 1/6S(R)$, $\bar{H}(R) = 8/6H(R)$ und $\rho = N$, somit folgt aus den Gleichungen (4.12)

$$\begin{aligned}\bar{V}(R) &= 1 - e^{-\frac{4\pi}{3}R^3N\bar{M}_0} \\ \bar{S}(R) &= \frac{2}{3}\pi R^2N\bar{M}_1(1 - V(R)) \\ \bar{H}(R) &= \frac{8}{6}\pi RN \left(\bar{M}_2 - \frac{\pi^3}{8}R^3N\bar{M}_1^2 \right) (1 - V(R)) \\ \bar{\chi}(R) &= 4\pi N \left(\bar{M}_3 - 4\pi N\bar{M}_1\bar{M}_2 + \frac{\pi^4}{6}R^6N^2\bar{M}_1^3 \right) (1 - V(R))\end{aligned}$$

Aus der Umkehrung dieser Gleichungen können so Ausdrücke von v_ν in Abhängigkeit der Minkowski-Funktionale gewonnen werden.

$$\begin{aligned}\bar{M}_0(R, k^{(n)}) &= -\frac{3}{4\pi R^3N} \log(1 - \bar{V}) \\ \bar{M}_1(R, k^{(n)}) &= \left(\frac{3\bar{S}(R)}{2\pi R^2N} \right) (1 - \bar{V}(R))^{-1} \\ \bar{M}_2(R, k^{(n)}) &= \frac{3\bar{H}}{4RN(1 - \bar{V})} + \frac{9\pi\bar{S}^2}{32RN(1 - \bar{V})^2} \\ \bar{M}_3(R, k^{(n)}) &= \frac{\bar{\chi} - 2\bar{\chi}\bar{V} + \bar{\chi}\bar{V}^2 + 3\bar{S}\bar{H} - 3\bar{S}\bar{H}\bar{V} + \bar{S}^3\pi}{N(1 - \bar{V})^3}\end{aligned}\quad (4.13)$$

Im Abschnitt 5.3 findet der Vergleich zwischen den effektiven Funktionalen $\bar{v}_\nu = \bar{M}_\nu - 1$ und deren gausschen Näherungen $v_\nu^{(2)}$ statt.

4.2.5 Gaussche Näherung $v_\nu^{(2)}(R)$

Für zahlreiche Probleme wird oft angenommen, dass Korrelationsfunktionen, von höherer Ordnung als die 2-Punkt-Korrelationsfunktion, verschwinden. Nimmt man diese Näherung an, sind die effektiven Minkowski-Funktionale \bar{M}_ν in gausscher Näherung $v_\nu^{(2)}$ gegeben durch

$$\begin{aligned}
 v_0^{(2)} [k^{(2)}(\mathbf{r})] &= 8\pi r^2 N \int_0^1 dx x^2 \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \right) k^{(2)}(2Rx) \\
 v_1^{(2)} [k^{(2)}(\mathbf{r})] &= 8\pi r^2 N \int_0^1 dx x^2 (1-x) k^{(2)}(2Rx) \\
 v_2^{(2)} [k^{(2)}(\mathbf{r})] &= 8\pi r^2 N \int_0^1 dx x^2 \left(1 - x + \left(\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arccos x \right) \sqrt{1-x^2} \right) k^{(2)}(2Rx) \\
 v_3^{(2)} [k^{(2)}(\mathbf{r})] &= 8\pi r^2 N \int_0^1 dx x^2 k^{(2)}(2Rx)
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

mit der Substitution $x = \frac{\delta}{2R}$. Die Herleitung findet sich in [KMS⁺01]. Diese Näherungen werden in Abschnitt 5.3 zum Vergleich mit den realen effektiven Funktionalen $v_\nu(R)$ benutzt. In Abbildung 5.12 bis 5.15 sind diese Näherungen aufgetragen.

4.2.6 Asymptotisches Verhalten von $v_\nu^{(2)}$

In diesem Abschnitt soll das asymptotische Verhalten $\lim_{R \rightarrow \infty} v_\nu^{(2)}(R)$ untersucht werden. Mit der Substitution $s = 2Rx = \delta$ wird aus den Gleichungen (4.14) folgende Ausdrücke

$$\begin{aligned}
 v_0^{(2)}(s) &= 4\pi N \int_0^{2R} ds s^2 \left(1 - \frac{3}{2} \frac{s}{2R} + \frac{1}{2} \left(\frac{s}{2R} \right)^3 \right) k^{(2)}(s) \\
 v_1^{(2)}(s) &= 4\pi N \int_0^{2R} ds s^2 \left(1 - \frac{s}{2R} \right) k^{(2)}(s) \\
 v_2^{(2)}(s) &= 4\pi N \int_0^{2R} ds s^2 \left(1 - \frac{s}{2R} + \left(\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arccos \frac{s}{2R} \right) \sqrt{1 - \left(\frac{s}{2R} \right)^2} \right) k^{(2)}(s) \\
 v_3^{(2)}(s) &= 4\pi N \int_0^{2R} ds s^2 k^{(2)}(s)
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Für alle diese Ausdrücke gilt lässt sich der Grenzwert $\lim_{R \rightarrow \infty} v_\nu^{(2)}$ wie folgt berechnen.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \bar{v}_\nu^{(2)} = 1 - 4\pi N \underbrace{\int_0^\infty ds^2 k^{(2)}(s)}_{:= \delta \bar{r}^2(T) = \chi}$$

Der Grenzwert $\lim_{R \rightarrow \infty} v_\nu^{(2)}$ ist also endlich und geht gegen 1 und \bar{v}_ν gegen 0. Dies ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

Als Näherung der 2-Punkt-Korrelationsfunktion kann aber auch folgende Näherung angenommen werden

$$k^{(2)}(s) = \frac{e^{-\frac{s}{\xi}}}{s^\mu} \quad \mu = d - 2 + \eta \approx 1.02$$

somit folgt

$$\begin{aligned} \bar{v}_0^{(2)} &= 1 - 2\pi\rho \underbrace{\int_0^{2R} ds s^{2-\mu} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{s}{2R} + \frac{1}{2} \left(\frac{s}{2R} \right)^3 \right)}_{\frac{(2R)^{3-\mu}}{3-\mu} - \frac{3}{2} \frac{(2R)^{3-\mu}}{\eta-\mu} + \frac{1}{2} \frac{(2R)^{3-\mu}}{6-\mu} =: a} e^{-\frac{s}{\xi}} \\ &= 1 - 2\pi\rho a (2R)^{3-\mu} \\ &= 1 - 2\pi a (2R)^{2-\eta} \end{aligned}$$

Das kritische Verhalten ergibt sich so zu

$$\bar{v}_\nu^{(2)} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -a_\nu^{(2)} \rho R^{2-\eta} \quad (4.16)$$

Solch ein Skalierungsverhalten kann man für $v_0^{(2)}(R)$ und $v_1^{(2)}(R)$ auf der rechten Seite in den Abbildungen 5.12 und 5.13 erahnen. Es ist also noch zu Untersuchen, ob hier ein universelles Skalenverhalten vorliegt.

4.3 Morphometrie der Wasserbrücken

Bei den in Abschnitt 1.3 vorgestellten Daten ist es möglich, sowohl die Morphometrie der Wasserbrücken als auch die der Glaskugeln zu berechnen. Dies ist möglich, da die Wasserbrücken einen anderen Kontrast als die Glaskugeln besitzen. Somit kann auf den Bildern das Wasser von den Glaskugeln getrennt werden. Siehe hierzu auch Abbildung 4.1. In [SMH⁺05] wird diese Methode näher beschrieben und die morphologischen Funktionen der Wasserbrücken berechnet. Abbildung 4.2 aus [SMH⁺05] zeigt die Funktionen. In Zukunft soll nun versucht werden, diese Experimente mit den Simulationen, sowohl

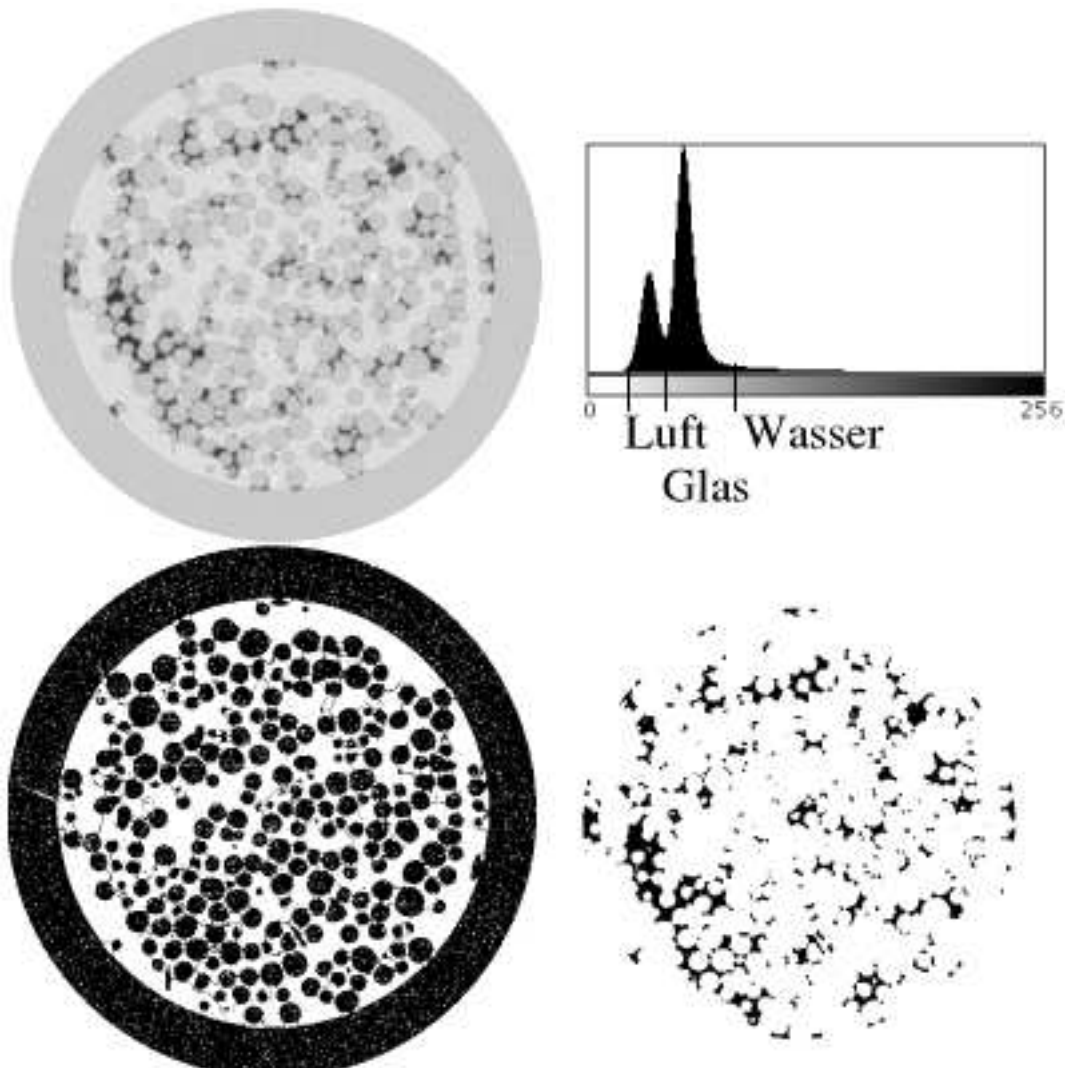


Abbildung 4.1: Zu sehen ist das Schnittbild durch ein feuchtes granulares Medium mit dem Histogramm der Grauwerte dieses Bildes. In diesem Histogramm sind deutlich zwei Maxima zu erkennen, die dem Glas und der Gefäßwand und dem Porenraum zugeordnet werden können. Der Kontrast der Wasserbrücken liegt in der Flanke des zweiten Maximums. Mit Hilfe eines Schwellwert kann nun das Glas und das Wasser getrennt werden, wie es in den zwei unteren Schnitten zu sehen ist. Es sind dieselben Schnittdaten wie in den Abbildungen 1.2-1.5.

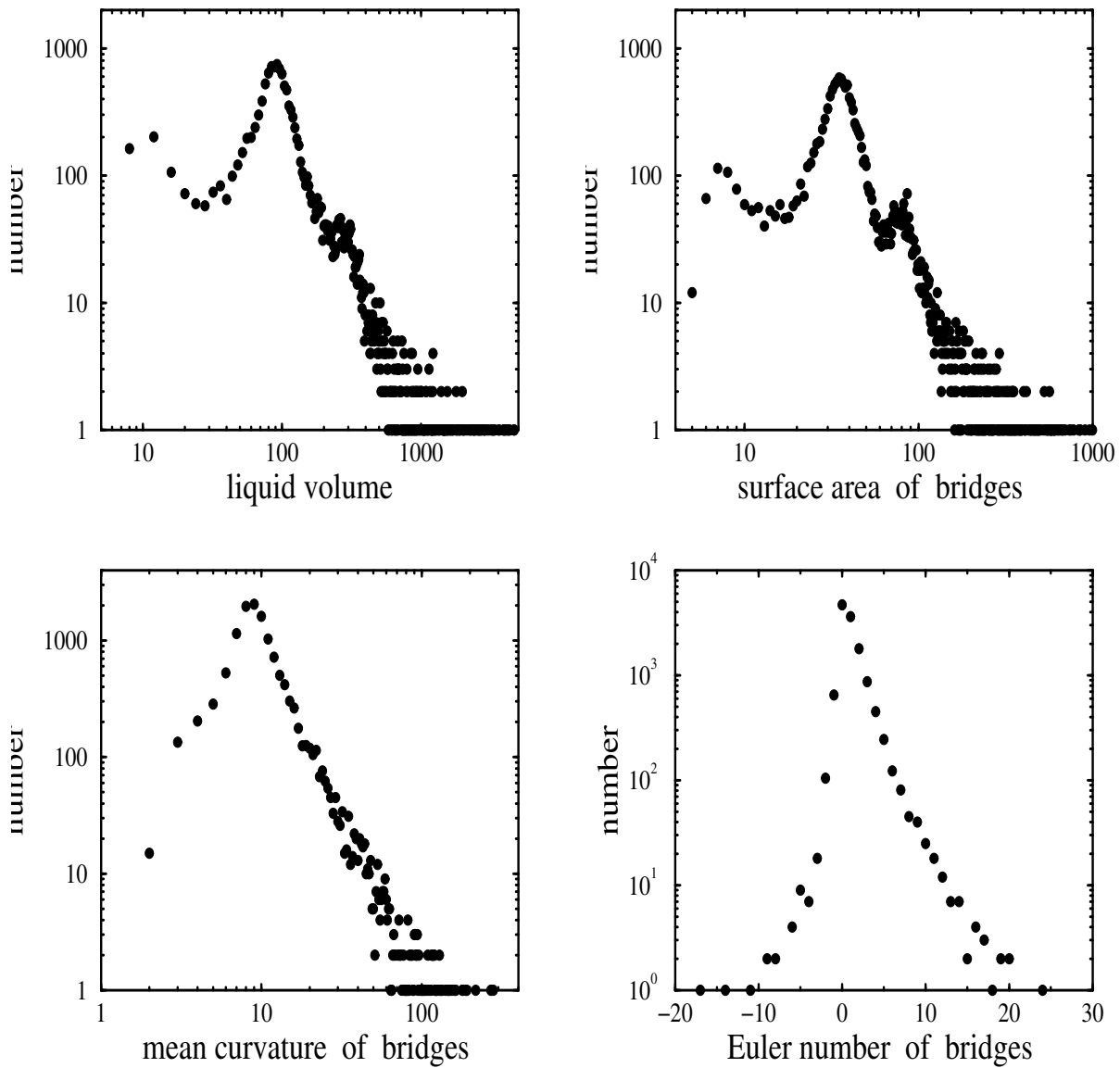


Abbildung 4.2: Histogramm der Minkowski-Funktionale des Wasseranteils der CT-Daten aus [SMH⁺05]. Er wird hier aber nicht zwischen Brücken und Wassertropfen unterschieden. Ein Schnittbild des Datensatzes mit 0.7% Wasseranteil der für diese Auswertung verwendet wurde, ist in Abbildung 1.3 zu sehen. Deutlich ist ein typisches Volumen und eine typische Oberfläche des Wasseranteils zu erkennen, was auf typisches Tropfenvolumen schließen lässt. Ob es sich hierbei um Brücken handelt muss aber noch fest gestellt werden.

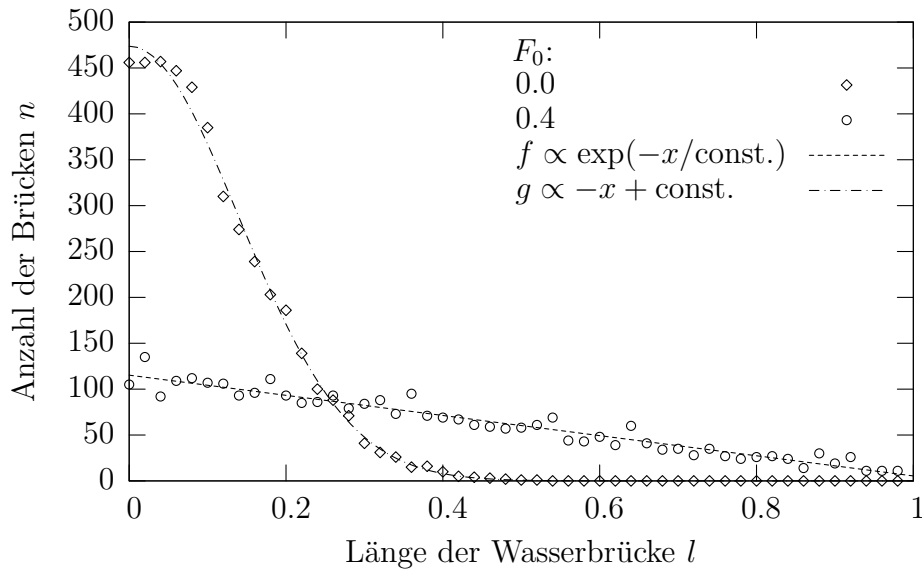


Abbildung 4.3: Anzahl der Brücken in Abhängigkeit ihrer Länge l in Einheiten der maximalen Brückenlänge für zwei verschiedene Simulationen. Deutlich zu erkennen ist eine Gaußsche Verteilung im festen Zustand ($F_0 = 0$) und eine linearer Abfall für den flüssigen Zustand ($F_0 = 0.4$). Für beide Fälle gibt es keine typische Größe der Brücke wie es bei den realen Daten in 4.2 der Fall ist. Beide Verhalten sind meiner Meinung nach ungewöhnlich. Im festen Zustand wäre ein typische Brückengröße in Größenordnung einer Gitterkonstanten zu erwarten gewesen. Auch der starke Abfall in dieser Phase und damit die geringe Anzahl längerer Brücken bedarf noch einer besseren Untersuchung. Auch der lineare Abfall ist ungewöhnlich, insbesondere daß bei maximaler Länge der Brücken deren Anzahl nicht sofort auf Null abfällt, sondern daß Schnitpunkt des angefitteten linearen Abfalls g mit der maximalen Brückenlänge zusammenfällt. Auch dieser Zusammenhang bedarf einer näheren Untersuchung.

nur für die Wasserbrücken als auch nur für die Kugeln zu vergleichen.

Für den Vergleich der Wasserbrücken muss aber noch ein Modell entwickelt werden, das den Wasserbrücken in der Simulation sowohl ein Volumen als auch eine Oberfläche zuordnet. Bisher haben die Wasserbrücken in der Simulation als charakterisierende Eigenschaft nur ihre Länge. Ein Histogramm der Längenverteilung ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Zusätzlich muss noch untersucht werden, in wie weit Wasserbrücken zwischen drei und mehr Teilchen eine Rolle spielen und wie solche in die Simulation eingeführt werden können.

5 Lennard-Jones-Fluide

5.1 Lennard-Jones Potential

Bisher ist nicht bekannt, inwiefern n-Punkt-Korrelationsfunktionen die Physik am kritischen Punkt bestimmen. Deshalb wurde ein LJ-Fluid am kritischem Punkt simuliert. Außerdem ist unbekannt, wie Minkowski-Funktionale am kritischen Punkt skalieren. Auch die formale Korrektheit des Programmcodes der Simulation konnte überprüft werden, da LJ-Fluide in der Vergangenheit intensiv untersucht wurden und die Ergebnisse für verschiedene Parameter in der Literatur [TA99] bekannt sind. Das Lennard-Jones ist gegeben durch

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

wobei ε die Tiefe der Potential-Mulde und σ der Null-Durchgang des Potentials ist. Es ist eine semiempirische Kombination aus der abstoßenden Coulomb-Barriere des Atomkerns und dem anziehenden Van-der-Vaals Potential. Es repräsentiert sehr gut die Edelgase Xe und Kr . Einige der ersten MD-Simulationen wurden mit diesem Potential durchgeführt [Smi92]. Da an diesem System viele Berechnungen zur Bestimmung des kritischen Punktes durchgeführt wurden, eignet es sich als Modell-System um eigene Simulationen zu testen.

Durch den cut-off Radius wird die Kraft hart abgeschnitten. Mathematisch kann dies durch eine θ -Funktion ausgedrückt werden. Die abgeschnittene LJ-Kraft wird also durch

$$F_a(r) = F(r)\theta(r - r_{cut-off})$$

beschrieben. Wie man sofort sieht, ergibt das Integral über diese Kraft nicht die Gleichung (5.1), also das ursprüngliche LJ-Potential. Wird nun aber trotzdem Gleichung (5.1) zur Berechnung der potentiellen Energie verwendet, so spricht man von einem truncated unshifted potential (ST). Ein solches wurde in den nachfolgenden Simulationen verwendet. Der Fehler in der Berechnung der Energie kann aber durch eine δ -Funktion geheilt werden (STS). Diese Möglichkeit wurde zwar implementiert, aber nicht benutzt. Dieser Unetrschied und die Auswirkung des cut-off Radius auf die kritischen Parameter wird ausführlich in [TA99] behandelt.

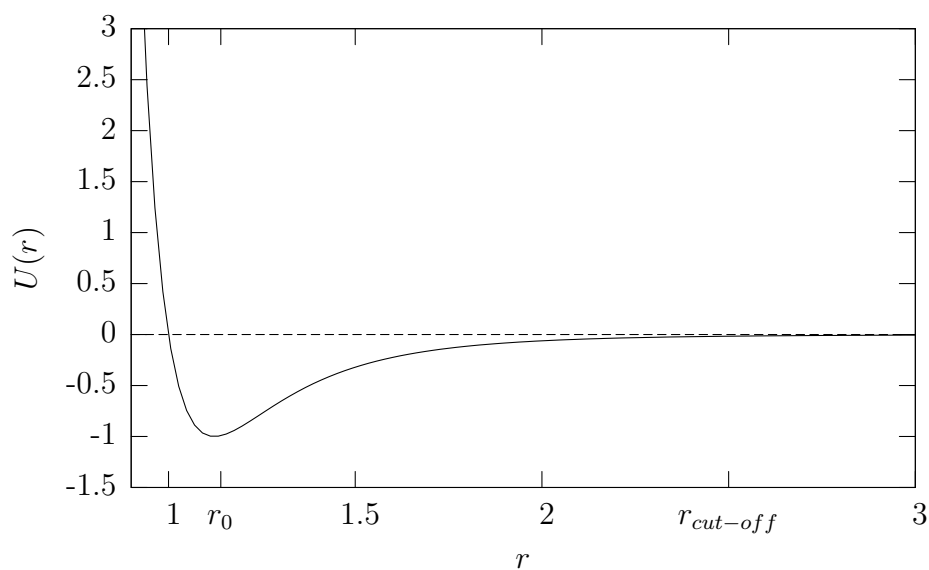


Abbildung 5.1: Lennard-Jones Potential mit $\varepsilon = 1$ und $\sigma = 1$. $r_0 = 1.14$ ist das Minima des Potentials.

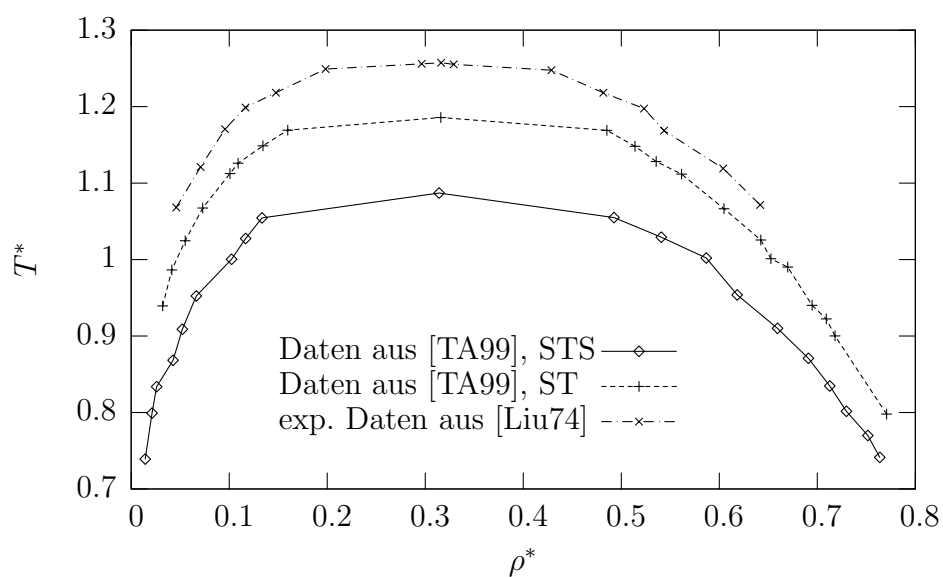


Abbildung 5.2: Phasen-Diagramme basierend auf Literaturdaten verschiedener LJ-Simulationen [TA99]. Zum Vergleich sind auch experimentelle Ergebnisse aus der Literatur gezeigt [Liu74].

5.1.1 Realisierung

Für die numerische Integration wird die Kraft benötigt, die aus diesem Potential folgt. Sie ist

$$F(r) = 24\frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right]$$

Das LJ-Potential wird in der Simulation durch die Funktion `for_each_pair(applic&)` aufgerufen. Das ist in folgender Art und Weise realisiert

```
template<class T>
void LJForce<T>::operator()(T& i, T& j) {
    blitz::TinyVector<double,3> dist(i.x);
    dist -= j.x;
    double r_quad(blitz::dot(dist,dist));
    if(r_quad > cutoff2)
        return;
    double invr2(1/r_quad);
    double invr4(invr2*invr2);
    double invr8(invr4*invr4);
    double fvalue((2.*invr4*invr2*sigma12
        -sigma6)*invr8);
    blitz::TinyVector<double,3> f(dist);
    f *= fvalue*t24epsilon;
    i.f+=f;
    j.f-=f;
    double Epot(t4epsilon*(sigma12*invr8*invr4
        -sigma6*invr4*invr2));
    i.Epot+=.5*Epot;
    j.Epot+=.5*Epot;
}
```

Da es sich hier um einen zeitkritischen Teil des Programms handelt, werden hier die einzelnen Potenzen von r^{-1} explizit berechnet. So kann sowohl da Potential als auch die Kraft mit diesen Potenzen berechnet werden. Diese explizite Berechnung erspart die doppelte Berechnung dieser Potenzen.

Außerdem erspart diese Schreibweise das ziehen der Wurzel, was auch in diesem zeitkritischen Teil einen Geschwindigkeitsvorteil bringt.

5.1.2 Art der Simulationen

Der kritische Punkt einer Lennard-Jones-Flüssigkeit ist in der Literatur [TA99] bekannt, und liegt auf der Isothermen mit der Temperatur 1.1 und bei einer Dichte von 0.3, wobei hier natürliche Einheiten verwendet werden, also ist $m = 1, \varepsilon = 1, \sigma = 1$. Somit wird T in Einheiten von k_b gemessen und wird als T^* angegeben. Analog wird auch ρ zu ρ^*

und p zu p^* . Der cut-off-Radius des LJ-Potentials ist auf 2.5σ gesetzt, deshalb handelt es sich hier um ein unshifted truncated LJ-Potential.

5.1.3 Thermostat

Als Startbedingungen kann bei einer Simulation nur die Energie und die räumliche Konfiguration der Teilchen vorgegeben werden. Ist man aber nun an einer Isothermen interessiert, so muss ein Thermostat eingebaut werden. Dieser arbeitet mit den folgenden Schritten

1. **Thermodynamisches Gleichgewicht:**

Als erstes wird solange simuliert, bis sich das System weitgehend im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

2. **Messung der Temperatur:**

Da auch die Temperatur Schwankungen ausgesetzt ist, wird diese über einen längeren Zeitraum gemessen. Wenn die Temperatur nah genug am gewünschten Punkt liegt, wird das Thermostat abgebrochen.

3. **Anpassen der kinetischen Energie:**

Besitzt das System nicht die gewünschte Temperatur, wird für jede Teilchen dessen Geschwindigkeit mit dem Faktor $\frac{T_m}{T_{Set}}$ multipliziert, wobei T_m die gemessene und T_{Set} die gewünschte Temperatur ist. In der Literatur [HFP95] wird auch der Faktor $\sqrt{\frac{T_m}{T_{Set}}}$ vorgeschlagen.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Isothermen

Für die Bestimmung der Form der Fluktuationen eines LJ-Fluids in der Nähe des kritischen Punktes, muss dieser in Übereinstimmung mit der Literatur bestimmt werden. Als hinreichendes Kriterium wurde die kritische Isotherme verwendet. Es wurde also versucht diese zu bestimmen. Sie wird am kritischen Punkt durch die Form

$$p - p_c \sim |\rho_F - \rho_D|^\delta \operatorname{sgn}(\rho_F - \rho_D) \quad (5.2)$$

beschrieben. Zum Vergleich mit den Literaturdaten wurden für mehrere Temperaturen Simulationen mit unterschiedlichem ρ^* und T^* in folgender Art und Weise durchgeführt.

1. Es wird eine Konfiguration mit den gewünschten Parametern erzeugt. Bei den Simulationen zum LJ-Fluid war das eine Konfiguration mit 4000 Teilchen. Die Konfiguration wurde so erzeugt, dass die potentielle Energie des Teilchens Null ist, d.h. es wurde ein fcc-Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 1.14\sigma$ erzeugt. a

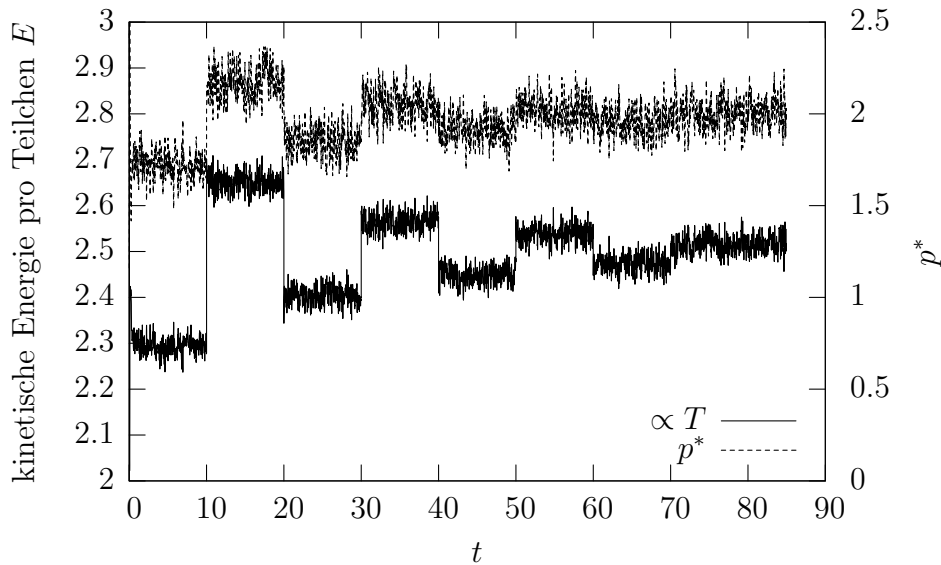


Abbildung 5.3: In dieser Abbildung wird die Wirkung des Thermostats auf das System gezeigt. Es sind aufgetragen Druck und Temperatur gegen die Zeit, bei einem System mit 2000 Teilchen bei eingeschaltetem Thermostat. Die gewünschte Temperatur $T^* = 2.5$ wurde mit einer Genauigkeit von 1% erreicht.

entspricht also der Potentialmulde des LJ-Potentials. Es wurden nur so viele Gitterplätze besetzt, dass die gewünschte Konfiguration erreicht wurde.

Die kinetische Energie wurde mit der Maxwell-Distribution der gewünschten Temperatur, auf die Teilchen verteilt. Die Temperatur ist zu Anfang genau die gewünschte (siehe auch Abbildung 5.3).

2. Nun wird der Abschnitt 5.1.3 vorgestellte Thermostat eingesetzt, bis die gewünschte Temperatur erreicht wird und das System equilibriert ist.
3. Nun wurde über einen Zeitraum von 100 Zeiteinheiten, was bei einem Zeitschritt $\Delta t = 0.005$ genau 20000 Simulationsschritten entspricht die Temperatur und der Druck gemessen und gemittelt.

Jede Simulation liefert also einen Datenpunkt der Isotherme. In Abbildung 5.7 ist nun die kritische Isotherme für $T^* = 1.05$ und $T^* = 1.1$ mit diesen Datenpunkten im log-log-Plot gezeigt. Es ist auch die kritische Isotherme nach Gleichung (5.2) mit den entsprechenden Werte für $\rho_c^* \approx 0.3$, $p_c^* \approx 0.108$ und $T^* \approx 1.1$ eingezeichnet Diese Werte wurden aus [TA99] übernommen. Der kritische Exponent δ wurde als der des 3-D Heisenbergmodells bzw. Isingmodells, also $\gamma = 4.8$, angenommen.

Die kritischen Exponenten können auch gut angefitet werden, aber die Ergebnisse sind hier nicht gezeigt, da nur überprüft werden sollte, ob sich die Simulation, mit den entsprechenden Parametern, tatsächlich in der Nähe des kritischen Punkts befindet. Mit diesen

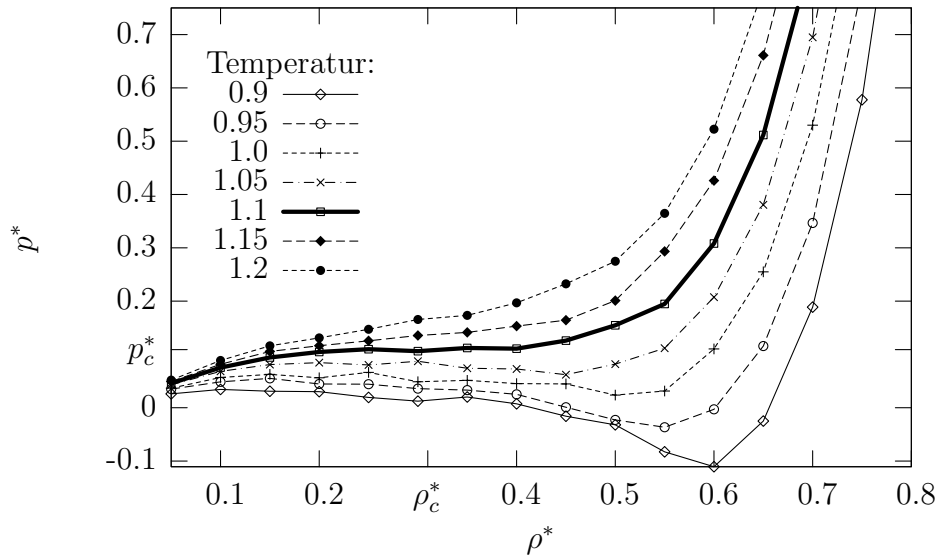


Abbildung 5.4: Isothermen für verschiedene Temperaturen. Der cut-off Radius ist 2.5σ , mit 2000 Teilchen. Die kritische Isotherme ist bei $T = 1.1$.

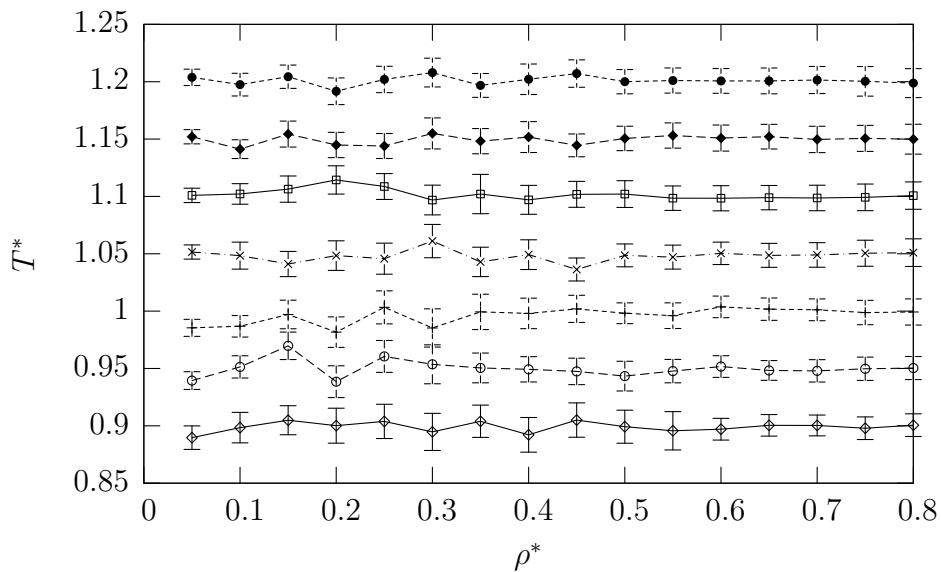


Abbildung 5.5: Gemessene Temperatur mit Fehler. Dieselben Simulationsparameter wie in 5.4. Dieser Plot soll zeigen, dass sich die gewünschte Temperatur nicht beliebig genau einstellen lässt.

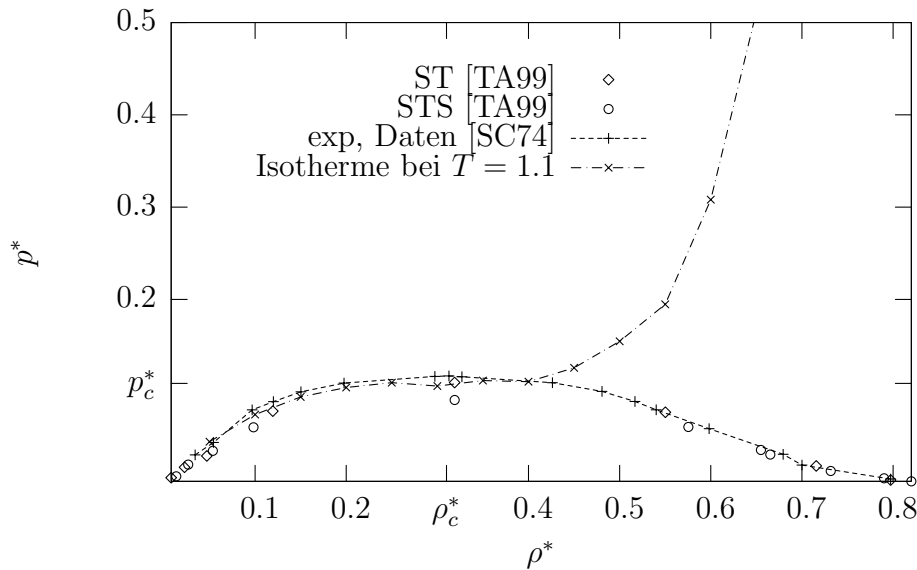


Abbildung 5.6: Isothermen zur Bestimmung des kritischen Exponent δ , mit Daten aus Phasendiagramm aus [TA99]

Parametern wurden Simulationen zur Analyse der effektiven morphologischen Funktionen durchgeführt.

In Abbildung 5.6 ist die Isotherme im Phasendiagramm eines LJ-Fluids mit den Werten aus [TA99] und [Smi92] zu sehen.

Es kann also angenommen werden, dass sich der kritische Punkt zwischen den Temperaturen $T^* = 1.05$ und $T^* = 1.15$, also ungefähr bei $T^* = 1.1$, in Übereinstimmung mit der Literatur, befindet.

5.2.2 Temperaturabhängigkeit der morphologischen Funktionale

Um mögliche kritische Fluktuationen des Kontrollparameters der morphologischen Funktionale zu beobachten, wurden Simulationen im Temperaturbereich von $T^* = T_c^*$ bis $T^* = 50$ und bei den Dichten $\rho^* = 0.25$, $\rho^* = 0.3$ und $\rho^* = 0.35$ durchgeführt. Somit wurde versucht diese von der Temperaturabhängigkeit der Funktionale zu unterscheiden.

5.3 Morphometrie am kritischen Punkt

5.3.1 Auftragung

Im folgenden sind nicht $\bar{M}_\nu(R)$ und $v_\nu^{(2)}(R)$, siehe Gleichungen (4.14) und (4.13), aufgetragen, sondern es gilt

$$\begin{aligned}\bar{v}_\nu^{(2)}(R) &= v_\nu^{(2)}(R) - 1 \\ \bar{v}_\nu(R) &= \bar{M}_\nu(R) - 1\end{aligned}$$

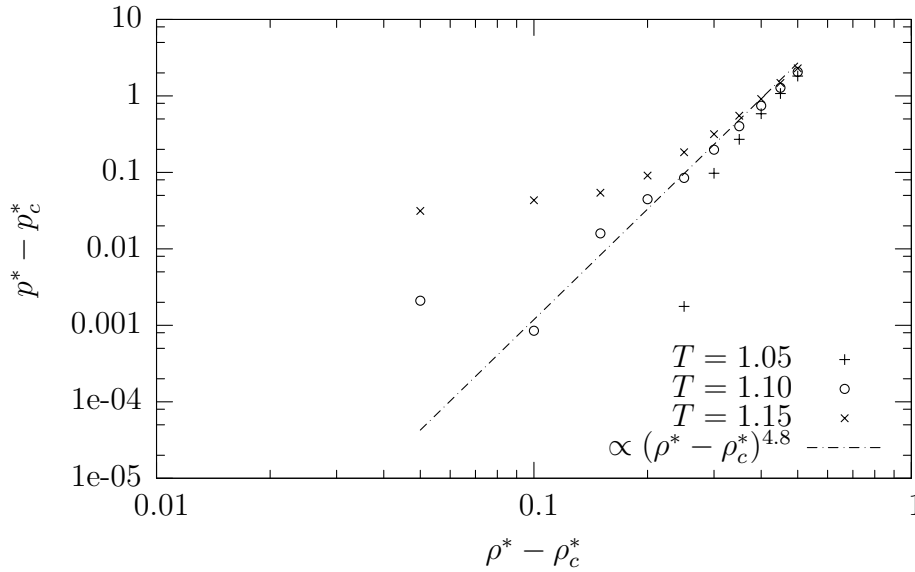


Abbildung 5.7: Kritische Isotherme nach Gleichung (5.7). Es wurde in Übereinstimmung mit [TA99] $\rho_c^* = 0.3$ und $p_c^* = 0.11$ angenommen. Der kritische Exponent $\delta = 4.8$ wurde aus dem 3-D Isingmodell und Heisenbergmodell übernommen. Aufgrund dieser recht guten Übereinstimmung, kann angenommen werden, dass sich das System in der Nähe des kritischen Punktes befindet.

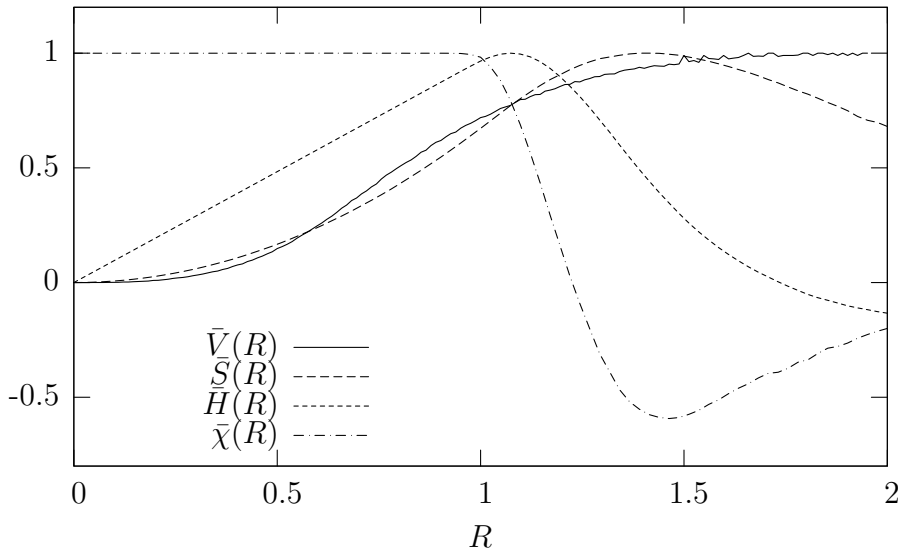


Abbildung 5.8: Minkowski-Funktionale, eines LJ-Fluids, bei $T = 1.05$, der Teilchenzahl $N = 4000$ und $\rho^* = 0.3$. Der Radius ist in LJ-Einheiten angegeben. Beim Volumen fällt auf, dass dies nicht stetig zunimmt, sondern schwankt. Bei dem in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Verfahren ist dies aber nicht möglich. Dies ist auf numerische Fehler zurückzuführen.

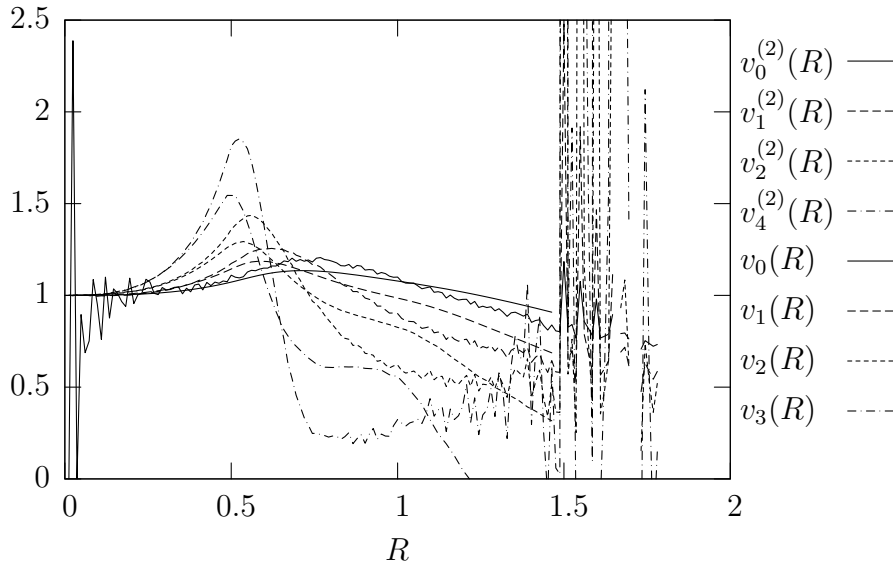


Abbildung 5.9: Vergleich der gemittelten Minkowski-Funktionale mit denen der Gaußschen Näherung. Die Funktionale wurde aus demselben Datensatz wie in Abbildung 5.8 gewonnen. Das starke Rauschen der Funktionale bei großem R ist auf numerische Fehler zurückzuführen.

Außerdem ist R in Einheiten von σ angegeben.

5.3.2 Qualitative Beschreibung

In den nachfolgenden Plots (Abbildung 5.9-5.20) ist für kleine Werte von R eine deutliche Übereinstimmung zwischen den morphologischen Funktionen in der Gaußschen Näherung $v_\nu^{(2)}(R)$ und den effektiven Funktionalen $v_\nu(R)$ zu erkennen. Dies ist ein wichtiger Test sowohl für die Richtigkeit der Gaußschen Näherung und deren korrekten Berechnung als auch für die korrekte Berechnung der effektiven Funktionalen. Es kann so ein systematischer Fehler für die Berechnung von $v_\nu^{(2)}(R)$ und von $v_\nu(R)$ ausgeschlossen werden, da für die Berechnung von $v_\nu^{(2)}(R)$ nur die 2-Punkt-Korrelationsfunktionen der entsprechenden Konfiguration verwendet werden.

Eine deutliche Abweichung von $v_\nu^{(2)}(R)$ zu $v_\nu(R)$ ist dagegen für große R zu erkennen. Für diese Abstände ist die Gaußsche Näherung nicht mehr gültig. Die geometrische Form einer solchen Konfiguration wird nicht mehr von den 2-Punkt-Korrelationsfunktionen hinreichend beschrieben. Wichtig erscheint mir, dass dieses Verhalten schon für Abstände $R \geq 1\sigma$ deutlich zu sehen ist. Dies entspricht in etwa einem Abstand der Atome in Größenordnung ihres Durchmessers.

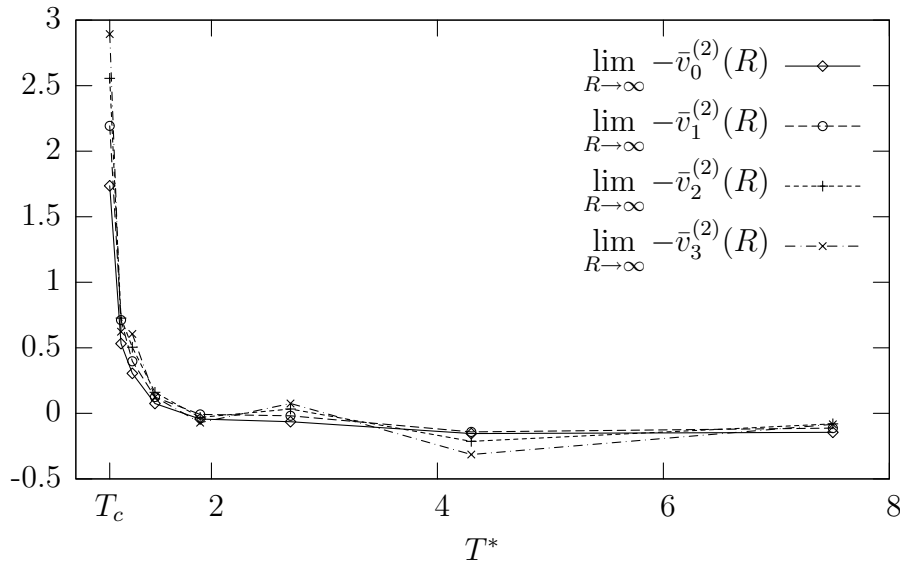


Abbildung 5.10: Numerischer Grenzwert für $R \rightarrow \infty$, in diesem Fall $R = 6$, der Gausschen Näherung der Minkowski-Funktionale $v_\nu^{(2)}$ in Abhängigkeit der Temperatur T^* . Deutlich ist eine Divergenz von $v_\nu^{(2)}$ für $T \rightarrow T_c$ zu erkennen. Da dieses System nur 4000 Teilchen enthält, kann R nicht größer gewählt werden.

5.3.3 Asymptotik von $v_\nu^{(2)}(R)$

Für $T^* \neq T_c$ gilt

$$\lim_{r \rightarrow \infty} k^{(2)}(R) = \text{const}$$

Dasselbe gilt somit auch für $v_\nu^{(2)}(R)$, d.h die Gausschen Näherungen konvergieren für $R \rightarrow \infty$. Am kritischen Punkt hingegen divergiert die Korrelationslänge ξ . Somit ist die 2-Punkt-Korrelationsfunktion nicht konstant und die Integrale der Gleichungen (4.14), d.h. die Gausschen Näherungen divergieren für $R \rightarrow \infty$. Dies ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

5.3.4 Mögliche Skalierung von $v_\nu(R)$

Ein mögliches Skalierungsverhalten der effektiven Funktionale der Form

$$v_\nu \sim R^\gamma + a_\nu \quad (5.3)$$

wird vermutet. In Abbildung 5.9 sind die effektiven Funktionale $v_\nu(R)$ und die der Gausschen Näherung $v_\nu^{(2)}$ für $T^* = 1.05$ aufgetragen. Da ein Plot mit 8 Funktionen nicht sehr übersichtlich ist, sind in den Abbildungen 5.12 bis 5.15 die Gausschen Näherungen $v_\nu^{(2)}(R)$ getrennt von den effektiven Funktionalen $v_\nu(R)$. Für die Gaussche Näherung ist

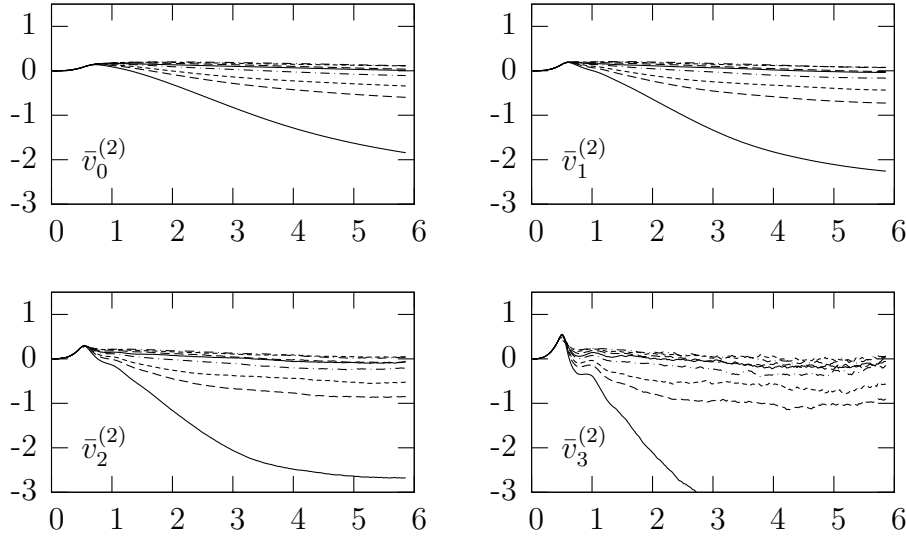


Abbildung 5.11: Asymptotik der Gausschen Näherung $\lim_{R \rightarrow \infty} v_\nu^{(2)}(R)$. Es sind dieselben Temperaturen wie in Abbildung 5.12 aufgetragen.

die Asymptotik, wie in Abschnitt 5.3.3 besprochen, zu sehen.

Numerische Fehler (siehe auch Abschnitt 5.4) verhindern in diesen Abbildungen eine belastbare Aussage zur Asymptotik der effektiven Funktionale $v_\nu(R)$. Eine mögliche Konvergenz von $v_3(R)$ auf einen konstanten Wert liegt aber im Bereich des Möglichen. Ein Skalierungsverhalten nach Gleichung (5.3) liegt sowohl für $v_0(R)$ als auch für $v_1(R)$ im Bereich $0.7 < R < 1.2$ im Rahmen der Möglichkeiten. Zur besseren Sichtbarkeit dieses Verhalten würde man sich nun die Differenz

$$x_\nu(R) = |v_\nu(R) - v_\nu^{(2)}(R)|$$

ansetzen. Diese würde dem Einfluss der n -Punkt-Korrelationsfunktion auf das System darstellen, siehe hierzu auch Gleichung (4.11). Dies ist momentan leider nicht möglich, soll aber in Zukunft noch stattfinden.

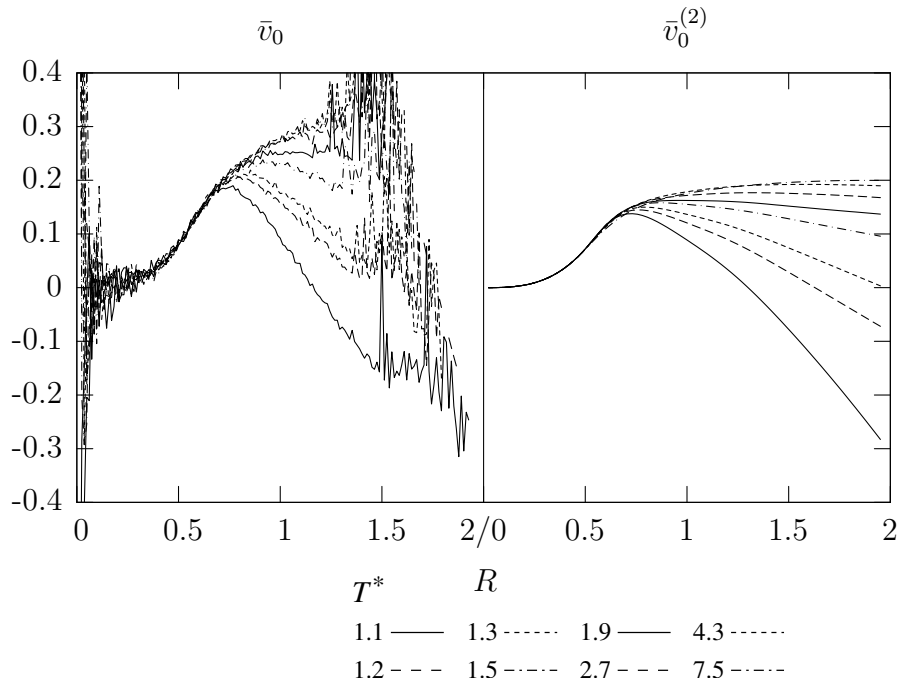


Abbildung 5.12: \bar{v}_0 und $\bar{v}_0^{(2)}$ bei einer Dichte von $\rho^* = 0.3$ mit 4000 Teilchen. Um die numerischen Fehler der Minkowski-Funktionale zu verbessern wurden zu jeder Temperatur 5 Simulationen mit jeweils einer anderen Anfangskonfiguration durchgeführt. Die Temperatur wird in Einheiten von $k_b T$ angegeben.

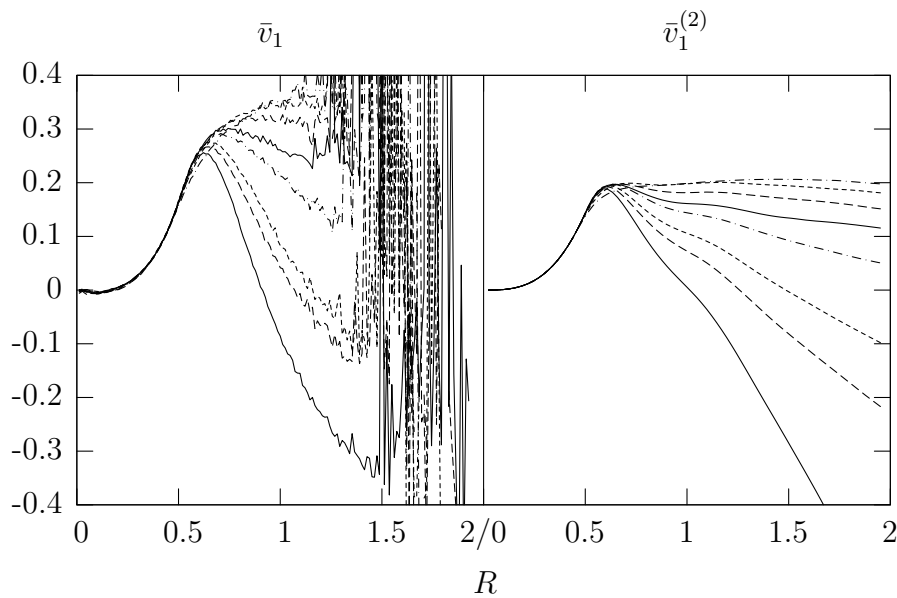


Abbildung 5.13: \bar{v}_1 und $\bar{v}_1^{(2)}$, mit derselben Konfiguration wie in Abbildung 5.12

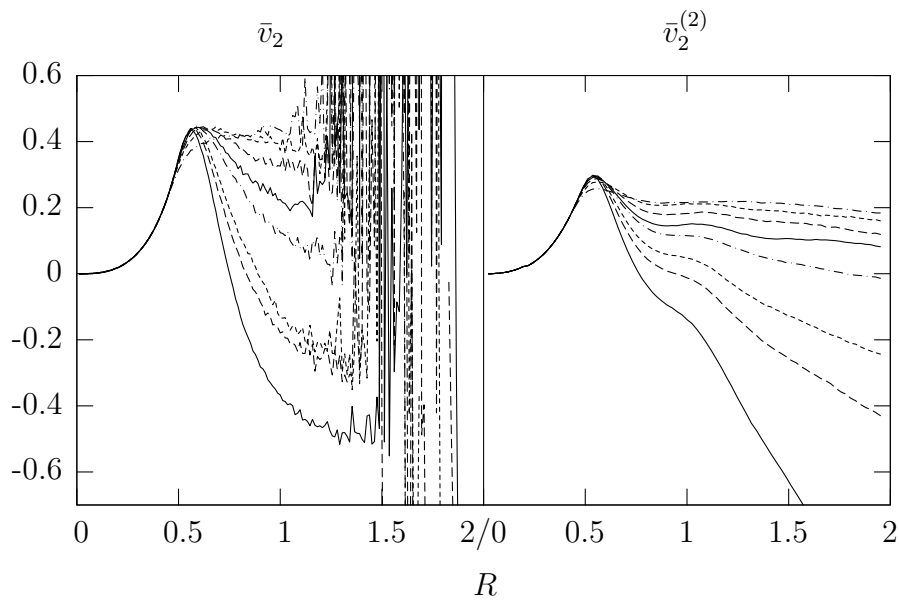


Abbildung 5.14: \bar{v}_2 und $\bar{v}_2^{(2)}$, mit derselben Konfiguration wie in Abbildung 5.12

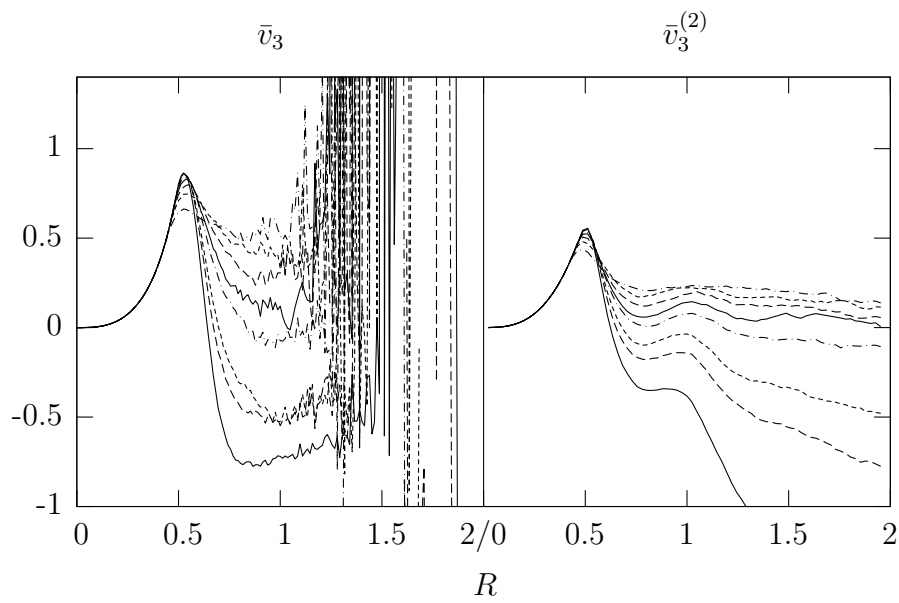


Abbildung 5.15: \bar{v}_3 und $\bar{v}_3^{(2)}$, mit derselben Konfiguration wie in Abbildung 5.12

5.4 Numerische Fehler

Die in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten morphologischen Funktionen $M_\mu(R)$ müssen verschiedene Randbedingungen erfüllen. So muss das Volumen $V(R) \propto M_0(R)$ stetig zunehmen. Aufgrund numerischer Fehler im Programm zur Auswertung, ist die Bedingung nicht erfüllt (siehe auch Abbildung 5.8). Für große R werden die numerischen Fehler sehr groß, da hier der gesamte Raum segmentiert wird um die Minkowski-Funktionale zu berechnen. Hierfür wird der Raum in diskrete Punkte aufgeteilt und für jeden Punkt wird berechnet, ob dieser sich in oder außerhalb einer Kugel mit dem Radius R befindet. Nun werden die Oberflächen der benachbarten Kugeln berechnet. Mit Hilfe der Additivität können dann die Minkowski-Funktionale errechnet werden [Mec96]. Um Rechenzeit zu sparen, ist die Genauigkeit der Segmentierung begrenzt. Somit tritt ein numerischer Fehler auf.

5.4.1 Mittelung

Um numerische Fehler, wie sie in Abbildung 5.9 zu sehen sind, zu verkleinern, wurde der Mittelwert aus 5 verschiedenen Minkowski-Funktionalen, mit den gleichen Simulationsparametern, aber einer anderen Anfangskonfiguration, gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 bis 5.15 zu sehen. Zum Vergleich sind in diesen Abbildungen auch die morphologischen Funktionale in der Gausschen Näherung $v_\nu^{(2)}$ gezeigt. Für kleine R kann eine recht gute Übereinstimmung beobachtet werden, für große R treten aber qualitative Abweichungen auf.

Da die effektiven morphologischen Funktionale $v_\nu(R)$ für $\nu > 0$ immer von vorherigen Funktionalen abhängen, pflanzt sich der numerische Fehler von $v_0(R)$ in den höheren Funktionalen fort.

5.4.2 brute force

Die Mittelung über 5 Ensembles brachte, wie in Abbildung 5.12 bis 5.15 zu sehen ist, nicht den gewünschten Erfolg. Zwar konnte der Fehler verringert werden, aber es ist nicht möglich die morphologischen Funktionale für $R > 1.4$ auszuwerten. Um auch diesen Bereich auszuwerten, wurde ein brute-force Ansatz versucht. Hierfür wurden wiederum 5 verschiedene Anfangskonfigurationen erzeugt. Im Gegensatz zum vorherigen Versuch wurden nach 1000 Simulationsschritten, die Minkowski-Funktionale berechnet. So wurden für jede Konfiguration ca. 10000 Funktionale berechnet. Es kann hier keine genaue Anzahl angegeben werden, da das Programm zur Berechnung der Funktionale instabil ist, und nicht immer ein Ergebnis liefert. Außerdem wurde die Berechnung der Funktionale aufgrund Zeitmangel abgebrochen. Es kann zwar für jeden Plot die Anzahl der gemittelten Funktionale angegeben werden, aber diese Größe ist meiner Meinung nicht von Relevanz.

Es gibt für die Mittelungen zwei Möglichkeiten:

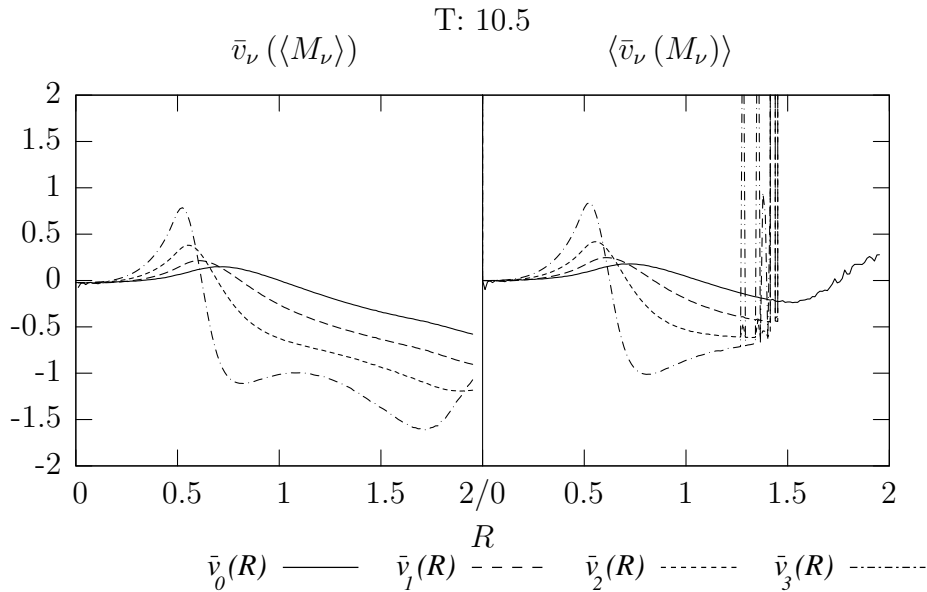


Abbildung 5.16: Mittelwert der Minkowski-Funktionale \bar{v}_ν . Beide Plots wurden aus denselben Daten M_ν gewonnen. Es wurde auf verschiedene Art und Weise gemittelt. Siehe auch Abschnitt 5.4.1.

1. Es werden zuerst die effektiven morphologischen Funktionale nach Gleichung (4.13) berechnet. Dann ein der Mittelwert aus diesem Ergebnis berechnet.
2. Es werden zuerst die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale und anschließend die effektiven morphologischen Funktionale berechnet.

Wie in den Abbildungen 5.12 bis 5.15 zu sehen ist, unterscheiden sich die Ergebnisse. Nun kann aber nicht so einfach gesagt werden, welche der beiden Möglichkeiten die mathematisch richtige ist. Es ist aber die erste Möglichkeit vorzuziehen, da hier keine zusätzlichen Fehler, durch die Berechnung der effektiven morphologischen Funktionale $v_\nu(R)$ hinzukommen.

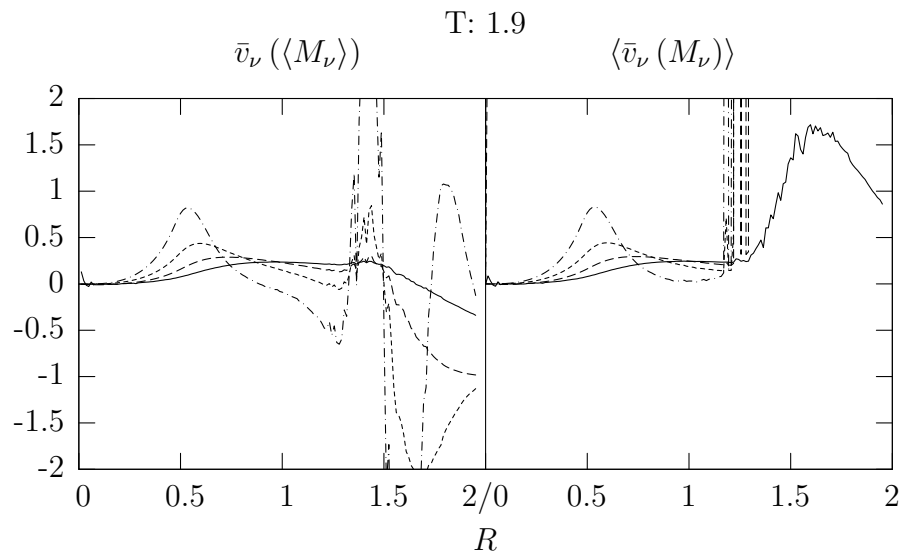


Abbildung 5.17: Mittelwert der Minkowski-Funktionale \bar{v}_ν , siehe auch Abschnitt 5.4.1

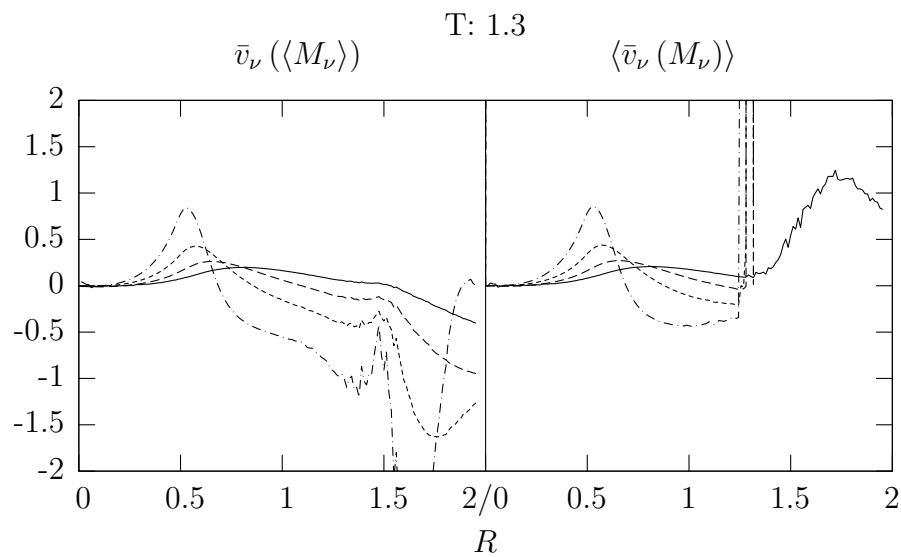


Abbildung 5.18: Mittelwert der Minkowski-Funktionale \bar{v}_ν , siehe auch Abschnitt 5.4.1

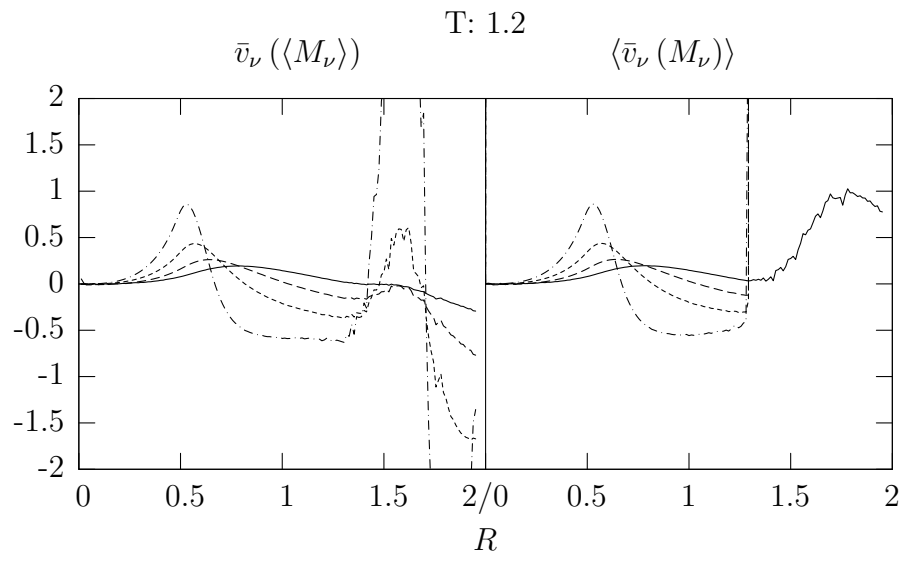


Abbildung 5.19: Mittelwert der Minkowski-Funktionale \bar{v}_ν , siehe auch Abschnitt 5.4.1

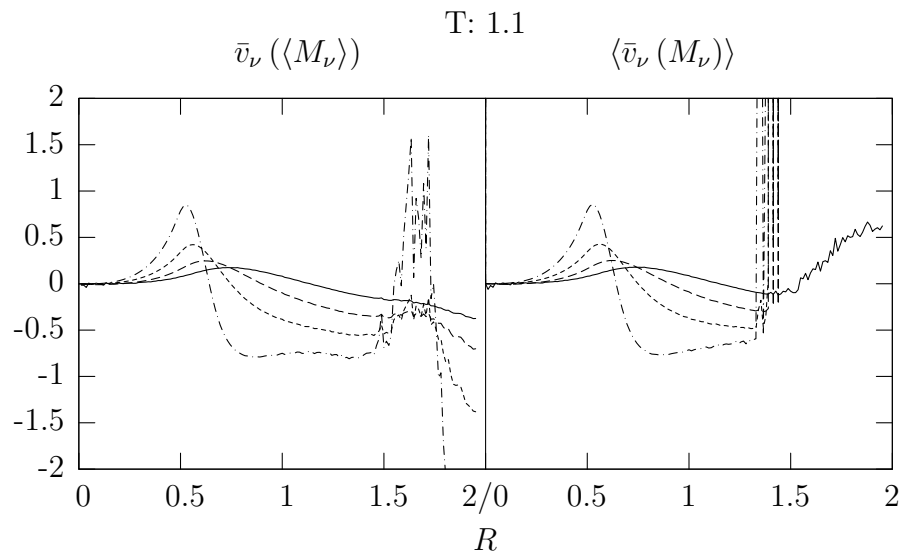


Abbildung 5.20: Mittelwert der Minkowski-Funktionale v_ν , siehe auch Abschnitt 5.4.1

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine MD-Simulation eines feuchten granularen Mediums vorgestellt. Es wurden zwei verschiedene minimalistisches Modelle vorgestellt und simuliert. Durch eine Scherkraft konnte ein fest/flüssig Phasenübergang induziert werden. Der Phasenübergang konnte mit Hilfe des Diffusionskoeffizient und der granularen Temperatur beschrieben werden. Für die Bestimmung des kritischen Exponenten muss das System vergrößert werden. Hilfreich wäre es auch fest zu stellen, ob sich die feste Phase wie ein Festkörper in Einsteinscher Näherung verhält. Es konnte auch ein Vergleich der Simulation mit experimentellen Daten mit Hilfe von Minkowski Funktionalen stattfinden. Dieser war aber auf die Wasserbrücken beschränkt.

Das Programm zur MD-Simulation wurde erfolgreich an einem LJ-Fluid getestet und die kritischen Werte eines LJ-Fluids konnten in Übereinstimmung mit den Literaturwerten reproduziert werden. Mit diesen Werten war es möglich die das Verhalten der Minkowski Funktionale am kritischen Punkt zu beschreiben und untersuchen. Um belastbare Aussagen sowohl über die Asymptotik der Gausschen Näherung als auch über ein mögliches Skalierungsverhalten der effektiven Funktionale zu machen, müssen größere Systeme betrachtet werden und die Berechnung der Minkowski-Funktionale muss verbessert werden. Um größere Systeme zu betrachten ist es sinnvoll eine Monte-Carlo-Methode zu benutzen. Diese hat den Vorteil, dass sie im Rahmen der Maschinengenauigkeit exakt ist. Für eine genauere Berechnung der Minkowski-Funktionale muss das entsprechende Programm wohl neu geschrieben werden. Auf jeden Fall könnten mit Hilfe von genaueren Ergebnissen, der Einfluss von n -Punkt-Korrelationsfunktionen auf die Thermodynamik besser einschätzen werden.

Literaturverzeichnis

- [Bag54] R. A. Bagnold. Experiments on a gravity-free dispersion of large solid spheres in a newtonian fluid under shear. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 225(1160):49–63, 1954.
- [Far31] M. Faraday. On a peculiar class of acoustical figures. *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, 52:299, 1831.
- [Ger04] Dimitrios Geromichalos. *Dynamik feuchter Granulate*. PhD thesis, Universität Ulm, 2004.
- [Haf83] P. K. Haff. Grain flow as a fluid-mechanical phenomenon. *Journal of Fluid Mechanics*, 134:401–430, 1983.
- [Her93] H.J. Hermann. On the thermodynamics of granular media. *Journal de Physique II*, 3:427–433, 1993.
- [Her02] H. J. Hermann. Granular matter. Wurde während der Vorlesung ”Physik der Schüttgüter” ausgeteilt, 2002.
- [HFP95] Reinhold Haberlandt, Siegfried Fritzsche, and Gustav Peinel. *Molekulardynamik, Grundlagen und Anwendungen*. Vieweg & Sohn, 1995.
- [HL98] H.J. Hermann and S. Luding. Modeling granular media on the computer. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, Volume 10:189 – 231, 1998.
- [JM92] Rémi Jullien and Paul Meakin. Three-dimensional model for particle-size segregation by shaking. *Physical Review Letters*, 69(4):640–643, 1992.
- [KGS⁺04] Mika M. Kohonen, Dimitrios Geromichalos, Mario Scheel, Christof Schier, and Stephan Herminghaus. On capillary bridges in wet granular materials. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 339:7–15, 2004.
- [KJN93] James B. Knight, H.M. Jaeger, and Sidney R. Nagel. Vibration-induced size separation in granular media: The convection connection. *Physical Review Letters*, 70(24):3728–3731, 1993.
- [KK87] Goro Kuwabara and Kimitoshi Kono. Restitution coefficient in a collision between two spheres. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(8):1230–1233, 1987.

- [KMS⁺01] M. Kerscher, K. Mecke, P. Schuecker, H. Böhringer, L. Guzzo, C. A. Collins, S. Schindler, S. De Grandi, and R. Cruddace. Non-gaussian morphology on large scales: Minkowski functionals of the reflex cluster catalogue. *Astron. Astrophys.*, 377:697–704, 2001.
- [Liu74] K. S. Liu. Phase separation of lennard-jones systems: A film in equilibrium with vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11):4226–4230, 1974.
- [LS90] Boris D. Lubachevsky and Frank H. Stillinger. Geometric properties of random disk packings. *Journal of Statistical Physics*, 60:561 – 583, 1990.
- [LSP91] Boris D. Lubachevsky, Frank H. Stillinger, and Elliot N. Pinson. Disks vs. spheres: Contrasting properties of random packings. *Journal of Statistical Physics*, 64:501 – 524, 1991.
- [Mas68] G. Mason. Radial distributions functions from small packing of spheres. *Nature*, 217:733–755, 1968.
- [MDBL05] Patrick Mayor, Gianfranco D’Anna, Alain Barrat, and Vittorio Loreto. Observing brownian motion and measuring temperatures in vibration-fluidized granular matter. *New Journal of Physics*, 7:28, 2005.
- [Mec96] Klaus Reinhard Mecke. *Integralgeometrie in der statistischen Physik*. PhD thesis, Ludwigs-Maximilians-Universität München, 1996.
- [MY96] Sean McNamara and W. R. Young. Dynamics of a freely evolving, two-dimensional granular medium. *Physical Review E*, 53:5089–5100, 1996.
- [Rey85] O. Reynolds. On the dilatancy of media composed of rigid particles in contact. *Philosophical Magazine*, 20:469–481, 1885.
- [RSS87] Anthony Rosato, Katherine J. Strandburg, and Robert H. Swendsen. Why the brazil nuts are on top: Size segregation of particulated matter by shaking. *Physical Review Letters*, 58(10):1038–1040, 1987.
- [SC74] S. H. Sung and D. Chandler. Optimizes cluster theory, the lennard-jones fluid, and the liquid-gas transition. *Physical Review A*, 9:1688–1698, 1974.
- [SCB⁺94] S.Luding, E. Clément, A. Blumen, J. Rajchenbach, and J. Duran. Anomalous energy dissipation in molecular-dynamics simulations of grains: The ”detachment” effect. *Physical Review E*, 50(5):4113–4122, 1994.
- [SMH⁺05] Mario Scheel, Klaus Mecke, Stephan Herminghaus, Marco DiMichiel, and Ralf Seeman. Distribution of water in wet granular media. Poster auf der DPG-Frühjahrstagung, 2005.
- [Smi92] B. Smit. Phase diagrams of lennard-jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 96(11):8639–8640, 1992.

- [SSH03] Michael Schulz, Beatrix M. Schulz, and Stephan Herminghaus. Shear-induced solid-fluid transition in a wet granular medium. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 67(5):052301, 2003.
- [Str92] Bjarne Stroustrup. *The C++ Programming Language*. Addison-Wesley, 1992. P C++ 92:1 1.Ex.
- [TA99] Andrij Trokhymchuk and Jose Alejandro. Computer simulations of liquid/vapor interface in lennard-jones fluids: Some questions and answers. *The Journal of Chemical Physics*, 111(18):8510–8523, 1999.
- [UMS96] Paul B. Umbanhowar, Francisco Melo, and Harry L. Swinney. Localized excitations in a vertically vibrated granular layer. *Nature*, 382, August 1996.
- [Vel] Todd Veldhuizen. Blitz++. SourceForge Projekt: <http://www.sourceforge.net/projects/blitz>.
- [WAJS00] Christopher D. Willett, Michael J. Adams, Simon A. Johnson, and Jonathan P. K. Seville. Capillary bridges between two spherical bodies. *Langmuir*, 16:9396–9405, 2000.