

Mischungen entgegengesetzt getriebener kolloidaler Teilchen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von:

Tobias Glanz

aus Solingen

Solingen, Oktober 2015

aus dem Institut für Theoretische Physik II: Weiche Materie
der Heinrich-Heine-Universität

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Hartmut Löwen
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Horbach

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2015

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den wissenschaftlichen Untersuchungen im Rahmen meiner Promotion am Institut für Theoretische Physik II (Weiche Materie) der Heinrich-Heine-Universität. Im Wesentlichen werden mit Computer-Simulationen zwei Modellsysteme der weichen Materie erforscht, bei welchen binäre Mischungen kolloidaler Teilchen mit Hilfe einer konstanten externen Kraft gegeneinander getrieben werden. Vor der Betrachtung der dabei auftretenden Effekte werden einige Erklärungen zu Fachtermini und den theoretischen Grundlagen gegeben. Gefolgt von der konkreten Darstellung des verwendeten Teilchenmodells werden der Simulationsalgorithmus und der technische Hintergrund ausgeführt.

Das erste behandelte Themengebiet befasst sich mit dem Effekt der Spurenbildung. Bei dieser reihen sich die Teilchen der zwei gegeneinander getriebenen Spezies aufgrund der externen Kraft hinter den Teilchen der gleichen Spezies auf und bilden somit in Krafrichtung längliche Strukturen. Nach Erklärungen zu den Grundlagen der Spurenbildung werden mit Hilfe von Ordnungsparametern das Auftreten und die Existenz dieses Effekts untersucht. Der Fokus wird hierbei auf den Übergang von Systemen mit kurzen Spuren oder Fäden zu systemumspannenden Spuren gesetzt. Es wird zum Einen gezeigt, dass bestehende Erwartungen bezüglich dieses Übergangs möglicherweise nicht zutreffen, und außerdem, dass durchgehende Spuren eine Folge der künstlichen Randbedingungen und zu kleiner Systeme sein könnten. Abgeschlossen wird das Thema mit dem Aufstellen von Gesetzmäßigkeiten bezüglich der zu erwartenden Länge der Spuren.

Im Unterschied zum ersten Thema wird im zweiten Themengebiet ein neuer Effekt gezeigt. Ausgehend von dem gleichen Teilchen-Modell werden die Teilchen diesmal durch Kanäle mit Verengungen getrieben, um die Abhängigkeit des Teilchenflusses durch Engpässe im System zu untersuchen. Es zeigt sich, dass das Fluss-Verhalten von der Breite der Verengungen abhängig ist. Sind diese breit genug, findet ein synchroner Teilchenfluss beider Teilchensorten statt. Bei zu engen Flaschenhälsen transformiert sich der Fluss hin zu asynchronem Verhalten, wodurch abwechselnd nur eine Teilchensorte die Verengungen passiert. Diese Beobachtung wird quantifiziert und für weitere Voraussagen in einem Flusszustandsdiagramm zusammengefasst.

Abstract

The underlying thesis resembles my scientific research at the Institut für Theoretische Physik II (Weiche Materie) at the Heinrich-Heine-Universität. It covers computer simulations of two different Soft Matter systems, which both consist of binary mixtures of oppositely driven colloidal particles. The necessary theoretical background will be given first, followed by an explanation of the chosen particle model and the actual implementation of the employed simulation algorithm.

In presence of a constant external driving force oppositely driven particles line up behind particles of the same species. Thereby formed lanes represent the first topic of this thesis. Starting with a general explanation of laning, order-parameters for quantitative research will be presented. Focusing on the transition from small lanes to system-wide laning, existing expectations will be questioned and reasons will be given to expect full laned states to be an artifact due to periodic boundaries and insufficient system sizes. Quantitative predictions for the length of lanes will be given at last.

A new effect will be shown in the second topic. Based on the same particle model as in the first topic, colloids will be pushed through channels with constrictions. The flow behaviour of the particles will be explored and a strong dependency of the flow state on the width of the constrictions will be found. With decreasing width a transition from symmetric towards asymmetric flow behavior, where only one of the particle species can move through each constriction at a given time, appears. The expected flow behavior will be presented in a flow state diagramm, that depends on particle packing fraction and external force.

Vorwort

Nach einigen Jahren interessanter Forschung am Institut für Theoretische Physik II, unter der Leitung von Prof. Dr. Hartmut Löwen, fasse ich die Ergebnisse in dieser Dissertationsschrift zusammen. Der Grundstein für meine Promotion war mit der Bachelor- und vor allem mit der Masterarbeit gelegt, wobei ich einige tiefe Einblicke in die theoretische Weiche Materie erlangt habe. Begleitet von einer technischen Betreuung durch Joachim Wenk habe ich außerdem viele Erfahrungen im Bereich Simulations-Hardware und Software, welche essentiell für die Simulation realistischer Systemgrößen sind, sammeln können.

Die Schwierigkeiten, auf welche ich im Rahmen meiner Promotion gestoßen bin, haben mich wiederholt vor neue Herausforderungen gestellt. Dabei habe ich gelernt, dass sogar für simpel gestaltete Systeme manchmal die Ergebnisse nicht vorhergesagt werden können und dass auch gängige Verfahrensweisen immer hinterfragt werden müssen. Der Erfolg der Promotion wäre jedoch nicht ohne die finanzielle und betreuende Unterstützung von Prof. Löwen möglich gewesen. Hierfür, für die Chance zur Promotion, die vielen Denkanstöße und die Zeit, die er sich für mich genommen hat, möchte ich ihm vielmals danken.

Besonderer Dank gilt auch Dr. Raphael Wittkowski für unsere Zusammenarbeit und die vielen sehr hilfreichen Diskussionen in Bezug auf unsere Forschung, Dr. Alexei Ivlev für die vielen Stunden, die er mit meinem Thema verbracht hat und welcher regelmäßig für wichtige Diskussionen zur Verfügung stand, und meinen Arbeitskollegen, allen voran Matthias Kohl, Nicolas Höft und Julian Bialké, für einerseits spontane Hilfe und Diskussionen und andererseits für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Weiche Materie	5
2.1	Brownsche Bewegung	5
2.1.1	Diffusion	6
2.1.2	Langevin Gleichungen	7
2.2	Teilchenmodell	8
3	Simulation kolloidaler Vielteilchensysteme	13
3.1	Algorithmus zur numerischen Lösung gekoppelter Langevin-Gleichungen	13
3.1.1	Berücksichtigung der Randbedingungen	14
3.1.2	Numerische Stabilität	16
3.2	Implementierung des Algorithmus	18
3.2.1	Optimierungen von Teilchensimulationen	18
3.2.2	Implementierung auf Grafikkarten	20
4	Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen ohne Wände	25
4.1	Systemmodell	26
4.2	Effekt der Spurenbildung	27
4.3	Untersuchung der Spurenlänge	33
4.3.1	Periodische Randbedingungen	33
4.3.2	ZNP Randbedingungen	42
4.4	Paarkorrelation bei Spurenbildung	47
5	Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen in Kanälen mit Verengungen	51
5.1	Systemmodell	53
5.2	Bewegungsverhalten in Kanälen mit Verengungen	53
6	Zusammenfassung	59
	Literaturverzeichnis	61

1 Einleitung

Ob man sich morgens nach dem Aufstehen die Zähne putzt, auf dem Weg zur Arbeit durch den Matsch stampft, in der Pause einen Kakao trinkt oder vor dem zu Bett gehen das Gesicht eincremt, so haben all diese Beispiele eine verblüffende Gemeinsamkeit: Physikalisch betrachtet berührt man hierbei Systeme, welche sich in das Gebiet der *Weichen Materie* einordnen lassen. Manch einer denkt hier eher an Biologie oder Chemie als an Physik und das liegt an der Tatsache, dass die Weiche Materie über viele Jahrzehnte, obwohl auch von Physikern untersucht, der Chemie zugesprochen wurde. Gegen Ende des letzten Jahrhunderts bekam dieser Forschungsbereich Dank entstehender Simulationsplattformen aus physikalischer Sicht jedoch Aufwind und war spätestens durch den Physik-Nobelpreis 1991 an Pierre-Gilles de Gennes¹ als Wissenschaft der Physik etabliert.

Doch was macht die Weiche Materie so besonders und verursacht solch einen Sinneswandel? Sie bietet eine große Anzahl an unterschiedlichen Bausteinen, mit welchen sich alltägliche Dinge beschreiben lassen – eine Eigenschaft, welche Chemiker schon länger zu schätzen wissen. Während in der makroskopischen Welt Gebäude aus einzelnen Steinen bestehen und sich im Mikrokosmos der Atomphysik Moleküle aus einzelnen Atomen zusammensetzen, beschränkt sich die Größenordnung der Bausteine der Weichen Materie auf einige Nano- bis wenige Mikrometer und wird *mesoskopisch* genannt. Die deutliche Abgrenzung zu den anderen Skalen hat einen handfesten Grund: Während Atome und Moleküle Quanteneffekte spüren und die Bewegung makroskopischer Objekte stark durch deren Trägheit beeinflusst wird, kann man diese Einflüsse in der Weichen Materie häufig vernachlässigen. Stattdessen gewinnt die Temperatur der betrachteten Bestandteile an Bedeutung und es bieten sich viele Möglichkeiten auf derartige Systeme einzuwirken.

Die mesoskopischen Bausteine selbst bezeichnet man als *Kolloide*, welche typischerweise in einem molekularen Lösungsmittel, im einfachsten Fall Wasser, gelöst sind und mit

¹„for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers“.

1 Einleitung

diesem eine so genannte *Suspension* bilden. Aber auch Mischungen mehrerer sich normalerweise nicht vermischender Flüssigkeiten, beispielsweise Öl und Wasser, stellen als *Emulsionen* ein wichtiges Gebiet der Weichen Materie dar. Kolloide können als einzelne, beispielsweise kugelförmige, Teilchen auftreten oder auch in komplexeren Strukturen existieren. Bestehen Kolloide selbst aus einer längeren Kette von Makromolekülen, spricht man von *Polymeren*, welche wiederum nochmals kompliziertere Strukturen, wie etwa Sternpolymere, bilden können. Ein Fokus der Weichen Materie liegt hierbei auf dem Verhalten der Kolloide und den Eigenschaften makroskopischer Stoffe, welche man aus diesen konstruieren kann. Technische Beispiele der Weichen Materie aus dem täglichen Leben bilden beispielsweise Plexiglas (bestehend aus Polymethylmethacrylat, kurz: PMMA [1]), Schaumpolystyrol (im Handel: Styropor) und Flüssigkristalle [2]. Neben der künstlichen Anwendung spielt die Weiche Materie insbesondere in natürlichen Systemen eine große Rolle, weil sich etwa Proteine und Zell-Membranen mit ihr beschreiben lassen. Schaut man sich die Eigenschaften solcher Stoffe an, wird schnell die Herkunft der Bezeichnung „Weiche Materie“ klar: Verglichen mit Festkörpern gibt sie unter Scherung leichter nach, was man intuitiv an einem um einige Größenordnungen geringeren Schubmodul G erkennen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus jedoch nicht auf makroskopischen Objekten der Weichen Materie, sondern auf dem Bewegungsverhalten von Kolloid-Suspensionen. Beispiele solcher Flüssigkeit-Kolloid-Mischungen kennt man als Tinte, Blut, Milch oder dem eingangs erwähnten Schlamm. Eine Untersuchung dieser Systeme kann daher in sinnvollen Verbesserungen des täglichen Lebens resultieren (zum Beispiel Farbe, die nicht tropft) und mangelnde direkte Anwendbarkeit wird häufig mit einer weitreichenden Übertragbarkeit entschädigt, sodass etwa das Bewegungsverhalten von Fußgängern einiges mit dem der Kolloide gemein hat. Für die entsprechende Grundlagenforschung eignen sich daher vereinfachte Teilchen-Modelle, wie beispielsweise harte Kugeln, welche bereits früh in der Geschichte der Weichen Materie ausgiebig studiert wurden [3, 4, 5], aber auch Punktteilchen mit weicher Wechselwirkung eignen sich sehr gut zur Untersuchung kollektiver Effekte. Sich abstoßende Punktteilchen bilden daher im Rahmen dieser Dissertation die Basis für die Untersuchung zweier interessanter Effekte, welche in kolloidalen Systemen auftreten können.

Geht man von einem System mit einer binären Teilchen-Mischung aus, dessen Teilchen sich durch eine extern wirkende konstante Kraft passiv fortbewegen und wobei die beiden Teilchenspezies gegeneinander getrieben werden, können sich Teilchen einer gleichen

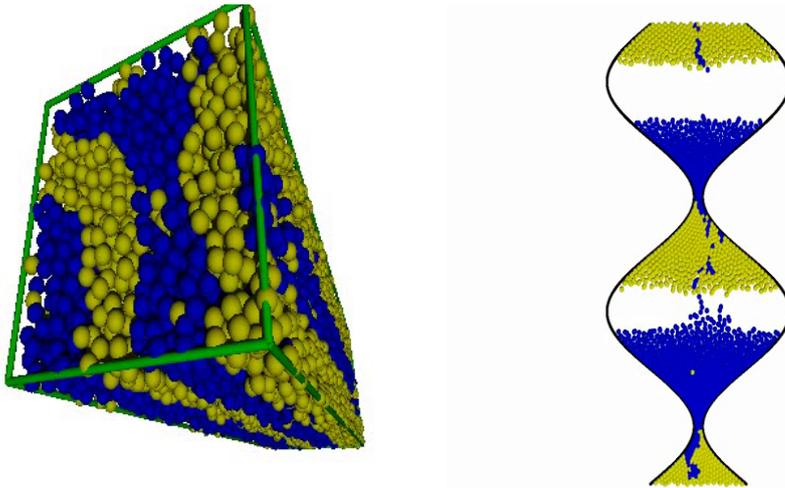


Abbildung 1.1: Simulations-Schnappschüsse zweier Beispielsysteme, welche eine Spurenbildung (links) in einer länglichen Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen und ein asynchrones Flussverhalten (rechts) von durch einen Kanal mit Verengungen gedrängten Teilchen darstellen.

Spezies hintereinander aufreihen und gemeinsam fortbewegen. Auf diese Weise bilden sich kürzere Fäden oder längere Spuren im System aus, weshalb man bei diesem Effekt von der sogenannten *Spurenbildung* spricht. Sie kann in Systemen mit zwei oder drei räumlichen Dimensionen auftreten und wird in Kanälen, sowie in unendlich ausgedehnten Systemen beobachtet.

Ihr Auftreten und ihre Ausprägung hängen von der Stärke der antreibenden externen Kraft und von der Teilchendichte im System ab. Die genauen Umstände des Eintritts der Spurenbildung, insbesondere welche Art von Übergang das System hierbei absolviert, sind insbesondere in dreidimensionalen Systemen nicht geklärt und diese Fragestellung soll im Laufe dieser Arbeit beleuchtet werden. Hierbei zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit der Spurenbildung von der simulierten Systemgröße, welche kritisch untersucht wird.

Das zweite Themengebiet dieser Arbeit stellt ein Effekt dar, welcher auftritt, wenn man Kolloide durch Systeme mit Verengungen treibt. Basierend auf dem gleichen Modell befinden sich die Teilchen diesmal in Kanälen mit wellenförmigen Wänden, welche Engpässe erzeugen. Eine Untersuchung des Teilchenflusses durch diese Verengungen zeigt einen Übergang von einer synchronen Teilchenbewegung bei breiteren Engpässen, hin zu einer asynchronen Bewegung für schmale Engpässe, bei welcher zu jedem betrachteten Zeit-

1 Einleitung

punkt an jedem Engpass mindestens eine der beiden Teilchensorten blockiert ist. Die aus dem Zusammenspiel vieler miteinander wechselwirkender Teilchen resultierende Dynamik wird mit Hilfe von Simulationen als theoretische Experimente untersucht. Hierzu müssen die bekannten Bewegungsgleichungen numerisch gelöst werden, was mit Hilfe des Ermak-McCammon-Verfahren [6] geschehen wird. Die technische Realisierung des Simulationsalgorithmus erfolgt aufgrund seiner hohen Parallelisierbarkeit mit Hilfe von Grafikkarten-Prozessoren.

Der Aufbau dieser Dissertation gliedert sich in einer genaueren Beschreibung des verwendeten Modells von gegeneinander getriebenen Punktteilchen in Kap. 2, woraufhin basierend auf dem daraus resultierenden Bewegungsverhalten der Kolloidmodelle in Kap. 3 ein Simulations-Algorithmus hergeleitet sowie auf dessen Implementierung eingegangen wird. Der Effekt der Spurenbildung wird in Kap. 4 mit dem Fokus auf dessen Abhängigkeit von der vorhandenen Systemgröße genauer durchleuchtet und in Kap. 5 werden die angesprochenen Kanäle mit Verengungen untersucht. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Dissertation in Kap. 6 zusammengefasst.

2 Weiche Materie

Die beiden im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Modellsysteme fallen in das Gebiet der Weichen Materie und verwenden die gleichen gegeneinander getriebenen kurzreichweitig wechselwirkenden Kolloide, welche durch Punktteilchen mit einem abgeschirmten Wechselwirkungspotential realisiert werden. Um die Grundlagenforschung hinsichtlich der zwei untersuchten Systeme zu betreiben, muss das Bewegungsverhalten der Teilchen definiert werden. Eine Besonderheit von in Lösungsmitteln suspendierten mesoskopischen Teilchen stellt der Größenordnungsunterschied der typischen Zeitskalen der Bewegungen dar. Der Unterschied zwischen Kolloiden und Lösungsmittelpartikeln ist mit mehreren Zehnerpotenzen derart hoch, dass es sinnvoll ist, sich nur auf die Bewegung der Kolloide zu konzentrieren und stattdessen die Bewegung der Lösungsmittelpartikeln durch eine Temperatur-induzierte Zufallsbewegung der Kolloide zu modellieren. Ein Bewegungsmodell hierfür ist mit der sogenannten Brownschen Bewegung gegeben, welche hier Anwendung findet. Im Folgenden wird der Umstand dieser Zufallsbewegung genauer beleuchtet und mit Hilfe der Langevin-Gleichungen das Bewegungsverhalten der Kolloide beschrieben [7]. In Kap. 2.2 wird darauf basierend das im Rahmen dieser Dissertation verwendete Teilchenmodell eingeführt.

2.1 Brownsche Bewegung

Die Entdeckung der Brownschen Bewegung geht auf das Jahr 1827 zurück. Der Botaniker Robert Brown untersuchte in Wasser suspensierte Pollen und stellte bei ihnen eine ungewöhnliche ruckartige Bewegung fest. Die Ursache eines solchen Zuckens war zunächst unklar und um eine biologische oder gar selbstgetriebene Ursache auszuschließen, untersuchte er daraufhin auch Suspensionen mit anorganischen Teilchen. Dort trat der gleiche Effekt auf und somit schlussfolgerte er, dass es sich bei dieser zuckenden Bewegung um ein Einwirken der Lösungsmittelpartikeln (Wasser) auf die Kolloide (Pollen) handeln müsste, deren theoretische Hintergründe es noch zu klären galt.

Ab 1905, über ein halbes Jahrhundert später, folgte auf Basis der Beobachtungen Browns

2 Weiche Materie

die analytische Beschreibung des Problems durch Albert Einstein [8] und später Marian Smoluchowski [9]. Die dabei hergeleiteten Gleichungen zur diffusiven Bewegung von Kolloiden legten den Grundstein für die 1908 von Langevin entwickelten Bewegungsgleichungen (Für eine Übersetzung seiner Veröffentlichung siehe Quelle [10]). Nach einer experimentellen Bestätigung durch Jean Baptiste Perrin 1908 [11], für welche er 1926 den Nobelpreis erhielt, waren nicht nur Browns Beobachtungen bestätigt, sondern gleichzeitig auch die Existenz von Molekülen bewiesen. Im Folgenden werden die für meine Ausführungen nötigen Grundkenntnisse hinsichtlich der Brownschen Bewegung erläutert.

2.1.1 Diffusion

Ausgehend von einer Suspension mit N identischen frei beweglichen, nicht wechselwirkenden, Kolloiden lässt sich deren Verteilung allgemein mit Hilfe einer Orts- und Zeit-abhängigen Teilchendichte $\rho(\vec{r}, t)$ beschreiben. Einstein beschränkte sich auf eine eindimensionale Betrachtung von $\rho(x, t)$ und stellte einen Zusammenhang zwischen der zeitlichen und räumlichen Abhängigkeit von $\rho(x, t)$ auf: Die sogenannte Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (2.1)$$

mit der Diffusionskonstante

$$D_0 = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (2.2)$$

als systemabhängiger Vorfaktor, wobei k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur und γ den Reibungskoeffizienten der Kolloide darstellen. Im Fall von kugelsymmetrischen Teilchen lässt sich der Reibungskoeffizient über das Stokessche Gesetz mit

$$\gamma = 6\pi\eta R \quad (2.3)$$

angeben, mit der dynamischen Viskosität η und dem Teilchenradius R . Die Diffusionsgleichung (2.1) beschreibt die Stärke der Bewegung von Kolloiden aufgrund von zufälligen Stößen mit Lösungsmittelteilchen. Kann man die Ausgangsverteilung als Delta-Funktion beschreiben, lässt sich die Diffusionsgleichung analytisch mit

$$\rho(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi D_0 t}} e^{-\frac{x^2}{4D_0 t}} \quad (2.4)$$

lösen.

2.1.2 Langevin Gleichungen

Das aus den thermischen Stößen mit den Lösungsmittelteilchen resultierende Bewegungsverhalten freier Kolloide lässt sich über zeitabhängige stochastische Funktionen $\vec{f}_i(t)$ beschreiben, wobei i für den Teilchenindex steht. Um das diffusive Verhalten möglichst korrekt darzustellen, bietet es sich an, $\vec{f}_i(t)$ über das in stochastischen Systemen sogenannte *Weißes Rauschen* zu beschreiben und das *Fluktuation-Dissipation-Theorem* zu verwenden. Dadurch ergeben sich die ersten beiden Momente von $\vec{f}_i(t)$ zu

$$\langle \vec{f}_i(t) \rangle = 0 \quad (2.5)$$

$$\langle \vec{f}_i(t) \vec{f}_{i'}^T(t') \rangle = 2 \frac{k_B T}{\gamma} \delta_{ii'} \delta(t - t') \overset{\leftrightarrow}{I}, \quad (2.6)$$

wobei \vec{f}^T für den transponierten Vektor von \vec{f} steht, $\overset{\leftrightarrow}{I}$ für die Einheitsmatrix mit dem Rang, der der Anzahl der räumlichen Dimensionen entspricht, $\delta_{ii'}$ das Kronecker-Delta sowie $\delta(t - t')$ die Dirac-Delta-Funktion darstellen. Die daraus folgende Aussage ist, dass die Zufallsbewegung nur für infinitesimal kleine Zeitabschnitte ($\delta(t - t')$) und keine Zufallsbewegung mit einer anderen korreliert ist. Dies gilt sowohl für unterschiedliche Teilchen ($\delta_{ii'}$), als auch für die einzelnen vektoriellen Komponenten von $\vec{f}(t)$. Da die zeitliche Korrelation nur für infinitesimale Zeitabschnitte existiert, beinhaltet diese Zufallsbewegung kein *Gedächtnis*. Man bezeichnet das aus Gl. (2.5) resultierende Verhalten als *Random Walk* der Teilchen [12, 13].

Bis zu diesem Punkt war die Bewegung auf freie Teilchen beschränkt, welche per Definition keine Wechselwirkung mit anderen Kolloiden spüren. Alle weiteren Einflüsse können im Allgemeinen nicht analytisch berechnet werden, tragen jedoch zu systematischen Kräften in der sog. Langevin-Gleichung bei. Im Fall isotropischer Wechselwirkungen lauten diese für jedes Teilchen i [10]:

$$m \ddot{\vec{r}}_i(t) + \gamma \dot{\vec{r}}_i(t) + \nabla \sum_{j \neq i}^N V_{WW}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \vec{f}_i(t), \quad (2.7)$$

wobei m die monodisperse Masse der Teilchen beschreibt und $-\nabla \sum_{j \neq i}^N V_{WW}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ die aus der später näher beschriebenen Wechselwirkung resultierende Kraft auf Teilchen i beschreibt. Diese Gleichung ist eine stochastische Differentialgleichung zur Beschreibung der Teilchenbewegung. Eine Vereinfachung von Gl. (2.7) wäre wünschenswert und tatsächlich liegen die in dieser Arbeit betrachteten Systeme im Bereich sehr kleiner

Reynoldszahlen ($m\ddot{\vec{r}}_i \ll \gamma\dot{\vec{r}}_i$), wodurch sich der oben genannte Term vereinfacht. Wirkt zusätzlich eine Teilchenspezies α -abhängige externe Kraft $\vec{F}_{\text{ext},\alpha}$ auf die Teilchen, so verändert sich die oben genannte Gleichung auf die in dieser Arbeit verwendete Bewegungsgleichung für Teilchen i einer Sorte α zu

$$\gamma\dot{\vec{r}}_i(t) = -\nabla \sum_{j \neq i}^N V_{WW}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \vec{F}_{\text{ext},\alpha} + \vec{f}_i(t). \quad (2.8)$$

Im Folgenden wird das verwendete Teilchenmodell präsentiert.

2.2 Teilchenmodell

Um Kolloide mit dem zuvor besprochenen Bewegungsverhalten simulieren zu können, wird ein vereinfachtes Teilchenmodell benötigt. Jedes betrachtete Modell-System soll N Kolloide beinhalten, welche in einem Lösungsmittel gelöst sind. Bei realen mesoskopischen Teilchen kommt es häufig vor, dass diese je nach Systemparametern auf kurzen Distanzen eine Attraktion verspüren und deswegen verklumpen können. Hierfür kann es verschiedene Gründe geben und den für kolloidale Systeme ohne Polymere wichtigsten Grund stellen induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dar. Eine Verklumpung ist hier jedoch unerwünscht und daher gilt es diese zu verhindern.

Der experimentell verfolgte Weg zur Vermeidung von Verklumpungen sind Stabilisierungen der Teilchen. Diese lassen sich auf verschiedene Wege erreichen, siehe Abb. 2.1. Im Folgenden sei eine Ladungs-Stabilisierung angenommen und als Folge dessen muss die Kolloid-Kolloid-Wechselwirkung als weich beschrieben werden. Jedes Teilchen erzeugt ein Coulomb-Potential, welches durch eine geeignete Modellierung des Lösungsmittels abgeschirmt wird. Mit Hilfe der DLVO-Theorie [14] lässt sich ein abgeschirmtes effektives Potential (Siehe Abb. 2.2) herleiten, auch Yukawa-Potential genannt:

$$V_{WW}(r) = \frac{V_0}{\kappa r} e^{-\kappa r} \quad (2.9)$$

In diesem Potential bleiben zwei freie Parameter für die Stärke V_0 und die inverse Abschirmlänge κ der Wechselwirkung. Die N Kolloide werden im Folgenden als Punktteilchen modelliert, welche untereinander nach Gleichung (2.9) wechselwirken. Aus dieser Wechselwirkung resultiert ein typischer Mindestabstand zwischen den Teilchen, welcher als σ bezeichnet wird und als *Pseudo-Teilchendurchmesser* angesehen werden kann. Nur unter starker äußerer Krafteinwirkung kommen sich Teilchen näher als σ . Die Parame-

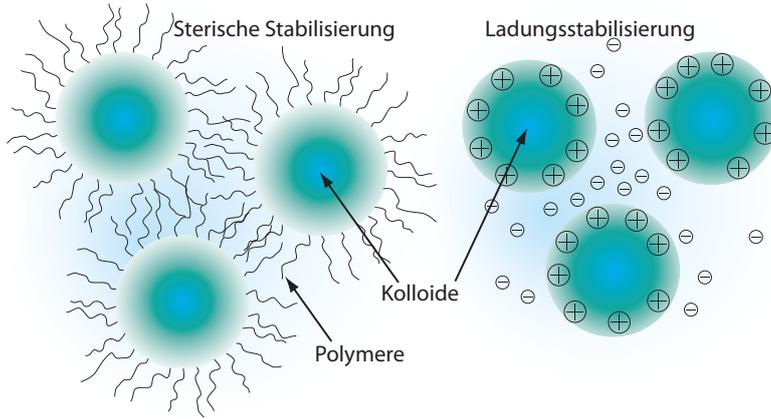


Abbildung 2.1: Darstellung zweier Arten von Stabilisierungen zur Vermeidung von Kolloid-Verklumpungen in Folge von zu starker Annäherungen. Sterische Stabilisierung (links) erreicht man durch Auftragen von Polymeren auf die Kolloide. Aus der Überlappung von Polymeren verschiedener Teilchen resultiert eine entropische Abstoßung mit einer maximalen Reichweite. Eine Ladungsstabilisierung (rechts) erreicht man durch Aufladen aller Teilchen mit der gleichen Ladung. Durch Laden des Lösungsmittel mit der Komplementärladung kann man eine Abschirmlänge für die Wechselwirkung einstellen.

ter V_0 und κ sind auf $V_0 = 1110k_B T$ und $\kappa\sigma = 6$ festgelegt. Diese Werte lassen sich in experimentellen Systemen beispielsweise durch die Beschaffenheit des Lösungsmittels und der verwendeten Stabilisierung einstellen. Im Fall der Ladungsstabilisierung wäre dies durch verschiedene Salzkonzentrationen im Lösungsmittel und einer Variation der Ladungszahl der Kolloide möglich.

Neben der Regulation der Abschirmung übt das Lösungsmittel einen weiteren Einfluss auf die Kolloide aus: Zusammenstöße zwischen Kolloiden und Lösungsmittelteilchen resultieren in dem oben beschriebenen Random Walk, dessen Sprungweite unter anderem von der Temperatur T des Lösungsmittels abhängt und aus der Gleichung (2.6) folgt. Die Wechselwirkungen der Lösungsmittelteilchen untereinander werden aufgrund der deutlich kleineren Zeitskala vernachlässigt und es wird angenommen, dass das System Dank der Lösungsmittelteilchen überdämpft ist. Weil das Wechselwirkungspotential aus Gl. (2.9) als konservativ betrachtet werden kann, errechnet man über die Relation

$$\vec{F}_{WW}(\vec{r}_i, \{\vec{r}_j\}) = -\nabla \sum_{j \neq i}^N V_{WW}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.10)$$

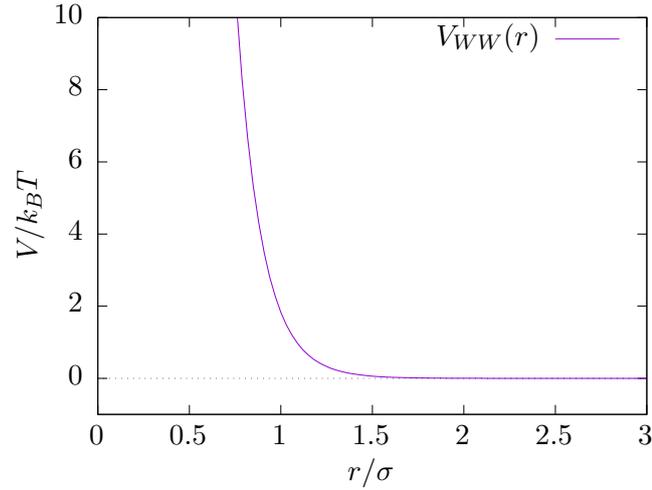


Abbildung 2.2: Yukawa-Potential nach Gleichung (2.9), mit $\kappa r = 6$ und $V_0 = 1110k_B T$. Das Potential ist auf eine Entfernung weniger Teilchendurchmesser σ auf den Wert Null abgeklungen und $V_{WW}(r)$ erlaubt nur unter starkem Kraftaufwand eine Annäherung von Teilchen auf einen kürzeren Abstand als σ .

die aus allen Wechselwirkungen auf das Teilchen i resultierende Kraft $\vec{F}_{WW}(\vec{r}_i, \{\vec{r}_j\})$.

Die Hälfte der Kolloide soll sich in einer einzigen Eigenschaft unterscheiden, wodurch sich die N Teilchen in zwei gleich große Gruppen der Spezies¹ A und B aufteilen lassen. Die Teilchensorte wird formal mit $\alpha = \{A, B\}$ angesprochen und es gilt somit $N_\alpha = \frac{N}{2}$. Des Weiteren soll die besagte Eigenschaft keinen Einfluss auf die Wechselwirkung haben, sondern stattdessen nur auf die Art und Weise, wie die Teilchen auf eine anliegende externe Kraft $\vec{F}_{\text{ext},\alpha}$ ansprechen. So soll die eine Teilchensorte α in Richtung der externen Kraft getrieben werden und die komplementäre Sorte $\bar{\alpha}$ genau entgegengesetzt dazu

$$\vec{F}_{\text{ext},\alpha} = F_{\text{ext}}\vec{e}_y = -\vec{F}_{\text{ext},\bar{\alpha}}. \quad (2.11)$$

Die Stärke dieser externen Kraft F_{ext} wird im Folgenden durch den dimensionslosen Parameter f festgelegt, welche sich über

$$f = \frac{F_{\text{ext}}\sigma}{k_B T} \quad (2.12)$$

definiert. Da die externe Kraft zeitlich konstant auf die Teilchen wirkt und eine Beschleunigung über die Annahme eines überdämpften Systems ausgeschlossen ist, bewirkt sie

¹Die zwei Sorten der Teilchen werden in relevanten Simulations-Schnappschüssen mit unterschiedlichen Farben gekennzeichnet.

eine konstante Geschwindigkeit der Teilchen v_0^α entlang der y -Achse. Ist f hinreichend groß, stellt v_0 mit

$$v_0 = v_0^A = -v_0^B = \frac{D_0 f}{\sigma} \quad (2.13)$$

die maximale Geschwindigkeit der Teilchen dar.

3 Simulation kolloidaler Vielteilchensysteme

Da in dieser Dissertation Effekte von passiv getriebenen kolloidalen Vielteilchensystemen im Nicht-Gleichgewicht untersucht werden, eignen sich insbesondere Experimente und Simulationen zur Untersuchung. Der Vorteil von Vielteilchen-Simulationen gegenüber experimentellen Versuchsaufbauten ist die Flexibilität hinsichtlich gewünschter Parameter-Veränderungen. Beispielsweise ist es im Experiment üblicherweise schwierig, Temperaturen nahe dem Nullpunkt zu erreichen. Nach der vorangegangenen Einführung von Modell und Teilchen-Verhalten wird im Folgenden der verwendete Algorithmus eingeführt und hinsichtlich einiger technischer Aspekte genauer betrachtet.

3.1 Algorithmus zur numerischen Lösung gekoppelter Langevin-Gleichungen

Wie im vorherigen Kapitel erklärt, beschränkt sich die Betrachtung der Simulationssysteme auf die Bewegung der Kolloide. Der Einfluss des Lösungsmittels wird auf eine Temperatur-abhängige Zufallskraft reduziert und darauf, dass wie bereits erläutert, ein überdämpftes System betrachtet wird. Der Algorithmus zur Beschreibung eines solchen Systems muss demnach den Langevin-Gleichungen (siehe Gl. (2.8)) gehorchen und es gilt fortan diese numerisch zu lösen. Hierzu betrachtet man die Veränderung des Systems in diskreten Zeitschritten Δt [15, 6] und nimmt diese als Grundlage für ein einfaches Integrationsschema

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t}, \quad (3.1)$$

um die Gleichung (2.8) als

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{D_0 \Delta t}{k_B T} \vec{F}_i + \Delta \vec{r}_i(t) \quad (3.2)$$

zu schreiben, wobei \vec{F}_i mit

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i, \{\vec{r}_j\}) = \vec{F}_{WW}(\vec{r}_i, \{\vec{r}_j\}) + \vec{F}_{\text{ext},\alpha} \quad (3.3)$$

gegeben ist. Hierbei ist $\Delta\vec{r}_i(t)$ der aus den Zufallskicks der Lösungsmittelteilchen resultierende Positionsversatz mit verschwindendem ersten Moment und einer Varianz von $2D_0\Delta t$. $\vec{F}_{WW}(\vec{r}_i, \{\vec{r}_j\})$ bezieht sich auf die Gleichung (2.10), mit welcher die aus der Wechselwirkung mit allen anderen Teilchen resultierende Kraft auf Teilchen i berechnet wird, und $\vec{F}_{\text{ext},\alpha}$ steht für die zuvor definierte externe Kraft. Die einzelnen Zeitschritte Δt müssen zur Stabilitätswahrung der Simulation hinreichend klein sein. Der Algorithmus unterteilt jeden Zeitschritt Δt in zwei Teilschritte. Zuerst werden die aus den alten Positionen auf jedes Teilchen wirkenden Kräfte berechnet, woraufhin dann die neuen Positionen bestimmt werden. Aufgrund der zufälligen Stöße $\Delta\vec{r}_i$ der Kolloide ist der Algorithmus nicht-deterministisch und Zeit-irreversibel. Auf die aus der Verwendung diskreter Zeitschritte resultierenden Stabilitätskriterien gehe ich in Kapitel 3.1.2 gesondert ein.

3.1.1 Berücksichtigung der Randbedingungen

Für die in Kapitel 4 und 5 durchgeführten Untersuchungen spielt die Wahl der verwendeten Randbedingungen eine große Rolle. Ersteres hat das Ziel, Teilchen in der Mitte von unendlich weit ausgedehnten Systemen (im Englischen: *bulk*) betrachten zu können. Es soll demnach keine Wechselwirkung mit Wänden stattfinden und Teilchen sollen trotz fortlaufender Bewegung über einen längeren Zeitraum betrachtet werden können.

Periodische Randbedingungen: Eine naheliegende und häufig verwendete Realisierung der Randbedingungen des Systems mit diesen Anforderungen stellen die sogenannten *periodischen Randbedingungen* dar, bei welchen die Simulationsbox in allen räumlichen Dimensionen um periodisch versetzte Kopien ihrer selbst erweitert wird. Dies ermöglicht zwei wesentliche Tatsachen im Vergleich zu unendlich ausgedehnten Systemen (Siehe Abb. 3.1): Es findet eine Wechselwirkung von Teilchen am Rand der einen Seite der Simulationsbox mit Kopien der Teilchen auf der anderen Seite der Box statt und wenn ein Teilchen die Simulationsbox verlässt, wird es periodisch um die Koordinaten der Box auf die andere Seite der Box versetzt, wodurch effektiv keine Wände spürbar sind.

Die Verwendung der periodischen Randbedingungen bietet sich sowohl in Richtung von \vec{F}_{ext} (y -Achse) an, als auch orthogonal zu dieser. Eine mögliche Gefahr, dass sich Teilchen durch die periodischen Randbedingungen selbst spüren, oder gar gleichzeitig mehrmals mit dem gleichen Teilchen wechselwirken, wird durch eine maximal mögliche Wechselwirkungsreichweite r_{cut} verhindert. Hierbei müssen die Dimensionen der Simulationsbox r_{cut} deutlich übersteigen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Simulationsparameter

3.1 Algorithmus zur numerischen Lösung gekoppelter Langevin-Gleichungen

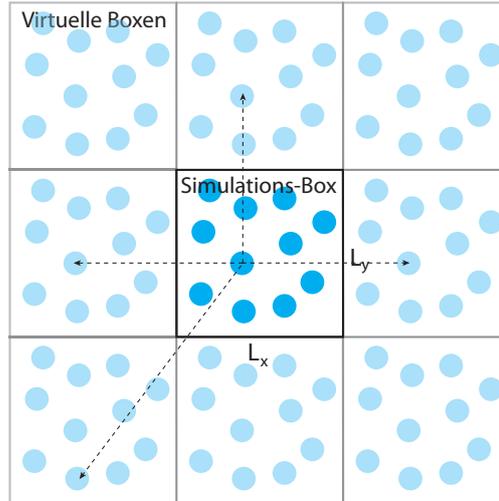


Abbildung 3.1: Skizze der periodischen Randbedingungen. Die Koordinaten aller Teilchen in der Simulationsbox werden virtuell an Positionen mit Abständen der Box-Dimensionen kopiert. Dieses Verfahren erlaubt Teilchen am Rand der Simulationsbox eine Wechselwirkung mit den virtuell hinzugefügten Teilchen. Wenn ein Teilchen die Simulationsbox verlässt, tauscht das austretende Teilchen mit dem eintretenden virtuellen Teilchen die Position.

eignen sich wenige Teilchendurchmesser σ als Grenze für r_{cut} , etwa $r = 3\sigma$ (vgl. mit Reichweite der Wechselwirkung in Abb. 2.2). Trotz der Verwendung eines r_{cut} besteht unter periodischen Randbedingungen die Gefahr von Artefakt-Bildungen, wenn die Ausdehnungen eines Effektes die Dimensionen der Simulationsbox überschreiten.

Zufallsgenerierte Neuplatzierung (ZNP): Um dem Problem der Artefakte zu begegnen, wird im Verlauf der Arbeit eine Abwandlung der periodischen Randbedingungen verwendet. Diese ändert den Prozess der Neuplatzierung der die Systembox verlassenden Teilchen ab und wird nur senkrecht zur Richtung der externen Kraft angewandt. Analog zu den periodischen Randbedingungen wird hierbei die y -Koordinate periodisch um die Systemlänge verschoben. Die Koordinaten auf der xz -Ebene werden jedoch bei jedem Verlassen der Box neu zufallsgeneriert. Um Stabilitätsprobleme des verwendeten Algorithmus zu vermeiden, werden die neu positionierten Teilchen zusätzlich um ein kleines Δy außerhalb der Box versetzt und automatisch mit v_0 durch die externe Kraft in die Box getrieben. Diese Art der Randbedingungen wird im Folgenden als Zufallsgenerierte Neuplatzierung (kurz: ZNP) bezeichnet.

Kanäle mit Verengungen: Im Unterschied zu Kapitel 4 befasst sich Kapitel 5 mit lokal beschränkten Effekten, welche die Dimensionen einer Simulationsbox nicht überschreiten. Daher werden in Richtung der externen Kraft ausschließlich periodische Randbedingungen angewendet. Orthogonal zur externen Kraft hingegen sind die Systeme durch geschwungene Wände beschränkt, um Kanäle mit Verengungen zu realisieren. Die Wechselwirkung der Teilchen mit den Wänden wird ähnlich zu den Paar-Wechselwirkungen der Teilchen implementiert und die Wände entsprechen einer Sinus-Form. Für jedes Teilchen i mit Koordinaten x_i, y_i berechnet sich die Wechselwirkung über

$$V_{\text{Rand}}(x_i, y_i) = V_{\text{Wand}}(x_i, y_i) + V_{\text{Wand}}(L_x - x_i, y_i) \quad (3.4)$$

$$V_{\text{Wand}}(x, y) = V_1 \cdot e^{-\kappa(x-w(y))} \quad (3.5)$$

wobei eine Wand bei $x = 0$ steht und die zweite gespiegelt an der Position $x = L_x$. Die Form der Wände ist über

$$w(y) = A \cdot \sin\left(\frac{2\pi y W}{L_y}\right) \quad (3.6)$$

definiert, wobei A die Amplitude der Wand-Schwingungen angeben und W für die Anzahl der gewünschten Wellen pro Simulationsbox steht. Rechnerisch ergibt sich mit $V_1 = 185k_B T$ und einer Ableitung nach x und y , die Komponenten der entsprechenden Kraftterme für die Teilchen-Wand-Wechselwirkung, welche zur Gleichung (3.3) addiert werden.

3.1.2 Numerische Stabilität

Der Rechenaufwand für die Berechnung eines Zeitschritts Δt ist unabhängig von der Größe von Δt . Naheliegender wäre demnach eine Maximierung von Δt , um den Zeitaufwand für verwendbare Ergebnisse zu verkürzen. Wie Abbildung 2.2 zeigt, steigt die Wechselwirkung mit sinkender Entfernung jedoch sehr steil an. Der aus allen Einflüssen resultierende Teilchen-Versatz darf daher nicht dazu führen, dass sich zwei Teilchen zu nahe kommen. In diesem Fall könnten diese starke, und damit unphysikalische, Sprünge ausführen. Im Extremfall kann das dazu führen, dass Teilchen von einem auf den nächsten Schritt aufgrund eines fälschlicherweise zu hohen Positionsversatzes aus der Simulationsbox springen, obwohl bereits selbst bei weniger starken Sprüngen das Ergebnis verfälscht wäre. Aus Stabilitätsgründen sollten daher zu große Teilchen-Bewegungen pro Zeitschritt Δt vermieden werden. Um das zu erreichen, muss Δt ausreichend klein gewählt sein in Relation zu allen relevanten Zeitskalen.

3.1 Algorithmus zur numerischen Lösung gekoppelter Langevin-Gleichungen

Brownsche Zeit: Die erste typische Zeiteinheit für Systeme mit Brownscher Bewegung stellt die dementsprechend benannte Brownsche Zeit τ_B dar. Man betrachtet die mittlere quadratische Abweichung aus Gl. (2.6) und errechnet die Zeit, die ein Teilchen brauchen würde, um durch die Wärme getriebene Bewegung den eigenen Teilchendurchmesser σ zurück zu legen. Relativ zur so erhaltenen Brownschen Zeitskala

$$\tau_B = \frac{\sigma^2}{D_0} \quad (3.7)$$

sollte Δt etwa um Faktor 100 kleiner gewählt werden. Dadurch ist gewährleistet, dass auch bei gelegentlich relativ starken Teilchen-Kicks kein zu starkes Überschneiden der weichen Teilchen auftritt.

Drift-Zeit: Der zweite offensichtliche Einfluss, welchen es bei der geeigneten Wahl von Δt zu beachten gilt, ist die anliegende externe Kraft \vec{F}_{ext} . Besonders bei starken Kräften, und wenn es zu dichter gedrängten Teilchenansammlungen kommt, kann die aus der externen Kraft resultierende Maximalgeschwindigkeit v_0 eine übergeordnete Rolle spielen. Diese eignet sich zur Definition einer Drift-Zeitskala τ_D mit

$$\tau_D = \frac{\sigma}{v_0}. \quad (3.8)$$

Auch in diesem Fall sollte Δt mindestens um Faktor 100 kleiner gewählt sein als τ_D , welches angibt, nach welcher Zeit sich ein freies Teilchen durch die externe Kraft um den eigenen Teilchendurchmesser fortbewegt hat.

Wechselwirkungs-Zeitskala: Das dritte Kriterium kommt zum tragen, wenn man bei hohen bis sehr hohen Dichten simulieren möchte. In diesem Fall reichen die bisherigen beiden Kriterien zur Vermeidung unphysikalischer Teilchen-Sprünge, aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Platzes, nicht aus. Hier bietet sich eine Betrachtung der Teilchen-Wechselwirkung auf einer Entfernung derer Durchmesser σ an. Errechnet man diese Wechselwirkungs-Kraft $\vec{F}_{WW}(\sigma)$, so lässt sich daraus eine typische Wechselwirkungs-Zeitskala

$$\tau_{WW} = \sigma \gamma |\vec{F}_{WW}(\sigma)|^{-1} \quad (3.9)$$

herleiten. Aufgrund der weichen Natur der Teilchen hat sich in diesem Fall herausgestellt, dass ein um Faktor 10 strengeres Kriterium eingehalten werden muss. Somit ergeben sich

die Stabilitätskriterien zu

$$dt < 0.001\tau_{WW} \quad (3.10)$$

$$dt < 0.01\tau_D \quad (3.11)$$

$$dt < 0.01\tau_B. \quad (3.12)$$

3.2 Implementierung des Algorithmus

Eine besondere Herausforderung im Zuge meiner Promotion war die technische Realisierung der Simulationen auf Grafikkarten-Systemen. Diese waren nötig, um die Anzahl gleichzeitig simulierter Teilchen zu maximieren – eine Anforderung, welche insbesondere bei der Untersuchung der Spurenbildung essentiell ist. Obwohl ein Simulationscode generell aus verschiedenen Bausteinen besteht, zum Beispiel der Datei-Ein/Ausgabe und der Berechnung von Ordnungsparametern, werden im Folgenden nur die beiden physikalisch relevanten Simulationsschritte zur Implementierung der Gleichungen (3.2) und (3.3) betrachtet. Die so berechnete Kraft- und Positionsänderung der Teilchen (im Folgenden als **I** und **II** referenziert) ist von der jeweils anderen abhängig und muss daher seriell erfolgen. Jeder der beiden Schritte für sich selbst genommen lässt jedoch einigen Spielraum für Optimierungen zu, auf welche in Kap. 3.2.1 genauer eingegangen wird. Neben den Vorteilen durch die verwendete Grafikkarten-Architektur ergeben sich auch kritische Aspekte, welche in Kap. 3.2.2 beleuchtet werden.

3.2.1 Optimierungen von Teilchensimulationen

Als wichtigster Aspekt der Simulation stellen die Berechnungen der Teilchen-Bewegungen zugleich den höchsten Rechenaufwand aller Simulationsbestandteile dar. Dabei sind sowohl im Kraft-Schritt **I** als auch im Koordinaten-Schritt **II** die Berechnungen für Teilchen i nur abhängig von den alten Positionen aller anderen Teilchen $j \neq i$. Daher spielt die Reihenfolge der Berechnungen innerhalb von **I** und **II** keine Rolle. Ein sinnvoller Weg zur Reduktion des Rechenaufwands ist es, die Anzahl der berechneten Wechselwirkungen auf ein Minimum zu reduzieren.

Verkettete Listen: Neben der trivialen Vermeidung von Doppel-Wechselwirkungen (*actio = reactio*), kann man eine signifikante Reduktion der betrachteten Wechselwirkungen erreichen, wenn man die Simulationsbox in einzelne Zellen unterteilt und die Teilchen jeder einzelnen Zelle nur mit den anderen Teilchen der gleichen Zelle sowie mit

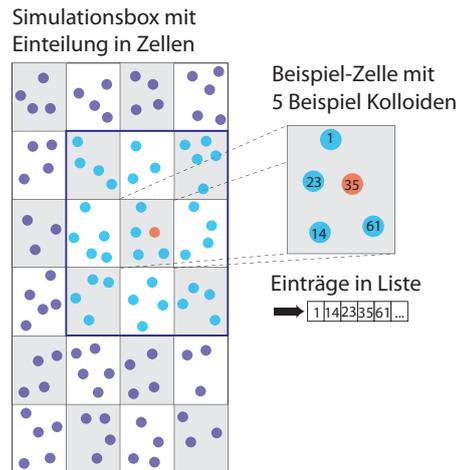


Abbildung 3.2: Funktionsweise der verketteten Listen. Die Simulationsbox wird in eine endliche Anzahl Zellen eingeteilt, deren Kantenlängen mindestens der maximalen Reichweite der Wechselwirkung entsprechen. Für jede Zelle wird eine Liste erstellt, in welche die Teilchen-Nummern der jeweiligen Zelle eingetragen werden. Möchte man die Wechselwirkungen für ein Teilchen i (hier $i = 35$, rot markiert) berechnen, betrachtet man nur die Teilchen innerhalb der gleichen Zelle (rechts) und die Teilchen der Nachbarzellen (hellblau), indem man für jede Zelle die Teilchenindizes der entsprechenden Liste entnimmt. Nicht relevante Teilchen (violett) werden ignoriert.

denen der direkten Nachbarzellen wechselwirken lässt. Man spricht hierbei von *Verketteten Listen* (im Englischen: *Cell Linked Lists*). Generell gilt: Je höher die Anzahl der Zellen ist, desto stärker ist die Reduktion der Rechenzeit. So kann man den Rechenaufwand von der Größenordnung $\mathcal{O}(N^2)$ (weil N Teilchen mit $N - 1$ anderen Teilchen wechselwirken) auf $\mathcal{O}(N + m)$ reduzieren, wobei m den Aufwand für die Listen-Erstellung darstellen soll. Bei der Verwendung verketteter Listen muss man beachten, dass die minimale Größe (und damit die Anzahl) der Zellen direkt von der maximalen Reichweite der Wechselwirkung r_{cut} abhängt. Eine langreichweitige Wechselwirkung verhindert einen sinnvollen Einsatz einer derartigen Optimierung. In Abbildung 3.2 ist die Verwendung von verketteten Listen in zwei räumlichen Dimensionen beispielhaft dargestellt.

Parallelisierung: Der Geschwindigkeitsgewinn durch die Reduktion der berechneten Wechselwirkungen stößt bei der maximalen Geschwindigkeit des verwendeten Prozessors an dessen Grenzen. Ein anderer Ansatz zur Optimierung stellt die Lasten-Verteilung auf mehrere zur Verfügung stehende Prozessoren dar. In so einem Fall spricht man von *Parallelisierung*, für welche sich mehrere Wege der Realisierung anbieten. Weil in den Berechnungen innerhalb von **I** und **II** die Teilchen unabhängig voneinander und daher prinzipiell auch gleichzeitig abgearbeitet werden können, sind somit Idealbedingungen für

3 Simulation kolloidaler Vielteilchensysteme

eine Parallelisierung gegeben. Eine zeitsparende Verfahrensweise zur Realisierung einer Parallelisierung stellt die Verwendung einer der gängigen Parallelisierungs-Bibliotheken, beispielsweise MPI¹, dar.

Dieses Verfahren verliert jedoch mit zunehmender Anzahl an Prozessor-Kernen aufgrund steigendem Kommunikationsaufwand deutlich an Effektivität. Somit ist eine manuelle Parallelisierung mit Kommunikationsreduktion von Vorteil, damit alle verwendeten Prozessoren möglichst autark und somit bei maximaler Effektivität arbeiten können. Erhöht man die Anzahl der beteiligten Prozessoren, reduziert man somit deutlich effizienter die benötigte Rechenzeit. Die Auswahl an Systemen mit einer hohen Anzahl an Rechenkernen ist jedoch beschränkt. Neben teuren Hochleistungs-Clustern haben sich in den letzten Jahren auch Grafikkarten als Simulationsmedium durchgesetzt. Der Aufwand für die manuelle Parallelisierung kommt in etwa dem Mehraufwand für die Grafikkarten-Implementierung eines bestehenden Simulationscodes gleich. Aufgrund der deutlichen Einsparungen in den Bereichen Anschaffungskosten, Verbrauch und Platz wurden Grafikkarten als Simulationsplattform verwendet.

3.2.2 Implementierung auf Grafikkarten

Im Laufe der Zeit wurden CPUs² immer leistungsfähiger. Einerseits wurde die Komplexität der zur Verfügung stehenden Operationen erweitert, sodass beispielsweise seit einigen Jahren Vektor-Operationen in einem Schritt berechnet werden können, wohingegen noch vor wenigen Jahrzehnten für jede Vektorkomponente mehrere Schritte angefallen sind. Andererseits wurde die Taktung der CPUs regelmäßig erhöht. Die Steigerung des Taktes stagniert jedoch seit einiger Zeit, weil die mit steigendem Takt sinkende Stabilität keine fehlerfreien Berechnungen mehr gewährleisten würde. Der technische Fortschritt der CPUs zielt daher auf eine Reduktion der nötigen Rechenschritte pro komplexer Rechenoperation und auf eine Erhöhung der Prozessorkernanzahl ab.

Ein anderer Ansatz wird bei der Herstellung von GPUs³ verfolgt. Hier liegt der Fokus auf einer möglichst schnellen Bildschirmausgabe, also der gleichzeitigen Berechnung möglichst vieler sehr ähnlicher Rechenoperationen. Hierbei ist die Komplexität der zur Verfügung stehenden Rechenoperation jedoch sehr begrenzt. Während die GPU mehr

¹Message Passing Interface: Nachrichten-Austausch-Standard, welcher die Kommunikation mehrerer Rechen-Prozesse regelt. Auch auf örtlich getrennten PC-Clustern anwendbar.

²*Central Processing Unit*: Hauptprozessor eines Computersystems.

³*Graphics Processing Unit*: Rechenkern der Grafikkarten.

Rechenkerne aufweist als eine CPU, ist dafür deren Taktung temperaturbedingt deutlich geringer. Sind die parallel laufenden Berechnungen sehr ähnlich (wie dies in **I** und **II** der Fall ist) und hält sich der Speicherverbrauch in Grenzen, kann man mit der Verwendung von GPUs gegenüber CPUs als Rechenplattform außerordentlich hohe Geschwindigkeitsvorteile erzielen.

Die Implementierung des parallelisierten Simulationscodes fand in der Programmiersprache CUDA⁴ auf Grafikkarten-Systemen mit Consumer-Grafikkarten der Typen Nvidia GeForce GTX 295, GTX 590 und GTX 760, sowie auf der Hochleistungs-Grafikkarte Tesla K20c statt. Grafikkarten der Tesla-Serie besitzen keinen Monitor-Anschluss und sind daher speziell auf die Anforderungen dedizierter Rechenleistung ausgelegt. So bieten sie beispielsweise einen deutlich erhöhten Speicher und eine verbesserte Rechenleistung bei Verwendung von doppelter Rechengenauigkeit.

Rundungsfehler: Der Geschwindigkeitsgewinn bei der Verwendung von Grafikkarten ist immens. Der gleiche Algorithmus, einmal mit oben genannten Optimierungen für die Verwendung auf einem einzigen Kern einer CPU optimiert, und einmal mit CUDA für die Berechnung auf Grafikkarten, lag teilweise bei Faktor 100 oder mehr. Hierbei zeigte sich jedoch der erste Nachteil bei der Verwendung von Grafikkarten. Der Geschwindigkeitsvorteil kann nur erreicht werden, wenn man sich auf einfache Rechengenauigkeit (32Bit) beschränkt. Doppelte Rechengenauigkeit (64Bit) wird auf den Consumer-Grafikkarten fünf bis achtmal langsamer ausgeführt. Zudem werden Mathematische Operationen auf GPUs an der letzten Nachkommastelle anders gerundet als es der IEEE 754⁵ Standard vorgibt. Komplexere und für physikalische Systeme übliche Berechnungen (z.B. Wurzeln ziehen oder Exponentialfunktionen berechnen) weisen sogar noch einen etwas höheren Fehler auf (Siehe Dokumentation dazu in [16]). Bei Berechnungen mit doppelter Präzision sind die Fehler deutlich geringer.

Ein Vergleich zwischen derselben deterministischen Simulation für CPU und GPU (zum Beispiel realisierbar durch Ausschalten der Brownschen Bewegung oder unter Verwendung identischer Zufallszahlen), führt daher zu minimalen Abweichungen in den letzten Nachkommastellen, welche mit laufender Simulationszeit ansteigen. Zwar ist dieser Feh-

⁴ *Compute Unified Device Architecture*: Von Nvidia entwickelte Programmiersprache, welche die bekannte Sprache C um Befehle zur Grafikkartenansteuerung erweitert.

⁵ Gleitkomma-Arithmetik-Spezifikation des *Institute of Electrical and Electronics Engineers*. Referenz für Computer-Berechnungen.

3 Simulation kolloidaler Vielteilchensysteme

ler größer, als einer, den man durch eine Veränderung der Reihenfolge von Summationen⁶ erwarten würde, physikalische Effekte oder gemessene Ordnungsparameter zeigen hierbei jedoch keinen Unterschied und die grundlegende Physik des Systems wird durch die Rundungsfehler nicht verändert. Insbesondere im Beisein der thermischen Fluktuationen kann man die Rechenungenauigkeiten sogar vernachlässigen, weil die Größenordnung der Zufallsschwankungen, welche in jedem Zeitschritt auf jedes Teilchen in jeder räumlichen Dimension angewendet werden, übersteigen jeden möglichen Rechenfehler bei der Verwendung von Grafikkarten um mehrere Zehnerpotenzen. Obwohl diese Problematik kontraintuzierend für andere Bereiche der Physik sein könnte, ist die Verwendung von Berechnungen mit einfacher Präzision auf Grafikkarten im Beisein Brownscher Bewegung gerechtfertigt.

Zufallszahlengenerator: Ein weiterer Kompromiss bei Vielteilchen-Simulationen muss bei der Verwendung des Zufallszahlengenerators eingegangen werden. Pro Zeitschritt muss für jedes Teilchen in jeder räumlichen Dimension eine Zufallszahl für den Random Walk der Teilchen erzeugt werden. Bei den größten Systemen mit $N > 10^6$ und 10^8 Zeitschritten kommt man so schnell auf Größenordnungen von 10^{14} Zufallszahlen. Zwar ist dies durch die Wechselwirkung aller Teilchen im System deutlich entschärft, streng genommen sollte der verwendete Zufallszahlengenerator jedoch über eine derart große Anzahl stabil bleiben, bzw. dessen Periode müsste im Idealfall um einige Zehnerpotenzen größer sein. Andererseits sollte, wenn möglich, aus Zeit und Speichergründen ein 32-Bit Gleitkomma-Generator verwendet werden. Für die Berechnung von Zufallszahlen auf CPUs eignet sich *ran3* aus *Numerical Recipes* [17] besonders gut, weil er eine hohe Periode, sowie hohe Geschwindigkeit aufweist.

Die Verwendung eines seriellen Zufallszahlengenerators auf GPUs ist aus zeitlichen Gründen nicht sinnvoll und daher muss eine parallele Erzeugung der Zufallszahlen implementiert werden. Hier kann *ran3* für große Systeme jedoch nicht verwendet werden, weil dieser Algorithmus seinen Geschwindigkeitsgewinn dadurch erzielt, dass er insgesamt 56 persistente Teilschritte im Speicher behält, um aus diesen in sehr wenigen Schritten die Gleitkomma-Zufallszahlen zu konstruieren. Für hohe N würde dies den Speicherverbrauch zu stark ansteigen lassen und außerdem wäre die Architektur der GPU im besonderen Maße dadurch gebremst, dass bei jeder Berechnung auf diese 56 verschie-

⁶Bei parallel ausgeführten Additionen ist die Reihenfolge im Unterschied zu seriellen Verfahren nicht vorgegeben. Da bei jedem Rechenvorgang die letzte Stelle einer Gleitkommazahl gerundet wird, kann sich eine veränderte Summationsreihenfolge auf das Gesamtergebnis auswirken. Dieser Effekt tritt nicht nur auf Grafikkarten auf, sondern ist ein natürlicher Teil paralleler Berechnungen.

3.2 Implementierung des Algorithmus

denen Zahlen im Hauptspeicher zugegriffen werden müsste. Deshalb verwenden die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen den Zufallszahlengenerator *ran0* (ebenfalls aus [17]). Im Unterschied zu *ran3* zeichnet sich dieser durch einen vernachlässigbaren Speicherverbrauch auf Kosten langsamerer Geschwindigkeit und verkürzter Periode aus. Letztere liegt nur bei $2^{31} - 2 \approx 2.1 \cdot 10^9$. Da die Erzeugung der Zufallszahlen jedoch parallel abläuft, also jedes Teilchen einen eigenen Generator mit unterschiedlicher Start-Zahl bekommt, muss die Periode nur die Anzahl der Zeitschritte übersteigen, was mit $10^9 > 10^8$ gegeben ist. Dadurch ist dieser Zufallszahlengenerator auch für Langzeitsimulationen geeignet.

4 Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen ohne Wände

Weit ausgedehnte Kolloid-Systeme stellen eine Gruppe der einleitend erwähnten Beispiele dar, welche im Gleichgewicht bereits sehr gut mit Hilfe von Simulationen [15] und statistischen Theorien [18, 19, 7] beschrieben werden können. Dabei zeigt sich beispielsweise, dass die Ordnung von Phasenübergängen im Gleichgewicht über die Teilchen-Wechselwirkung einstellbar ist [20, 21]. Im Nichtgleichgewicht hingegen steigt die Anzahl der Parameter, welche die Dynamik des Systems diktieren, deutlich an [22], wodurch die genaue Beschreibung von Phasenübergängen häufig nicht gänzlich geklärt ist.

Ein solcher Effekt im Nichtgleichgewicht stellt die Spurenbildung in gegeneinander getriebenen binären kolloidalen Mischungen dar, dessen Phasenübergang in Simulationen nachgewiesen werden konnte [23, 24, 25, 26, 27]. Spurenbildung tritt im Fall der Brownschen Dynamik sowohl in zwei- als auch dreidimensionalen Systemen auf, besitzt darüber hinaus jedoch eine außerordentlich hohe Übertragbarkeit auf die Bewegungs-Dynamik unterschiedlichster Systeme. So konnte sie sowohl in komplexen Plasmen [28], für gegensätzlich geladene Kolloide in elektrischen Feldern [29, 30] sowie in granularer Materie [31, 32] nachgewiesen werden und tritt sogar im Bewegungsverhalten von Fußgängern [33, 34], Insekten-Kolonien [35] und Bakterien [36] auf.

Bei der Untersuchung des Phasenübergangs für passiv getriebene kolloidale Systeme in zwei räumlichen Dimensionen stellte Dzubiella [23] fest, dass ein Ordnungsparameter, der die Häufigkeit durchgehender Spuren misst, in Abhängigkeit von der treibenden externen Kraft eine signifikante Hysterese aufweist. Hierbei wurden jedoch nur sehr kleine Systeme in der Größenordnung $N = 500$ betrachtet. Eine Untersuchung größerer Systeme ($N > 260000$) zeigte, dass der Phasenübergang kontinuierlicher Natur ist und dass die Existenz systemumspannender Spuren möglicherweise sogar nur ein Artefakt der periodischen Randbedingungen sein könnte [37]. Für dreidimensionale Systeme ist die Frage des Übergangs jedoch nicht gänzlich geklärt und deshalb werden in diesem Kapi-

tel einige Aspekte der Spurenbildung mit Hilfe von kolloidalen Vielteilchen-Simulationen genauer untersucht.

Des verwendete System-Modell wird in Kap. 4.1 erklärt, woraufhin einige Aspekte zur Untersuchung der Spurenbildung in Kap. 4.2 erläutert werden. Unter Verwendung verschiedener Randbedingungen werden in Kap. 4.3 Resultate zur Untersuchung der Spurenlänge hinsichtlich der Abhängigkeit von der Systemgröße gegeben.

4.1 Systemmodell

Um die Optimalbedingungen für Spurenbildung abzubilden und näherungsweise unendlich ausgedehnte dreidimensionale Systeme darzustellen, werden im Folgenden N weiche, sich abstoßende Punktteilchen mit Pseudodurchmesser σ und einem Wechselwirkungspotential nach Gl. (2.9) simuliert. Sie befinden sich in Systemen mit endlichen Ausmaßen $L_x \times L_y \times L_z$ und bestehen aus zwei Teilchenspezies, welche gegensätzlich auf eine konstante externe Kraft \vec{F}_{ext} reagieren. \vec{F}_{ext} wirkt in y -Richtung und um den Fokus der Untersuchungen auf die Länge der Spuren zu setzen, gilt $L_x = L_z = 8\sigma$. Unter Beibehaltung einer vergleichbaren Packungsdichte zu Quelle [37] ergibt sich eine Volumendichte von $\rho = N(L_x L_y L_z)^{-1} = \sigma^{-3}$, wodurch der Wert für L_y aus einem vorgegebenem N festgelegt wird. Die Beschränkung auf sehr schmale Systeme mit $L_x = L_z = 8\sigma$ folgt aus einer Untersuchung der minimalen Systembreite, ab welcher bei konstanten ρ und f keine Unterschiede im beobachteten und gemessenem Bewegungsverhalten der Teilchen festgestellt werden kann. Als Grenzwert hierfür stellte sich $L_x = L_z > 6\sigma$ heraus und eine entsprechende Minimierung zielt auf eine drastische Reduktion der Simulations-Laufzeiten¹ ab. Mit Ausnahme der größten Systeme mit $L_y = 1024\sigma$ sind die Ergebnisse in regelmäßigen Abständen durch Simulationen mit $L_x = L_z = 32\sigma$ bestätigt.

Die Grenzen der Simulationsbox werden, wie in Kap. 3.1.1 beschrieben, durch periodische Randbedingungen senkrecht zur Richtung der externen Kraft realisiert und in Richtung von \vec{F}_{ext} werden sowohl periodische Randbedingungen als auch ZNP Randbedingungen angewendet. Die Ausgangssituation jeder Simulation stellt eine zufällige homogene Verteilung der Teilchen dar, welche ohne Gegenwart einer externen Kraft eine zusätzliche Relaxation von $10\tau_B$ durchläuft. Alle Zeitangaben und Auswertungen beziehen sich auf den Zeitpunkt, wenn die Relaxation abgeschlossen ist.

¹Für $L_y = 1024\sigma$ und $L_x = L_z = 8\sigma$ folgt $N = 65536$. Für $L_x = L_z = 32\sigma$ wären jedoch $N = 1048576$ Teilchen notwendig. Trotz Verwendung verketteter Listen vervünfzigfacht sich hier grob die Laufzeit auf mehrere Wochen.

4.2 Effekt der Spurenbildung

Die Ausbildung von Spuren im System ist ein sprunghaft einsetzender Prozess. Abhängig von der Stärke der anliegenden externen Kraft f bilden sie sich mit unterschiedlicher Länge aus. Dabei kann man bereits bei kleinem f kurze Fäden erkennen. Ist f groß genug, weist die kontinuierliche Zunahme der mittleren Spurenlänge einen rapiden Anstieg auf die Länge des Systems auf, was im Fall periodischer Randbedingungen gleichbedeutend mit Spuren unendlicher Länge ist. Dieser Sprung in der Kraft-Abhängigkeit stellt den relevanten Phasenübergang im Fall der Spurenbildung dar und daher bietet es sich an, die Spurenbildung hinsichtlich dieses Aspektes in zwei Fälle zu unterteilen: Ist die typische Länge der Spuren oder Fäden in der Größenordnung einiger Teilchendurchmesser, wird diese im Folgenden als **schwache Spurenbildung** bezeichnet. Die **starke Spurenbildung** hingegen spricht die Tatsache an, dass die durchschnittliche Spurenlänge die Größenordnung des Systems erreicht hat.

Hierbei ist die Spurenlänge keineswegs die einzige Möglichkeit, um schwache von starker Spurenbildung zu unterscheiden. Alternativ kann das Auftreten einer einzigen systemumspannenden, bzw. unendlich langen, Spur als Indikator dienen oder man betrachtet die Korrelation der Teilchen-Positionen einer Spezies mit denen der anderen Spezies entlang der externen Kraft. Der Hauptteil der Ausführungen dieses Kapitels beschränkt sich auf eine Betrachtung der Spurenbildung mit Hilfe einer mittleren Spurenlänge, um dem Leser neben der Beschreibung des Übergangs von schwacher zur starken Spurenbildung auf diesem Wege auch ein intuitives Bild über die Vorgänge in den Modellsystemen zu geben. Zu letzterem Zweck wird ein weiterer Umstand der Spurenbildung angesprochen, der auftreten kann, falls sich stabile durchgehende Spuren ausbilden. In diesem Fall tritt Reibung zwischen den Spuren verschiedener Sorten auf und um diese zu minimieren, können sich mehrere Spuren der gleichen Spezies α zusammenschließen und somit die Grenzfläche zu den Spuren der anderen Spezies $\bar{\alpha}$ reduzieren. Eine Gruppe von Spuren mit gemeinsamer Sorte wird im Folgenden als Phase bezeichnet. Durch den Zusammenschluss aller Phasen einer jeweiligen Spezies kann die Grenzfläche minimiert werden und somit eine vollständige **AB-Separation** der beiden Phasen erreicht werden, wie beispielhaft in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

Messung der Spurenlänge: Um den Übergang von schwacher zu starker Spurenbildung beschreiben zu können, wird ein passender Ordnungsparameter benötigt. Als direkten Anhaltspunkt für den Zustand einer starken Spurenbildung kann man die Existenz durch-

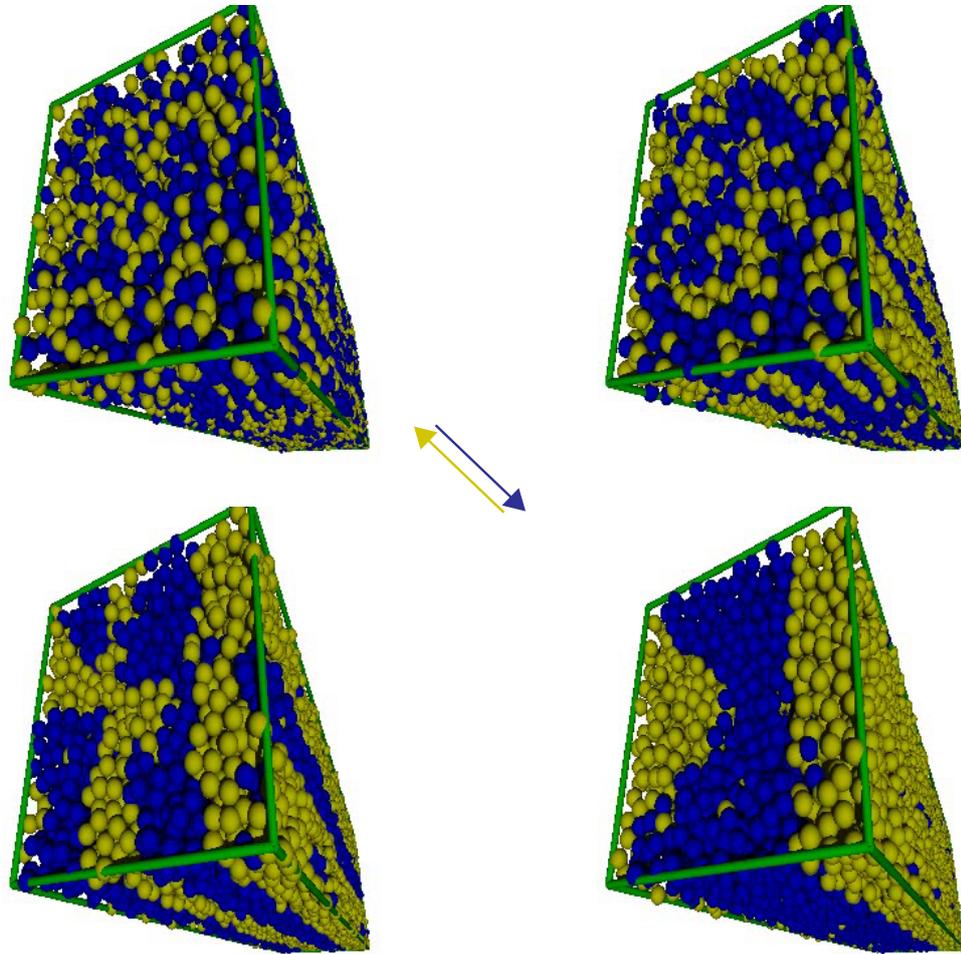


Abbildung 4.1: Schnappschüsse einer Simulation mit $N = 16384$, $L_y = 64\sigma$ und $f = 21$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten zur Illustration unterschiedlich stark ausgeprägter AB-Separation. Oben links: Relativ ungeordnetes System kurz nach dem Start bei $t = \tau_B$. Oben rechts: Stark ausgeprägte Spuren nach $t = 16\tau_B$. Unten links: Leicht ausgeprägte AB-Separation bei $t = 82\tau_B$. Und unten rechts: Stark ausgeprägte AB-Separation (ur) bei $t = 770\tau_B$. Die Pfeile markieren die Vorzugsrichtung der Teilchen mit entsprechender Einfärbung.

gehender Spuren heranziehen. Dieser Tatsache bedient sich ein Ordnungsparameter aus Quelle [23], mit welchem für kleine Systeme ein Übergang erster Ordnung prognostiziert wurde. Hierbei legt man um jedes Teilchen i der Spezies α einen Zylinder mit Radius d_z , dessen Achse mit der Richtung der externen Kraft übereinstimmt und misst, ob sich in diesem Zylinder Teilchen der anderen Sorte $\bar{\alpha}$ befinden. Wenn letzteres der Fall ist, liegt keine durchgehende Spur vor und ein teilchenspezifischer Parameter ϕ_i ist 0. Befindet sich kein gegensätzliches Teilchen in dem Zylinder, zeigt ein $\phi_i = 1$ eine durchgehende Spur an. Der globale Ordnungsparameter ϕ ergibt dann aus dem gewichteten Mittel aller ϕ_i :

$$\phi = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \phi_i \right\rangle, \quad (4.1)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ einen zeitlichen Mittelwert im Gleichgewichtszustand beschreibt. Mit dem Radius d_z der virtuellen Zylinder moderiert man den Einfluss der Phasenseparation der Teilchenspezies auf ϕ . Je größer d_z , etwa $d_z \gg \sigma$, desto stärker wird ϕ bei systemumspannenden Spuren reduziert. Möchte man untersuchen, wie stark bei vollständig ausgeprägter Spurenbildung die Phasenseparation vorangeschritten ist, kann dieser Umstand durchaus erwünscht sein. Das grundsätzliche Problem dieses Ordnungsparameters stellt die generelle Unempfindlichkeit gegenüber Spuren oder Fäden dar, welche deutlich kürzer als die Systemlänge sind. Eine schwache Spurenbildung lässt sich somit nicht erfassen und deshalb wird ϕ in den folgenden Untersuchungen nicht als Ordnungsparameter für den Übergang verwendet, sondern lediglich als Indikator für durchgehende Spuren ($\phi > 0$). Stattdessen wird basierend auf der Zylinder-Methode ein Verfahren verwendet, welches für ein Teilchen i der Spezies α den Abstand zum nächsten Teilchen der Sorte $\bar{\alpha}$ in einem Zylinder misst. Das Verfahren ist in Abbildung 4.2 skizziert.

Formal betrachtet man für ein Teilchen mit Index i und Sorte α alle Teilchen j mit Sorte $\bar{\alpha}$, berechnet den radialen Abstand auf der xz -Ebene mit $r_{ij} = \sqrt{(x_i^\alpha - x_j^{\bar{\alpha}})^2 + (z_i^\alpha - z_j^{\bar{\alpha}})^2}$ und fasst alle Teilchen j , für die $r_{ij} < d_z$ gilt, in einer Menge \mathcal{I}_i zusammen. Der teilchenspezifische zylindrische Mindestabstand zu den Teilchen der anderen Spezies, ℓ_i^α , wird entweder auf $\ell_i^\alpha = \frac{L_y}{2}$ gesetzt für den Fall, dass \mathcal{I}_i leer ist, oder berechnet sich andernfalls über

$$\ell_i^\alpha = \min_{j \in \mathcal{I}_i^{(\bar{\alpha})}} |y_i^\alpha - y_j^{\bar{\alpha}}|. \quad (4.2)$$

Der Maximalwert $\frac{L_y}{2}$ resultiert daraus, dass für die Berechnung von ℓ_i^α in beide Richtungen entlang der externen Kraft gemessen wird und dass man im Fall periodischer Randbedingungen für $|y_i^\alpha - y_j^{\bar{\alpha}}| > \frac{L_y}{2}$ sonst mehrfach die gleichen Paarungen betrachten

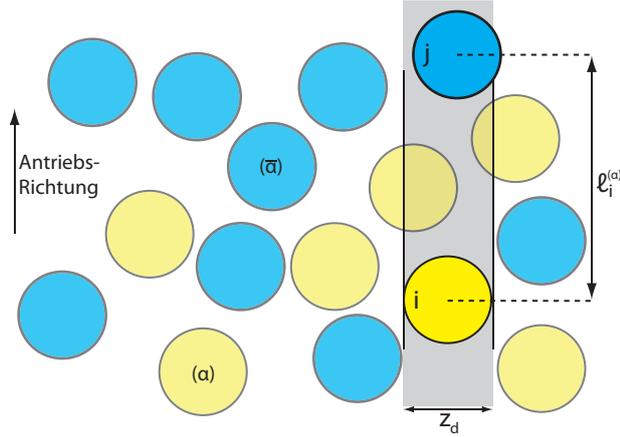


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Bestimmung von ℓ_i . Für jedes Teilchen i der Sorte α (Gelb) werden in einem Zylinder mit Durchmesser z_d längs der Richtung der externen Kraft \vec{F}_{ext} Teilchen der jeweils anderen Sorte $\bar{\alpha}$ (Blau) gesucht. Der y -Abstand zum nächstgelegenen Teilchen (j) bestimmt ℓ_i . Liegt kein Teilchen der anderen Sorte in dem Zylinder, so wird $\ell_i = \frac{L_y}{2}$ gesetzt. In dieser Skizze ist $d_z = \sigma$ gewählt.

würde. Durch eine Mittlung über alle i und alle Gleichgewichtszustände lassen sich die ℓ_i^α in eine normalisierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\ell)$ überführen. Das erste Moment von $P(\ell)$ ergibt eine Korrelationslänge ξ , welche als quantitativer Ordnungsparameter der durchschnittlichen Spurenlänge dient und sich über

$$\xi = \langle \ell_i^\alpha \rangle \equiv \langle \ell \rangle = \int_0^\infty d\ell \ell P(\ell) \quad (4.3)$$

definiert, wobei $\langle \dots \rangle$ wieder ein zeitliches Mittel darstellt.

Analog zu ϕ regelt d_z im Fall von ξ den Einfluss einer möglichen AB-Separation. Für $d_z > \sigma$ wäre ξ auch bei starker Spurenbildung weit vom Maximum $\xi_{\text{max}} = \frac{L_y}{2}$ entfernt, sofern keine AB-Separation vorliegen würde, und für $0.5\sigma < d_z < \sigma$ reagiert ξ zwar nicht mehr spürbar auf AB-Separation, aber immer noch spürbar auf störende Teilchen, welche durch Stöße kurzzeitig seitlich in bestehende Spuren hinein gedrängt werden. Da letzterer Punkt linear mit der Spurlänge zunimmt, wird im Folgenden $d_z = 0.5\sigma$ angewendet. Im Fall vollständig ausgeprägter Spurenbildung erreicht ξ somit nahezu den Maximalwert, was bei größeren $d_z > 0.5\sigma$ zu einer künstlichen Systemgrößen-Abhängigkeit führen würde. Nachteil dieses kleinen Wertes für d_z ist die fehlerhafte Reaktion auf geschwungene, nicht geradlinige Spuren oder Fäden. Derartige Fälle würden mit ξ als unterbrochene Spuren betrachtet werden, was im Fall des Übergangs von schwacher

zu starker Spurenbildung von kritischer Relevanz sein kann. Im Zustand überwiegend durchgehender Spuren hingegen liegen, aufgrund der hohen Werte für \vec{F}_{ext} in Relation zu den thermischen Bewegungen, fast ausschließlich durchgehende Spuren vor.

Spurenbildung in zweidimensionalen Systemen: Die Frage des Übergangs der Spurenbildung wurde bereits für zweidimensionale Systeme untersucht. Mit einem identischen Teilchenmodell durchgeführte Simulationen in den Quellen [23, 37] ergeben folgende kurz zusammengefasste Ergebnisse:

- Schwache Spurenbildung existiert unabhängig von der Systemgröße und die Länge der Spuren lässt sich mit einer exponentiellen Abhängigkeit von der externen Kraft \vec{F}_{ext} einstellen.
- Starke Spurenbildung existiert aufgrund einer logarithmischen Abhängigkeit von der Systemgröße nicht im thermodynamischen Limes und ist möglicherweise nur ein Artefakt der periodischen Randbedingungen.

Außerdem zeigten Analysen einer möglichen AB-Separation in Quelle [38], dass diese in zweidimensionalen Systemen nicht existieren kann, weil durchgehende Spuren entweder nur kurzzeitig stabil sind und wieder zerfallen, oder so stabil sind, dass sie keine Teilchen der jeweils anderen Spezies ein Durchdringen ermöglichen. Somit ist eine Umordnung bestehender Spuren nicht möglich.

Erwartungen für dreidimensionale Systeme: Die Ergebnisse für zweidimensionale Systeme lassen sich nicht ohne weiteres auf Systeme mit drei räumlichen Dimensionen übertragen, weil der zusätzliche Freiheitsgrad senkrecht zur Wirkungsrichtung der externen Kraft die Bewegungsphysik deutlich verändern könnte. Auf der anderen Seite steigert der zusätzliche Freiheitsgrad die Anforderung an einer hohen Zahl Teilchen N , wenn man eine zu Quelle [37] vergleichbare Aussagekraft beibehalten möchte. Letzteres wäre gewährleistet, wenn man bei vergleichbarer Packungsdichte eine ähnliche Spurenlänge ermöglichen könnte.

Betrachtet man die Auswirkungen des zusätzlichen translativen Freiheitsgrades, so sollte dieser, im Unterschied zu zweidimensionalen Systemen, ein elastisches Verformen von Spuren erlauben. Einerseits indem einzelne Teilchen auf der xz -Ebene mit anderen Teilchen die Position tauschen können und andererseits, weil man dieses Prinzip auf den Positionstausch ganzer Spuren verallgemeinern könnte, wie Abbildung 4.3 illustrieren soll. Hierbei ist, im Unterschied zu zweidimensionalen Systemen, der Zusammenhang

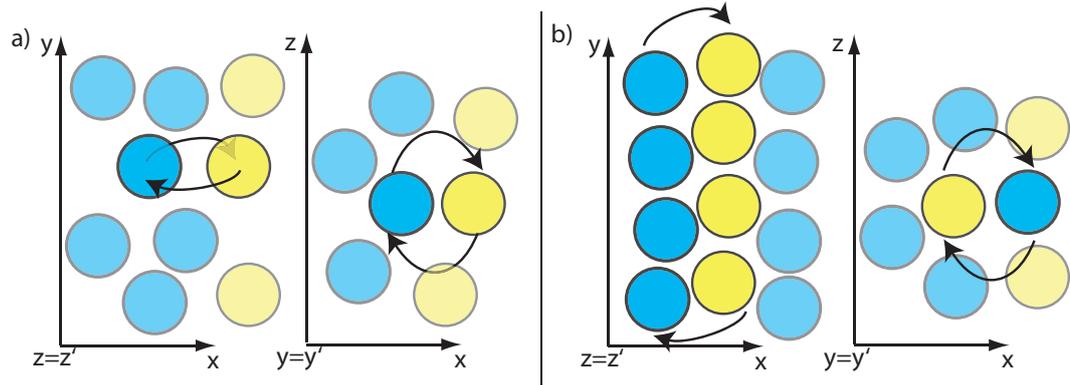


Abbildung 4.3: Vorgang des Positionstausches von zwei Teilchen (a) und zwei Spuren (b) als Folge des zusätzlichen Freiheitsgrades in z -Richtung. \vec{F}_{ext} wirkt entlang \vec{y} . Dieser Vorgang benötigt einen Freiraum auf der xz -Ebene, was jedoch im zweidimensionalen Fall (x und y) nicht möglich ist.

zwischen der Stabilität der Spuren und deren Undurchdringbarkeit nicht mehr gegeben und somit müssen Spuren nicht mehr unterbrochen werden, damit ein Teilchentransport orthogonal zu ihrer Ausrichtung ermöglicht wird.

Dieser signifikante Unterschied legt nicht nur die Vermutung nahe, dass sich der Übergang der Spurenbildung in zwei und drei Dimensionen voneinander unterscheiden könnte, sondern schließt zugleich keineswegs einen Übergang erster Ordnung aus. Ebenso ist eine AB-Separation eines Systems mit vollständiger Spurenbildung umso wahrscheinlicher. Ein weiterer Effekt könnte sich beim Wechselwirkungsverhalten unter sehr großen externen Kräften \vec{F}_{ext} einstellen: Durch ein stark erhöhtes v_0 findet eine antiproportionale Reduzierung der Wechselwirkungszeit zwischen allen Teilchenpaaren mit unterschiedlicher Spezies statt und sollte man diese Wechselwirkungszeit soweit reduzieren können, dass sich Teilchen unterschiedlicher Spezies quasi nicht mehr spüren, könnte man einen Wiedereintritt in ein System ohne Spurenbildung erreichen. Letzterer Fall wird im Folgenden als *Reentrant* bezeichnet und soll ausdrücken, dass sich für sehr hohe Kräfte keine Spurenbildung ausbildet.

Ein Reentrant in ein System ohne Spurenbildung in Abhängigkeit anderer Systemparameter, wie der Packungsdichte Φ , wurde bereits nachgewiesen [39]. Grundvoraussetzung für Reentrant bei sehr hohen Kräften ist jedoch, dass sich die aufeinander treffenden Teilchen an zufälligen Orten begegnen, damit verhindert wird, dass sich wiederkehrende identische Wechselwirkungen trotz der infinitesimal kleinen Wechselwirkungszeiten

letzten Endes zu einer Gesamtverschiebung führen. Da sich die externe Kraft nicht kontinuierlich aufbaut, sondern in den folgenden Simulationen nach einer anfänglichen Relaxationsperiode instantan eingeschaltet wird, sollte das Argument der zufälligen Begegnungen greifen, bevor sich Spurenbildung ausbildet.

Betrachtet man die Ablenkung pro räumlicher Dimension Δx orthogonal zur externen Kraft, so ist diese von der Wechselwirkungszeit τ_{WW} abhängig. Da diese Zeit monoton mit der externen Kraft F_{ext} sinkt, bedeutet das, je stärker die externe Kraft ist, desto geringer ist die Ablenkung. Die Anzahl der Stöße auf einem Zeitintervall, etwa τ_B , steigt dagegen mit v_0 (und damit F_{ext}). Möchte man nun die Abweichung orthogonal zur externen Kraft auf dem Zeitintervall τ_B betrachten, so ist diese abhängig von der Dimension des Systems mit $(\Delta x)^{d-1}$. Das bedeutet, dass die Abweichung in zwei Dimensionen Dank einer sich eventuell aufhebenden Abhängigkeit von der Kraft $\sim \frac{F_{\text{ext}}}{F_{\text{ext}}}$ nicht verschwindet. Ein Reentrant wäre demnach nicht zu erwarten und trat auch nicht auf. In drei Dimensionen hingegen würde unter diesen Annahmen die Abweichung mit $\frac{1}{F_{\text{ext}}}$ skalieren. Ohne entsprechende Gegenargumente sollte sich demnach für hohe externe Kräfte ein Reentrant in dreidimensionalen Systemen finden lassen

4.3 Untersuchung der Spurenlänge

4.3.1 Periodische Randbedingungen

Die Ausprägung der Spurenbildung, insbesondere die Länge der Spuren ξ , ist direkt abhängig von der Stärke der externen Kraft. Der Hauptaspekt der folgenden Untersuchungen soll darauf liegen, diese Relationen hinsichtlich der verwendeten Systemgröße zu klären. Betrachtet man die $\xi(f)$ -Abhängigkeiten für fünf verschiedene Systemgrößen (siehe Abb. 4.4), zeigen sich zwei Tendenzen: Das Kraft-Intervall, welches den Übergang von schwacher Spurenbildung (beispielsweise lose definierbar über $\xi(f)/L_y < 0.15$) zur starken Spurenbildung (grob ab $\xi(f)/L_y > 0.3$) verursacht, verschiebt sich mit zunehmender Systemlänge L_y hin zu größeren Kräften und die Breite des Intervalls nimmt ab, wodurch der Übergang schärfer wird.

Die Maxima der einzelnen Kurven liegen nicht alle auf derselben Asymptote, welche mit zunehmender Systemgröße abnimmt. Dieses Artefakt resultiert aus dem Design der Zylinder zur ℓ_i^α -Bestimmung in Kombination mit einer Vergrößerung der Grenzflächen zwischen den einzelnen Spuren aufgrund ansteigender Systemlänge. Eine derartige Verschiebung des Übergangs der Spurenbildung trat in vergleichbarer Weise im zweidimen-

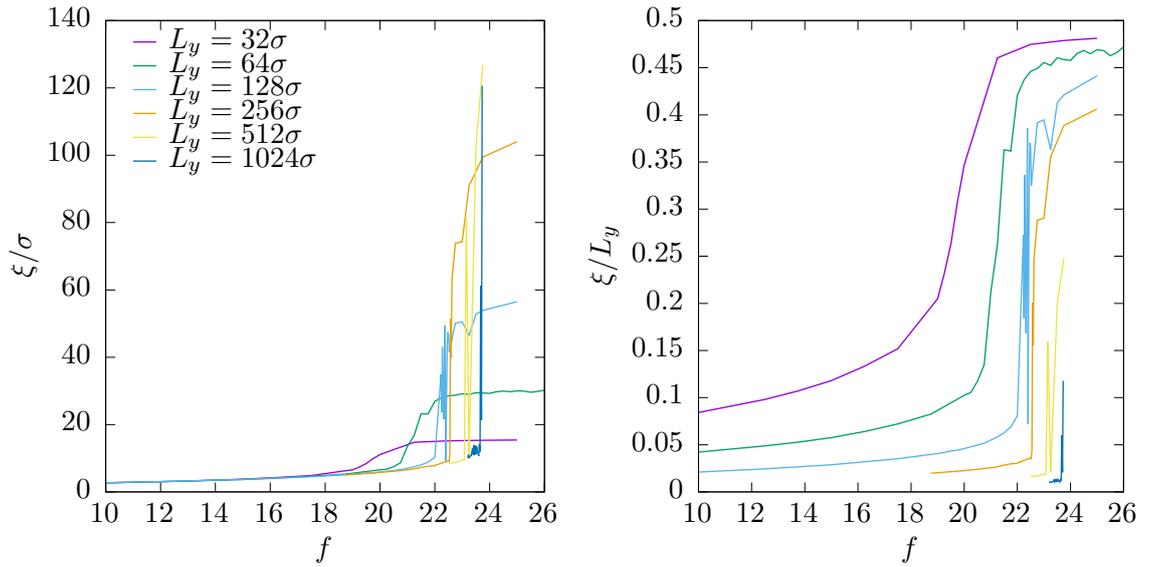


Abbildung 4.4: $\xi(f)$ -Abhängigkeit bei periodischen Randbedingungen in Relation zum Teilchendurchmesser σ (links) und in Relation zur Systemlänge L_y (rechts) für verschiedene Systemgrößen $L_y = \{32\sigma, 64\sigma, 128\sigma, 256\sigma, 512\sigma, 1024\sigma\}$. ξ_{\max} beträgt per Definition $0.5L_y$.

sionalen Fall auf [37]. Bei einer Betrachtung der Kraft-Intervalle unterhalb des Übergangs fällt auf, dass die $\xi(f)$ -Verläufe, unabhängig von der Systemgröße, alle auf einer gemeinsamen Kurve liegen (siehe Abb. 4.5).

Diese Gemeinsamkeit für $\xi(f)$ lässt aufgrund der fehlenden Systemgrößen-Abhängigkeit eine erste universelle Aussage über die schwache Spurenbildung in dreidimensionalen Systemen zu: Unter Verwendung von Näherungskurven kann man die Kraft f bestimmen, welche man benötigt, um eine mittlere Spurenlänge $\xi(f)$ im System zu induzieren. Zwei vielversprechende Näherungen sind ein exponentieller Fit

$$fit_{p1} = \xi(0) + A \left(\exp \left(\frac{f}{f_0} \right) - 1 \right) \quad (4.4)$$

und ein Potenzgesetz nach

$$fit_{p2} = \xi(0) + Bf^\omega . \quad (4.5)$$

Für $\xi(0)$ gilt Systemgrößen-unabhängig² immer $\xi(0) \approx 2.1\sigma$. Sobald in einem System mit Länge L_y die ersten durchgehenden Spuren auftreten, weicht $\xi(f)$ für das entsprechende System von der gemeinsamen Kurve nach oben hin ab. In Abbildung 4.6 sind daher die

²Der Wert für $\xi(0)$ ist abhängig vom verwendeten d_z . Je größer d_z desto kleiner ist $\xi(0)$.

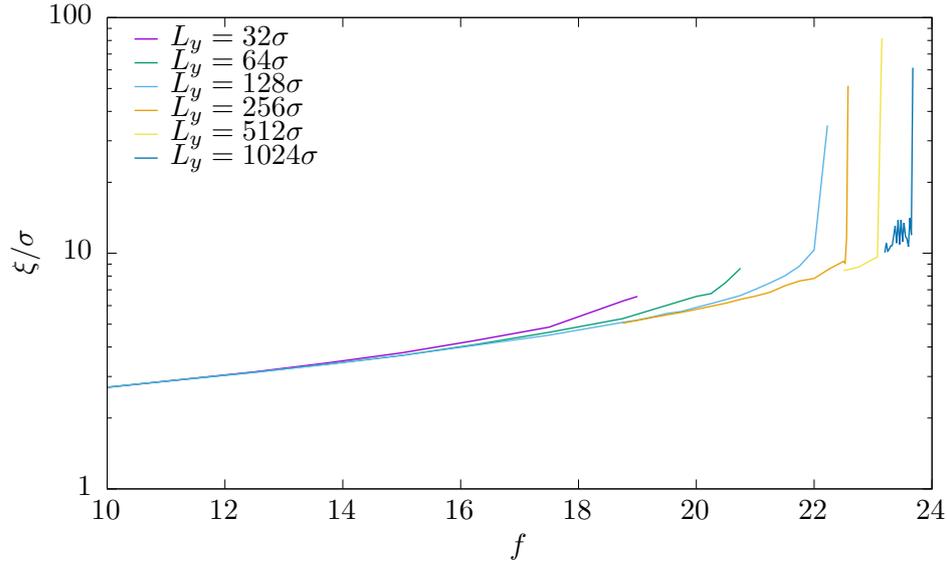


Abbildung 4.5: Reduzierter Anteil der $\xi(f)$ -Daten aus Abbildung 4.4 mit logarithmischer Darstellung der y -Achse.

Werte aus Abbildung 4.5 dargestellt, welche nicht von der gemeinsamen Kurve abweichen und somit nur der schwachen Spurenbildung entsprechen. Die Näherungen aus Gl. (4.4) und (4.5) sind mit den Konstanten $A = 0.051$, $B = 1.162 \cdot 10^{-8}$, $f_0 = 4.601$ und $\omega = 4.484$ ebenfalls dargestellt.

Mangels ausreichender Anzahl an Daten für sehr große Systeme kann man hier keine der beiden Näherungen als eindeutig falsch zurückweisen. Die exponentielle Näherung (grün) weicht jedoch weniger von der gezeigten Kurve ab und glaubt man dieser, folgt die Aussage

$$\xi(f) \propto \exp\left(\frac{f}{f_0}\right), \quad (4.6)$$

welche Bestand haben sollte, solange das System keinen Übergang in die Starke Spurenbildung vollzieht. Es folgt jedoch noch eine weitere Aussage aus dieser Näherung: Im thermodynamischen Limes ($L_y \rightarrow \infty$) divergiert die Kraft f , welche man für eine gewünschte mittlere Spurenlänge ξ benötigt. Anders ausgedrückt:

Endlich lange Spuren können im thermodynamischen Limes nicht die Größenordnung des betrachteten Systems erreichen.

Wirft man nun einen Blick auf die Kräfte, bei welchen das Systemgrößen-abhängige $\xi(f)$ die gemeinsame Kurve für schwache Spurenbildung verlässt, geben diese einen Anhalts-

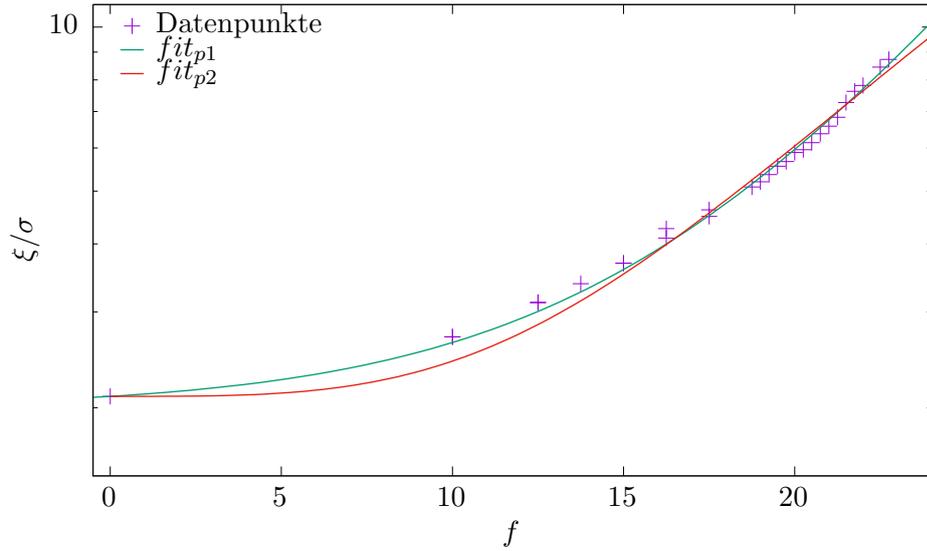


Abbildung 4.6: In y -Richtung logarithmisch dargestellter reduzierter Datensatz aus Abb. 4.5, mit $\xi(0) = 2.1\sigma$ und darauf angenäherte Kurven nach Gl. (4.4) und (4.5). Parameter siehe Text.

punkt für das Einsetzen der starken Spurenbildung und können daher als kritische Kräfte betrachtet und zur quantitativen Beschreibung des Übergangs von schwacher zu starken Spurenbildung herangezogen werden. Es sei daher im Folgenden für jede Systemlänge L_y eine kritische Kraft f_c^L definiert, bei welcher die ersten durchgehenden Spuren auftreten. Quantitativ für diese Definition geeignet ist ϕ nach Gl. (4.1) als Kriterium mit

$$f_c^L = \min_f \phi(f) > 0. \quad (4.7)$$

Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf für f_c^L mit oben genannter Definition. Bei einer logarithmischen Darstellung erkennt man, dass die nötige Kraft für einen Übergang zu starker Spurenbildung mit steigender Systemgröße ab $L_y = 128\sigma$ ebenfalls logarithmisch ansteigt. Aus der logarithmischen Näherungskurve in Abbildung 4.7 erkennt man, dass $f_c^L(L_y)$ mit

$$f_c^L(L_y) \propto f_s \ln(L_y) \quad (4.8)$$

ansteigt, mit $f_s = 3.145$. Tatsächlich zeigte die Untersuchung zweidimensionaler Systeme ebenfalls eine Notwendigkeit[37] kleinere Systemgrößen aus der Betrachtung auszuschließen. Es ist zu bedenken, dass die Definition von f_c^L auf Gl. (4.1) basiert und demnach gänzlich unabhängig von der Definition von ξ ist. Es wurden auch zwei Kriterien für f_c^L

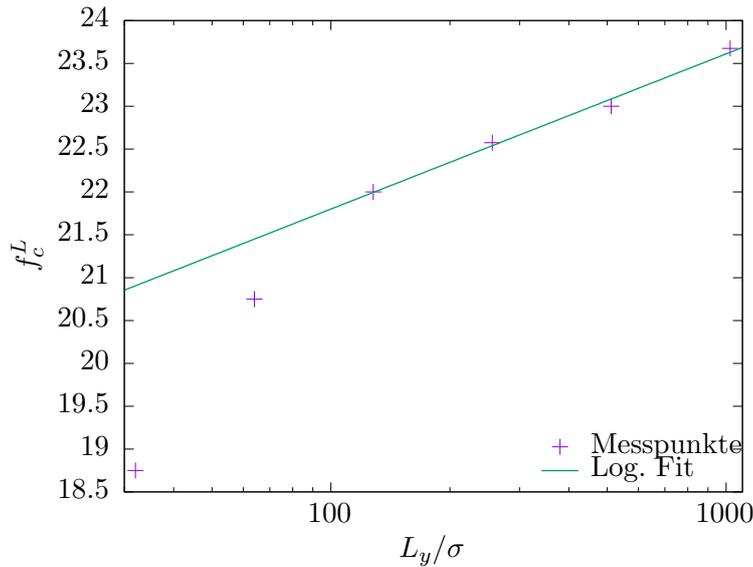


Abbildung 4.7: Kritischen Kräfte f_c^L in Abhängigkeit von der Systemlänge L_y . L_y ist logarithmisch aufgetragen und es ist ein logarithmischer Fit dargestellt, welcher die kritischen Kräfte für die Systemlängen $L_y = 128\sigma$ bis $L_y = 1024\sigma$ einbezieht.

untersucht, welche sich an ξ orientieren: Feste Grenzwerte für ξ/L_y (z.B. $\xi_{\text{crit}} = 0.25L_y$) und Wendepunkte für Näherungskurven der $\xi(f)$ -Verläufe. Diese Methoden führten zu dem gleichen Ergebnis mit leicht abweichenden f_s und werden daher nicht im Detail besprochen. Die direkte Folge wäre:

Im thermodynamischen Limes existiert kein Übergang zu durchgehenden Spuren.

Dieses Ergebnis muss man mit Vorsicht betrachten, weil sich sowohl ϕ als auch ξ nur auf geradlinige Spuren beschränken. Treten geschwungene Fäden auf, auch welche, die eventuell das ganze System umspannen können, werden diese nicht erfasst. In diesem Fall wäre ξ eher ein Maß für die Geradlinigkeit der auftretenden Bänder. Da diese Geradlinigkeit für diese Überlegung genau das Verhalten nach Gl. (4.8) aufweisen würde, liegt hier trotzdem ein Effekt mit logarithmischer Abhängigkeit von der Systemgröße vor und damit eventuell ein Artefakt der periodischen Randbedingungen. Dies würde dem Ergebnis der zweidimensionalen Untersuchungen entsprechen [37], wo keine geschwungenen Fäden möglich sind.

Ein weiterer Aspekt, welcher gegen die Existenz durchgehender geschwungener Spuren spricht, ist das Systemverhalten hinsichtlich der AB-Separation, welche im Laufe die-

ses Kapitels noch besprochen wird. Ungeachtet dessen zeigt ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse für schwache und starke Spurenbildung, wenn man Gl. (4.4) und (4.8) nach $f \propto f_0 \ln(\xi)$ umstellt, dass die Vorfaktoren $f_0 = 4.601$ und $f_s = 3.145$ nicht weit auseinander liegen.

Kein Reentrant unter periodischen Randbedingungen: Die Untersuchung der $\xi(f)$ -Relation zeigt einen Anstieg von schwacher Spurenbildung zu starker Spurenbildung. Für sehr hohe Kräfte folgt aus den Überlegungen in Kap. 4.2, dass die Spurenbildung wieder abnimmt und es somit zu einem Reentrant kommt. Tatsächlich zeigten alle Simulationen mit periodischen Randbedingungen kein derartiges Verhalten. Selbst bei Kräften bis $f > 10^8$ stellt sich eine stabile Spurenbildung mit ausschließlich durchgehenden Spuren ein und $\xi(f)$ wird maximal. Eine mögliche Begründung hierfür könnte in der Tatsache liegen, dass die Wechselwirkung zwischen den Teilchen zweier Spezies nicht auf einer zufälligen Positionierung beruht. Zwar sinkt die Wechselwirkungszeit zwischen den betreffenden Teilchen mit steigender Geschwindigkeit, die Anzahl der Wechselwirkungen pro Zeiteinheit steigt jedoch in gleichem Maße. Und weil die periodischen Randbedingungen dafür sorgen, dass sich die Teilchen für einen längeren Zeitraum immer an denselben Positionen in näherungsweise gleichem Abstand treffen, könnte dies das Reentrant der Spurenbildung verhindern.

Übergang der Spurenbildung bei periodischen Randbedingungen mit ξ : Bei einer genaueren Betrachtung von $\xi(f)$ am Übergang (siehe Abb. 4.4) erkennt man deutliche Schwankungen für ξ . Erklären lässt sich dies dadurch, dass der Zustand des Systems für Kräfte innerhalb des Übergangs unregelmäßig zwischen durchgehenden Spuren und schwacher Spurenbildung hin und her springt. Die vereinzelt auftretende starke Spurenbildung ist nicht stabil, wie Abbildung 4.8 anhand von Beispielen illustriert.

Die Häufigkeit der einzelnen angenommenen Zustände lässt einen interessanten Blick auf die Art des Übergangs zu. In Abb. 4.9 ist hierzu die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\ell)$ für dieselben Beispielsysteme dargestellt und man erkennt, dass sowohl bei ausschließlich schwacher (kleine f), als auch bei deutlich ausgeprägter starker Spurenbildung (hohe f), jeweils nur ein Maximum in $P(\ell)$ vorliegt. Der zu einem beliebigen Zeitpunkt betrachtete stationäre Zustand ist demnach relativ stabil. Schaut man sich jedoch die Verteilung für ℓ im Bereich des Übergangs an, erkennt man die Existenz zweier Maxima. Generell zeigt sich im Übergang immer ein Maximum für schwache Spurenbildung, welches in ein

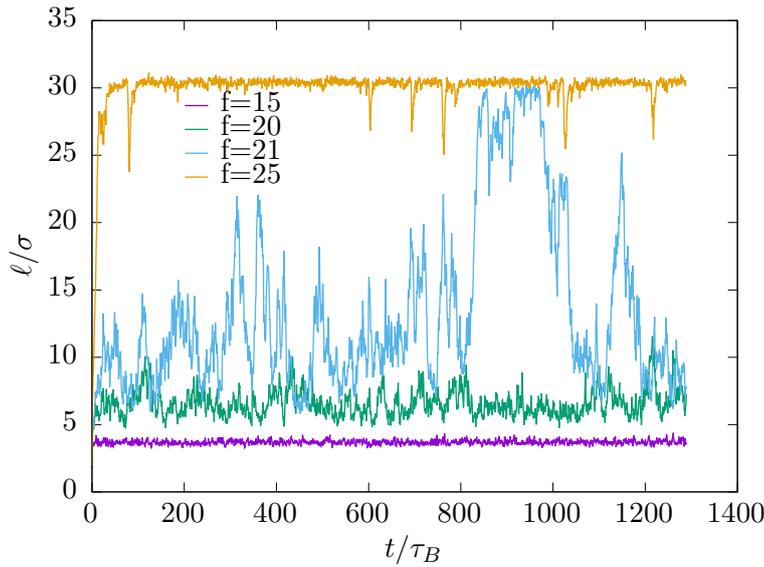


Abbildung 4.8: Zeitabhängige, über alle Teilchen zur jeweiligen Zeit gemittelte Spurenlänge $\ell(t)$ für vier Beispielsysteme mit Systemlänge $L_y = 64\sigma$ und den vier Kräften $f = \{15, 20, 21, 25\}$.

zweites Maximum hinein verwischt. Betrachtete Systemzustände sind nicht stabil und man kann zu unterschiedlichen Zeiten unterschiedlich stark ausgeprägte Spurenbildung erkennen.

Die Metastabilität der starken Spurenbildung im Übergang bedeutet, dass zwar durchgehende Spuren auftreten, diese aber nach einer gewissen Zeit wieder zerfallen. Eine Aussage über typische Zeitskalen für die Stabilität der Spuren wird hier nicht gegeben. Mit der Beschränkung auf geradlinige Spuren ist es auch denkbar, dass die wenigen durchgehenden geradlinigen Spuren temporär verbogen werden und sich zu einem späteren Zeitpunkt wieder gerade richten könnten. Sollte dies der Fall sein, wäre zumindest eine bessere Aussage über das Übergangs-Kraftintervall möglich, welches in Abbildung 4.10 abgebildet ist.

Eine quantitative Analyse der generellen Beobachtung, dass mit steigender Systemgröße der Übergang schärfer und somit das Kraftintervall kleiner wird, lässt sich aufgrund der starken Schwankungen nicht machen. Dennoch wäre eine Wandlung eines kontinuierlichen Übergangs hin zu einem scharfen Sprung durchaus möglich. Zwar wäre diese Betrachtung hinsichtlich der gezeigten Systemgrößen-Abhängigkeit nicht unbedingt sinnvoll, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass man das verwendete Systemmodell auf ein

4 Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen ohne Wände

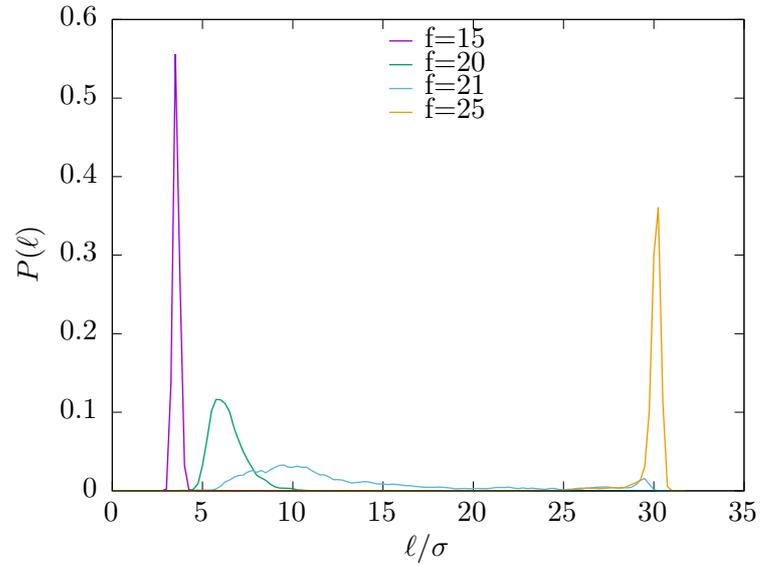


Abbildung 4.9: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\ell)$ der in Abb. 4.8 gezeigten Daten.

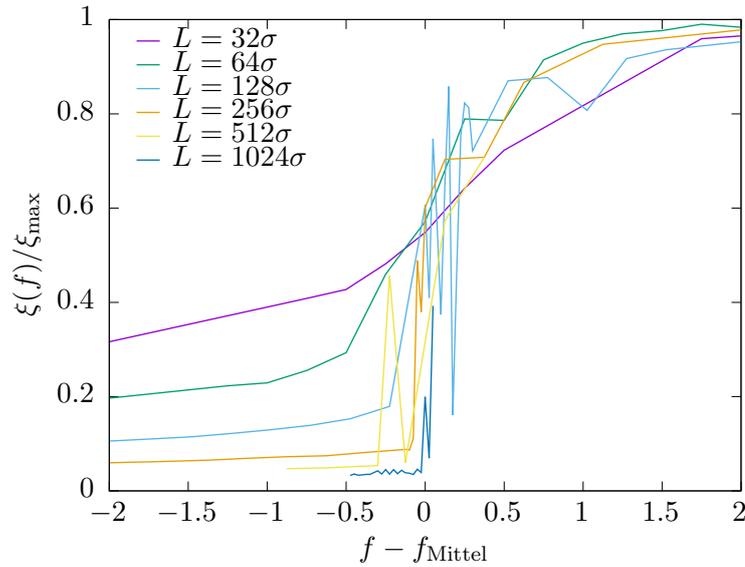


Abbildung 4.10: $\xi(f)$ mit Fokus auf der Kraftintervall-Breite am Übergang. ξ_{\max} und f_{Mittel} sind abhängig von L_y . ξ_{\max} steht für den ξ -Wert beim Erreichen des Plateaus oberhalb des Übergangs und f_{Mittel} steht für den Kraft-Wert, bei welchem ξ des jeweiligen Systems genau die Hälfte von ξ_{\max} erreicht hat.

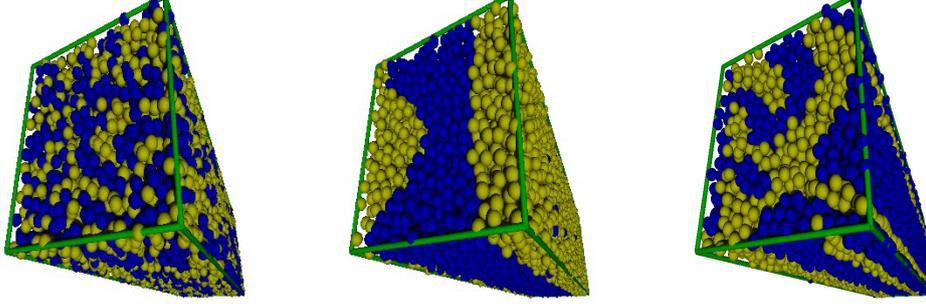


Abbildung 4.11: AB-Separation für unterschiedliche f zur gleichen Zeit $t = 6735\tau_D$ mit $N = 16384$ und $L_y = 64\sigma$. Leicht unterhalb des Übergangs (links) mit $f = 18$, knapp oberhalb von f_c^{64} (mittig) mit $f = 21$ und bei sehr stark ausgeprägter Spurenbildung (rechts) mit $f = 35$.

reelles System mit periodischer Form, etwa der eines Donuts, transformieren könnte, wenn man die Wechselwirkung dementsprechend realisieren könnte.

AB-Separation: Aus oben genanntem Grund ist auch eine Betrachtung der AB-Separation von Relevanz, welche unter periodischen Randbedingungen auftreten kann. Eine qualitative Analyse dieses Phänomens zeigt, dass AB-Separation nur auftritt, wenn ein Großteil der durchgehenden Spuren stabil ist. Metastabile Spuren im Kraftintervall des Übergangs sind nicht geeignet und daher tritt AB-Separation ausschließlich oberhalb des Übergangs mit $f > f_c^L$ auf. Die Vermutung liegt nahe, dass sich an dieser Stelle ebenfalls eine kritische Kraft f_s^L definieren lässt, welche eventuell sogar Deckungsgleich mit f_c^L wäre, für welche gilt: Ist $f < f_s^L$ tritt, ausgehend von einer homogenen Zufallsstartverteilung, niemals eine AB-Separation auf und für $f > f_s^L$ hingegen käme es nach hinreichend langer Wartezeit immer zu einer AB-Separation.

Eine Besonderheit zeigt sich jedoch in der Geschwindigkeit, mit welcher sich die AB-Separation formiert, wie man Abbildung 4.11 entnehmen kann: Je höher f mit $f > f_s^L$ als Grundvoraussetzung, desto langsamer wird die AB-Separation vollzogen. Diese Tatsache liegt daran, dass mit steigendem f die Stabilität der Spuren zunimmt. Während dies in zwei räumlichen Dimensionen dazu führt, dass AB-Separation gänzlich verhindert wird [38], führt dies in drei Dimensionen zu einem Abbremsen der Neupositionierung der Spuren.

4.3.2 ZNP Randbedingungen

Im Fall periodischer Randbedingungen hat sich gezeigt, dass das Eintreten einer starken Spurenbildung von der Länge des Systems L_y abhängt. Sobald die externe Kraft stark genug ist ($f > f_c$) tritt sie auf und bei noch höheren Kräften wird sie sehr stabil. Aufgrund der Abhängigkeit von der Systemgröße divergiert f_c^L jedoch für große Systeme. Ein f_c mit $f_c = f_c^{L_y \rightarrow \infty}$ gibt es demnach nicht. Zumindest nicht, wenn man die Betrachtung der Spurenbildung auf die Länge geradliniger Spuren reduziert. Von nun an werden austretende Teilchen, wie in Kap. 3.1.1 beschrieben, beim Austreten aus dem System zufällig neu platziert, um durchgehende Spuren nicht mehr künstlich zu begünstigen.

Die Veränderung der Randbedingungen führt zu einer Anpassung von ℓ_i^α , weil Strukturen nicht über die Systemgrenzen hinausgehen können. Unter ZNP Randbedingungen werden deshalb nur Teilchen im mittleren Drittel des Systems betrachtet und, wegen der minimalen Entfernung zum Systemrand, wird $\ell_{\max} = \frac{L_y}{3}$ gesetzt. Dadurch soll sichergestellt werden, dass die betrachteten Teilchen keine direkte Störung durch die Systemränder spüren. Die Kehrseite dieses Verfahrens ist, dass die Maximalgröße für ℓ um Faktor $\frac{2}{3}$ reduziert ist. Unter periodischen Randbedingungen zeigte sich in der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\ell)$ im Kraft-Bereich des Übergangs ein Doppelpeak. Schaut man sich die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für verschiedene Kräfte unter ZNP Randbedingungen an, erkennt man ein deutlich anderes Bild, wie Abbildung 4.12 verdeutlicht.

Es zeigen sich zwei signifikante Ergebnisse: Einerseits liegt stets nur ein Peak vor, welcher mit steigender Kraft kontinuierlich hin zu höheren ℓ verschoben wird. Andererseits erkennt man, dass der einzelne Peak bis hin zu ℓ_{\max} wandert und in der Region um ℓ_{\max} schärfer wird. Erstere Aussage bedeutet, dass das System in der Mitte unter ZNP Randbedingungen nicht zwischen mehreren Zuständen hin und her springt, sondern dass sich eine mittlere Spurenlänge einstellt, welche dauerhaft stabil bleibt. Das Erreichen des Maximums ℓ_{\max} bedeutet, dass im mittleren Drittel des Systems ausschließlich durchgehende Spuren vorliegen. Ob diese die Ränder der Simulationsbox erreichen, wird aufgrund der verwendeten Randbedingungen nicht untersucht.

Man kann stattdessen das mittlere Drittel eines Systems mit ZNP Randbedingungen als Mitte eines unendlich ausgedehnten Systems betrachten, wobei künstliche Effekte nicht durch periodische Randbedingungen verstärkt werden. Erreicht in diesem Abschnitt des Systems ξ das Maximum $\xi_{\max} = L_y/3$, liegt somit effektiv starke Spurenbildung vor. Bei einem quantitativen Vergleich von $\xi(f)$ zeigt sich bei periodischen Randbedingungen

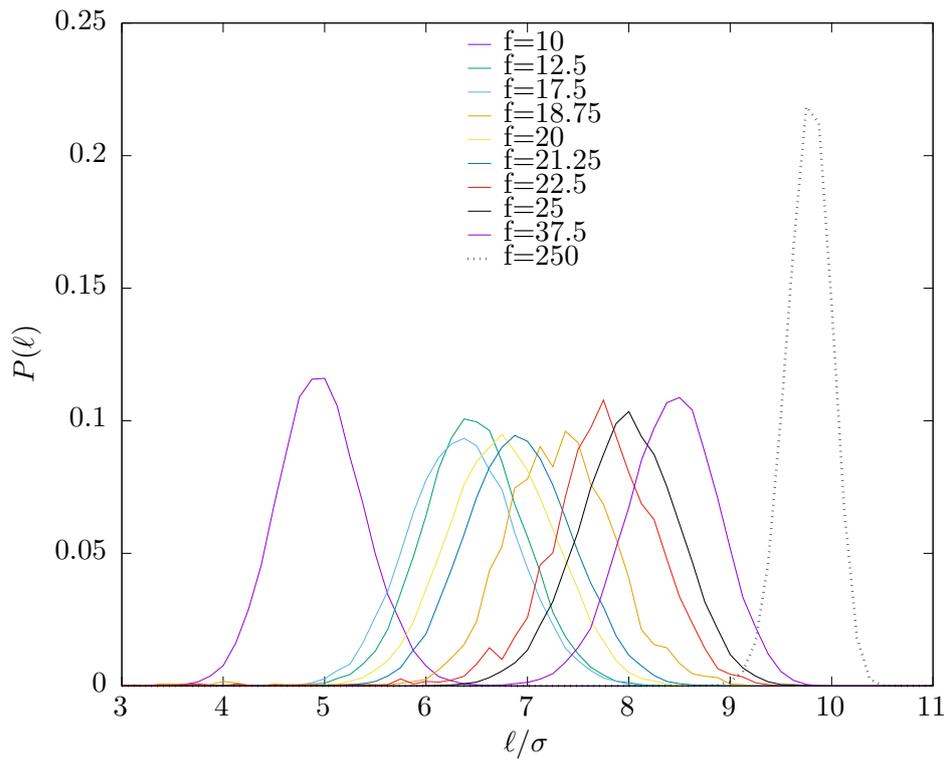


Abbildung 4.12: Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\ell)$ für $L_y = 32\sigma$ unter Verwendung von ZNP Randbedingungen. $\ell_{\max} \approx 10.6\sigma$.

4 Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen ohne Wände

ein sprunghafter Anstieg ab $f_c^{32} = 18.75$, sodass bei $f \approx 20$ bereits $\xi(f) = L_y/3$ gilt, welches insbesondere auch auf das mittlere Drittel des Systems zutrifft. Im Fall von ZNP Randbedingungen treten derartige Sprünge bei den f_c^L jedoch nicht auf und selbst für $f = 37.5$ wird der Wert für $\xi(f_c^{32})$ nicht erreicht.

Reentrant bei hohen f : Es macht daher keinen Sinn unter ZNP Randbedingungen eine Unterscheidung zwischen schwacher und starker Spurenbildung vorzunehmen, weil kein Sprung, sondern ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Stattdessen stellt sich die Frage, was in der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\ell)$ nach dem Erreichen des Maximums für ℓ geschieht. Wie man Abbildung 4.13 entnehmen kann, sinkt $\xi(f)$ bei einer weiteren Erhöhung von $f > f_{\max}^L$ wieder ab.

Die beobachtete Abnahme von $\xi(f)$ nach dem Maximum bei f_{\max}^L bestätigt zunächst einmal die Vermutung nach einem Reentrant-Effekt der Spurenbildung. Allerdings erkennt man ebenfalls, dass sich der Eintrittspunkt des $\xi(f)$ -Rückgangs mit zunehmender Systemgröße in Richtung höherer Kräfte verschiebt. Über f_{\max}^L definiert sich somit der Eintrittspunkt des Reentrant. Die Feststellung der f_{\max}^L -Werte kann über die Maxima der $\xi(f)$ -Kurven erfolgen oder alternativ über das Maximum einer geeigneten Näherungskurve für $\xi(f)$. Eine mögliche Näherung wäre mit

$$fit_r(f) = c_1 \exp\left(-\frac{(f - f_{\max}^L)^2}{2c_2^2}\right) + c_3 \quad (4.9)$$

gegeben, wie Abbildung 4.14(oben) für $L_y = 64\sigma$ zeigt. Obwohl sich diese Näherung möglicherweise nicht zur korrekten Beschreibung der $\xi(f)$ -Abhängigkeit eignet, stimmen die auf diese Weise ermittelten f_{\max}^L mit den Maxima aus den in Abb. 4.13 gezeigten Daten überein, welche in Abbildung 4.14(unten) dargestellt sind.

Ein Reentrant für hohe Kräfte trat unter periodischen Randbedingungen nicht ein, weil die Teilchen-Abstände orthogonal zu \vec{F}_{ext} durch die Periodizität über zu lange Zeitintervalle konstant gehalten wurden. Unter ZNP Randbedingungen ist dies nicht mehr der Fall. Abbildung 4.14(unten) suggeriert jedoch durch den abgebildeten Fit für f_{\max}^L , dass auch unter ZNP Randbedingungen für große Systeme kein Reentrant auftritt, weil f_{\max}^L im thermodynamischen Limes divergieren würde. Da hier nur Systeme bis $L_y = 256\sigma$ betrachtet wurden, ist dieses Ergebnis mit Vorsicht zu betrachten.

Dennoch lässt sich auch im Fall von ZNP Randbedingungen eine mögliche Erklärung

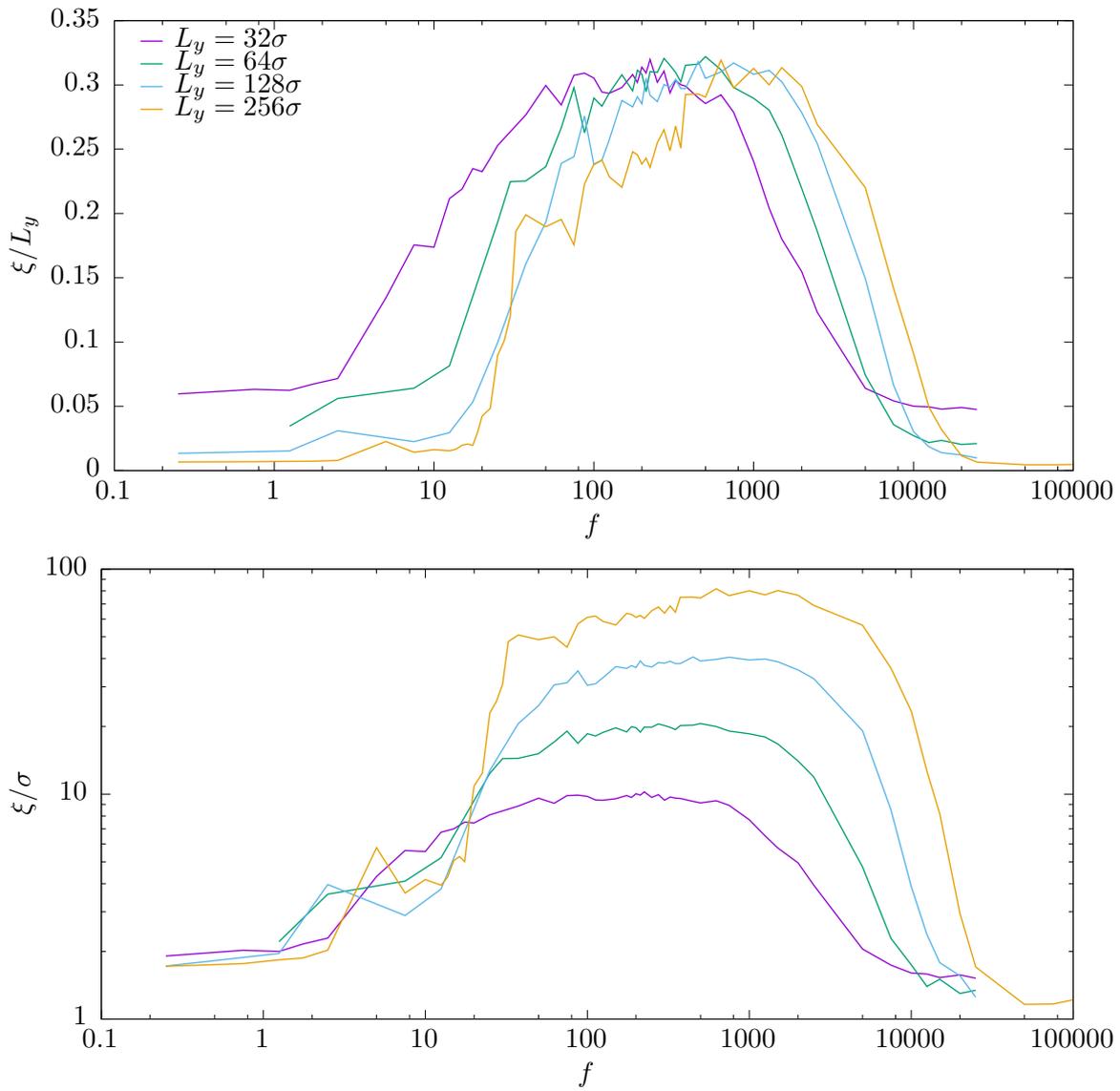


Abbildung 4.13: Mittlere Spurenlänge $\xi(f)$ in Abhängigkeit von der Kraft f für verschiedene Systemgrößen unter ZNP Randbedingungen in Relation zur Systemlänge L_y (oben) und zum Teilchendurchmesser σ (unten). Die Kraft ist logarithmisch aufgetragen und im unteren Bild ist zudem ξ ebenfalls logarithmisch aufgetragen.

4 Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen ohne Wände

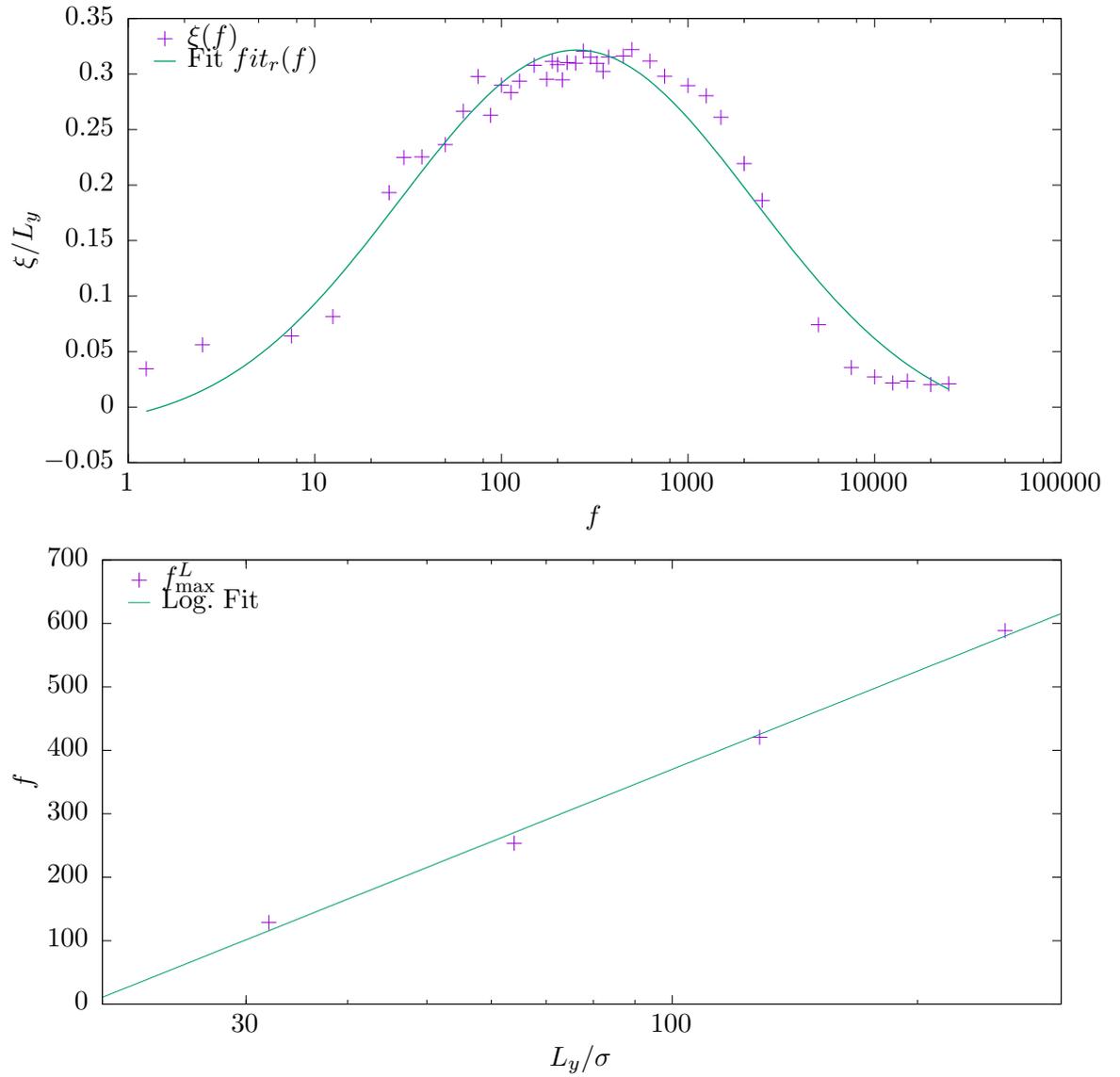


Abbildung 4.14: Mittlere Spurenlänge $\xi(f)$ (oben) für $L_y = 64\sigma$ mit Fit zur Ermittlung von f_{\max}^L und aus den Maxima der $\xi(f)$ Kurven entnommene f_{\max}^L (unten) für $L = 32\sigma$ bis $L = 256\sigma$ mit logarithmischem Fit $f_{\max}^L \propto 223.24 \ln(L_y)$. Die x -Achsen sind jeweils logarithmisch aufgetragen.

für die Nicht-Existenz des Reentrant finden: Mit zunehmender Systemlänge L_y haben die Teilchen derselben Sorte α mehr Zeit mit den anderen Teilchen der gleichen Sorte α durch Wechselwirkung beliebige Strukturen, beispielsweise kristalliner Art, aufzubauen. Das Vorhandensein einer Ordnung der Sorte α verletzt jedoch abermals die Annahme, dass Teilchen der Sorte $\bar{\alpha}$ beim Betreten des Systems auf eine zufällige Anordnung der Teilchen der Sorte α treffen würden. Diese Begründung würde im thermodynamischen Limes dazu führen, dass die Teilchen einer Sorte unendlich lange Zeit haben, um Strukturen auszubilden. Man könnte daher schlussfolgern, dass, bezogen auf die externe Kraft, kein Reentrant in einem System ohne Spurenbildung existieren kann, sofern die theoretischen Annahmen des zugrundeliegenden Teilchenmodells halten.

Eine zweite Schlussfolgerung, welche man aus Abbildung 4.14(unten) schließen kann, ist, dass die maximale Ausprägung der Spurenbildung (wenn $\xi(f)$ durch f_{\max}^L maximiert wird) ebenfalls im thermodynamischen Limes nicht existiert. Würde der exponentielle Anstieg von $\xi(f)$ mit f , wie er unter periodischen Randbedingungen für schwache Spurenbildung gefunden wurde, auch hier gelten, wäre dieses Ergebnis nicht verwunderlich. Leider ist die vorliegende Statistik, insbesondere die Auflösung für $\xi(f)$ bei kleinen f , nicht gut genug, um einen quantitativen Vergleich mit Abbildung 4.6 für ZNP Randbedingungen aufstellen zu können.

4.4 Paarkorrelation bei Spurenbildung

Nach einer Beschreibung der Spurenbildung mit Hilfe der Spurenlänge, ist die Frage des Übergangs immer noch nicht geklärt. Der Nachteil der verwendeten Methode zur Messung der Spurenlänge liegt eindeutig in einer fehlenden Sensibilität hinsichtlich gekrümmter Spuren. Deshalb soll die Spurenbildung im Folgenden mit Hilfe von Korrelationen der Teilchenpositionen beschrieben werden.

Hierzu wird $g_{AB}(y)$ berechnet, welches angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teilchen i der Spezies A nach einer Entfernung y auf ein Teilchen der Sorte B treffen wird. Liegen kurze Spuren, aber keine vollständige Spurenbildung vor, sollte $g_{AB}(y)$ kontinuierlich ansteigen und gegen 1 gehen. Betrachtet man eine doppel-logarithmische Darstellung von $1 - g_{AB}(y)$, kann man die Abnahme gegen 0 untersuchen. In Abbildung 4.15 ist dies für die größte untersuchte Systemlänge mit $L_y = 1024\sigma$ dargestellt. Eine typische exponentielle Näherung mit $\propto \exp(-\xi/L)$ zur Ermittlung einer Korrelationslänge L lässt sich hier jedoch nicht glaubhaft anwenden.

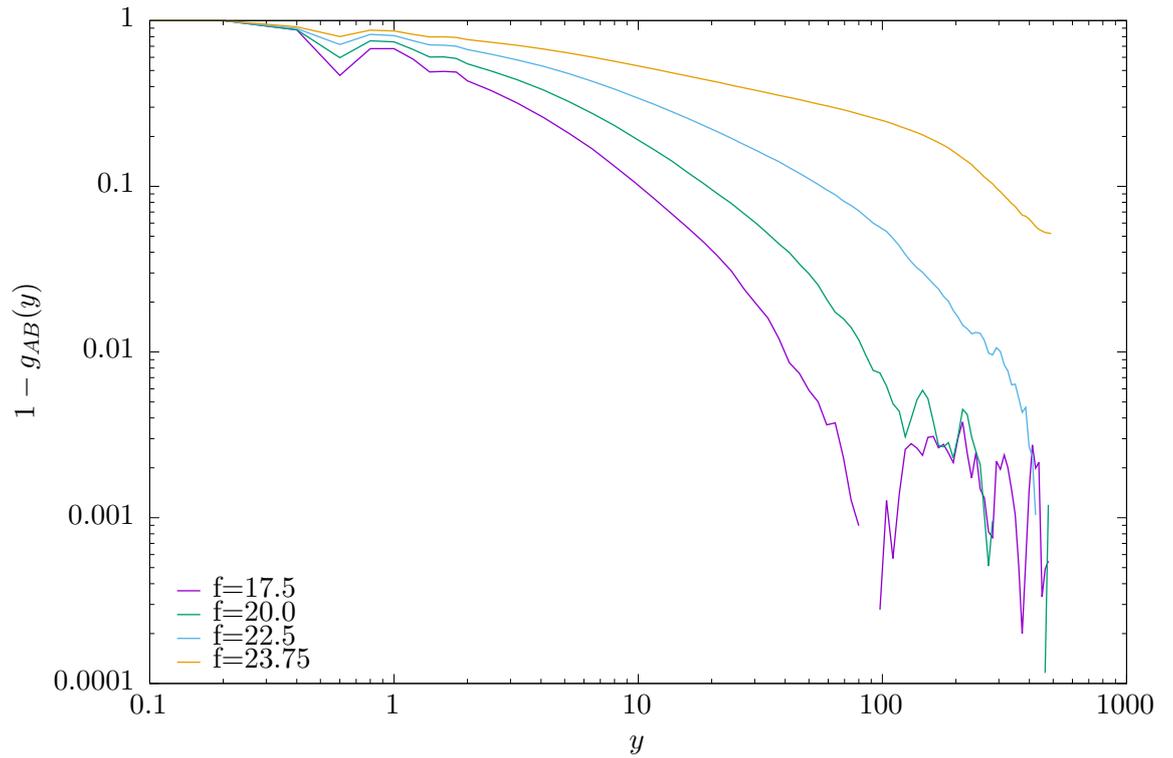


Abbildung 4.15: $1 - g_{AB}(y)$ für $L = 1024\sigma$ für vier verschiedene Kräfte.

Stattdessen weist ein Vergleich der $1 - g_{AB}(y)$ -Kurven eine deutliche Abhängigkeit von der Systemlänge L_y auf, wie Abbildung 4.16 für fünf unterschiedliche Systemgrößen und vier verschiedene Kräfte zeigt. Diese Abhängigkeit wird hier nicht quantifiziert, ein Vergleich von $1 - g_{AB}(y)$ für charakteristische y_{char}^L -Werte kann jedoch aufschlussreich sein. Zu Beachten ist hier die Ungenauigkeit am Schwanz von g_{AB} , welche dazu führt, dass ein Vergleich der Endpunkte von $1 - g_{AB}(y)$ als Definition von y_{char}^L zu keinen brauchbaren Ergebnissen führt. Bei konstanten y_{char} , beispielsweise $y_{\text{char}} = 32\sigma$, hingegen ist die Kurve nur für kleinere Systeme nicht aussagekräftig. Stattdessen sollen die y_{char}^L über L_y an einem Punkt definiert werden, bei welchen man im Schwanz von g_{AB} noch keine starken Statistik-Schwankungen beobachten kann. Dies ist mit $y_{\text{char}}^L = 0.25L_y$ in Abbildung 4.17 dargestellt. Eine genauere Untersuchung der Systemgrößen-Abhängigkeit von $g_{AB}(y)$ bedarf jedoch besserer Statistik.

4.4 Paarkorrelation bei Spurenbildung

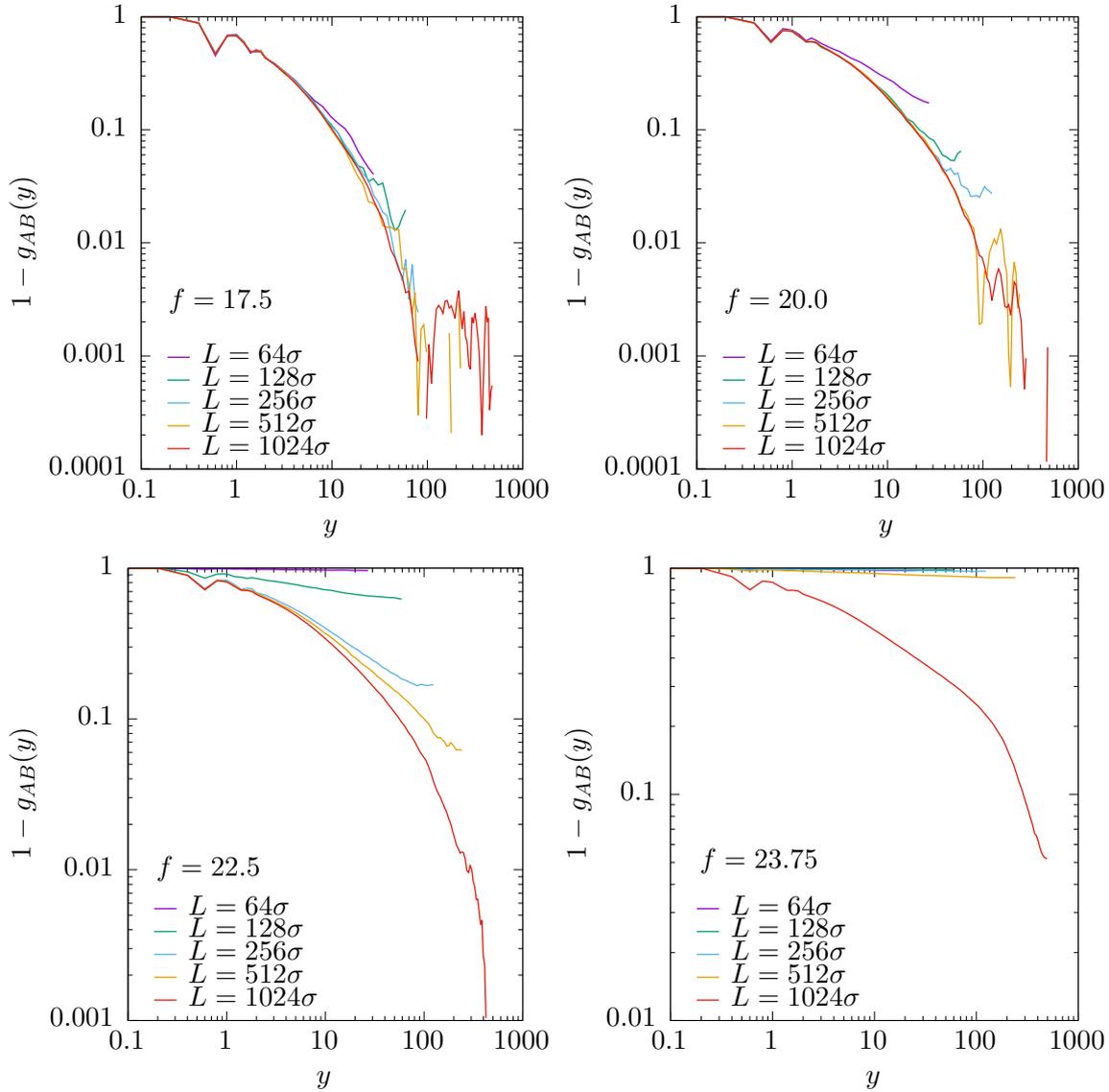


Abbildung 4.16: $1 - g_{AB}(y)$ für verschiedene L und verschiedene Kräfte zur Feststellung der Systemgrößenabhängigkeit.

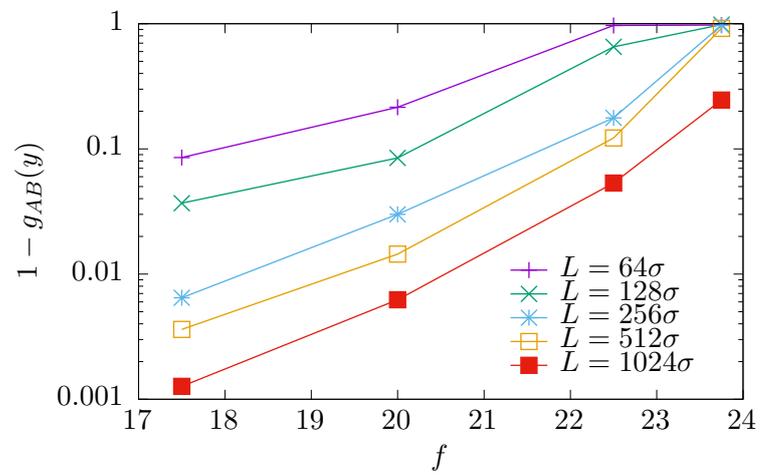


Abbildung 4.17: $1 - g_{AB}(y_{\text{char}}^L)$ für vier verschiedene f und fünf verschiedene Systemlängen L_y , wobei $y_{\text{char}}^L = 0.25L_y$ gilt.

5 Binäre Mischung entgegengesetzt getriebener Teilchen in Kanälen mit Verengungen

Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse werden in Artikel [40] veröffentlicht.

Das Strömungsverhalten von Teilchen durch einen Kanal mit Verengungen ist für viele Situationen, welche von Nano-Flüssigkeiten [41, 42, 43], über Medizin [44, 45], bis hin zur Steuerung von Menschenmassen [46] reichen, von großer Relevanz und außerdem im Bereich der Grundlagenforschung sehr interessant. Der primäre Fokus liegt hierbei auf dem Verstopfungsverhalten in der Nähe der Verengungen, weil diese den globalen Teilchenfluss sowohl stoppen als auch wieder anlaufen lassen können. Dies wurde bereits eingehend untersucht für den Fall, dass nur eine Teilchensorte durch einen Engpass getrieben wird. Im Nanobereich hat man festgestellt, dass die Durchlässigkeit von strukturierten Poren für Moleküle durch die Verengungen kontrolliert wird [47]. Kolloidale Teilchen [48, 49, 50], staubige Plasmen [51] und mikrometergroße Bakterien [52, 53], welche Kanäle mit mikroskopischen Strukturen durchqueren, stellen Situationen auf mikroskopischer Skala dar, in welchen Verklumpungen essentiell sind. Auf mesoskopischer Skala wurden Gefäß-Verklumpungen durch erkrankte rote Blutkörperchen [54] untersucht und in der makroskopischen Welt beobachtete man unter Einwirken der Gravitation Verklumpungen von Granulaten in Silos [55, 56], sowie das Fluchtverhalten von Fußgängern und Tieren durch enge Ausgänge [57, 58, 59].

Im Folgenden wird das Verstopfungsverhalten von einem Gemisch aus zwei Teilchenspezies betrachtet, welche in entgegengesetzte Richtung durch einen Kanal mit Verengungen getrieben werden. Ohne solche Verengungen wurden eine große Bandbreite an Effekten beobachtet, wie etwa die Bildung von Bändern oder die in Kapitel 4 untersuchte Spurenbildung [60, 61, 23, 62, 63, 64, 65]. Dennoch sind Untersuchungen von Systemen, welche Verengungen und gegeneinander getriebene binäre Mixturen kombinieren, selten. Dies ist überraschend, da in der Realität einige solcher Systeme existieren, in welchen

der dabei auftretende Teilchenfluss durch die Verengungen sehr wichtig sind. Als Beispiel aus dem Mikrokosmos dienen gegensätzlich geladene Ionen in einem elektrischen Feld, welche Teilchen in gegensätzliche Richtungen durch die Poren einer Membran treiben. Solche ionischen Gegenströme treten insbesondere in den in allen Zellmembranen vorhandenen Ionenkanälen auf und stellen somit eine Schlüsselkomponente vieler biologischer Prozesse dar [66]. Der korrekte Ablauf des Ionen-Transports ist kritisch für Muskel Kontraktionen, Funktion der T-Zellen, Regulation von Zell-Volumina und vielen anderen biochemischen Prozessen und kommt es zu einer Beeinflussung des Ionen-Transports kann dies desaströse Folgen für den Organismus haben [67]. In Gel Elektrophorese tritt ebenfalls ionischer Gegenstrom auf und im Makrokosmos kann man beispielsweise das Bewegungsverhalten von Fußgängern betrachten, welche ein Gebäude durch eine Tür gleichzeitig betreten und verlassen wollen.

Ziel dieses Kapitels ist es, das Fluss- und Verklumpungsverhalten von gegeneinander getriebenen binären Mischungen in Kanälen mit Verengungen innerhalb eines einfachen zweidimensionalen Modells zu untersuchen. Basierend auf den im vorherigen Kapitel verwendeten Modell getriebener passiver Teilchen werden im Folgenden zweidimensionale symmetrische Systeme betrachtet, deren Ausdehnungen orthogonal zur Richtung der anliegenden Kraft durch wellenförmige Wände beschränkt sind. Obwohl auch hier der Effekt der Spurenbildung bei entsprechend hohen Kräften beobachtet werden kann, liegt der Fokus auf dem Bewegungsverhalten der Teilchen infolge des Wandkontakts. Bei geeigneter Parameterwahl lässt sich eine Abhängigkeit der beobachteten Bewegung von der Breite der Engpässe feststellen, welche mit abnehmender Breite zunehmenden Einfluss auf das beobachtete Gesamtbild des Systems haben. Insbesondere geht das System von einer mehrheitlich synchronen Bewegung beider Teilchensorten in eine asynchrone Bewegung über, in welcher zufällig eine der beiden Spezies in einem betrachteten Zeitintervall in der Bewegung bevorzugt wird.

Um diesen Sprung im Bewegungsverhalten genauer zu untersuchen wird in Kap. 5.1 das Modell hinter den betrachteten Systemen erläutert und die mittlere Teilchengeschwindigkeit als Messparameter für die Ausprägung der asynchronen Bewegung eingeführt. In Kap. 5.2 werden die verschiedenen Bewegungszustände des Systems dargestellt und voneinander abgegrenzt und außerdem in Relation zur Packungsdichte der Teilchen gesetzt.

5.1 Systemmodell

Kanäle mit gewellten Wänden sind nur eine der vielen Möglichkeiten, wie man Verengungen in Kanälen realisieren kann. Durch die Beschränkung auf symmetrische Systeme und der aus der aktuellen Forschungslage resultierenden fehlenden Notwendigkeit für komplexe Systeme, werden die Wände des Systems mit einem weichen abstoßenden Sinus-Potential modelliert. Die konkrete Realisierung erfolgt wie in Kap. 3.1.1 beschrieben, wobei die Parameter für die Amplitude auf $A = 10\sigma$, für die Anzahl der Wellen $W = 2$ und für die Länge des Systems auf $L_y = 80\sigma$ gesetzt werden. Die Breite der Engpässe b wird im Weiteren zur Stimulierung der beobachteten Effekte variiert. Die zwei Spezies der verwendeten Teilchen sind entsprechend Kap. 2.2 modelliert, werden jedoch im Unterschied zu Kap. 4 zweidimensional realisiert. Um das Auftreten von Spurenbildung komplett zu vermeiden und dennoch deutliche Effekte an den Engstellen zu erreichen, eignen sich Werte für die dimensionslose externe Kraft von $f = \{2 \dots 15\}$ und daher wird im Folgenden $f = 10$ gesetzt.

Zur Untersuchung des Übergangs von synchroner zur asynchroner Bewegung der Teilchen eignet sich die mittlere Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle$, wobei $\langle \cdot \rangle$ für eine Mittlung über alle Teilchen N spricht. $\langle v \rangle$ wird typischerweise in Relation zur im Kap. 2.2 eingeführten Geschwindigkeit getriebener freier Teilchen v_0 angegeben, wobei v_0 die maximale Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen darstellt und nur im Fall von stark ausgeprägter Spurenbildung erreicht werden kann. Aus der Anzahl der Teilchen N und der verwendeten Systemparameter resultiert die Packungsdichte der Teilchen $\Phi = N\pi\sigma^2/(2L_xL_y)$. Typische Laufzeiten der Simulationen betragen bis zu $0 \leq t \leq 10^5\sigma/v_0$, wodurch ein unbremstes Teilchen das System etwa 1000 mal durchlaufen könnte.

5.2 Bewegungsverhalten in Kanälen mit Verengungen

Das Bewegungsverhalten der Teilchen an einer Verengung zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Engpass-Breite b . Ist b groß, können die Teilchen der zwei Spezies ohne Umstände in entgegengesetzte Richtungen durch die Verengung passieren (siehe Einschub in Abb. 5.1a, $b = 24\sigma$) und einen persistenten symmetrischen Fluss erschaffen, welcher eine verschwindende mittlere Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle$ aufweist. Andererseits, wenn b klein genug ist, fällt es den Teilchen schwerer die Verengung zu passieren und es entstehen Verklumpungen bei den Engpässen. In solchen Systemen, welche anfänglich paritäts- und zeitinvariant sind, kann ein spontaner Symmetriebruch beobachtet werden:

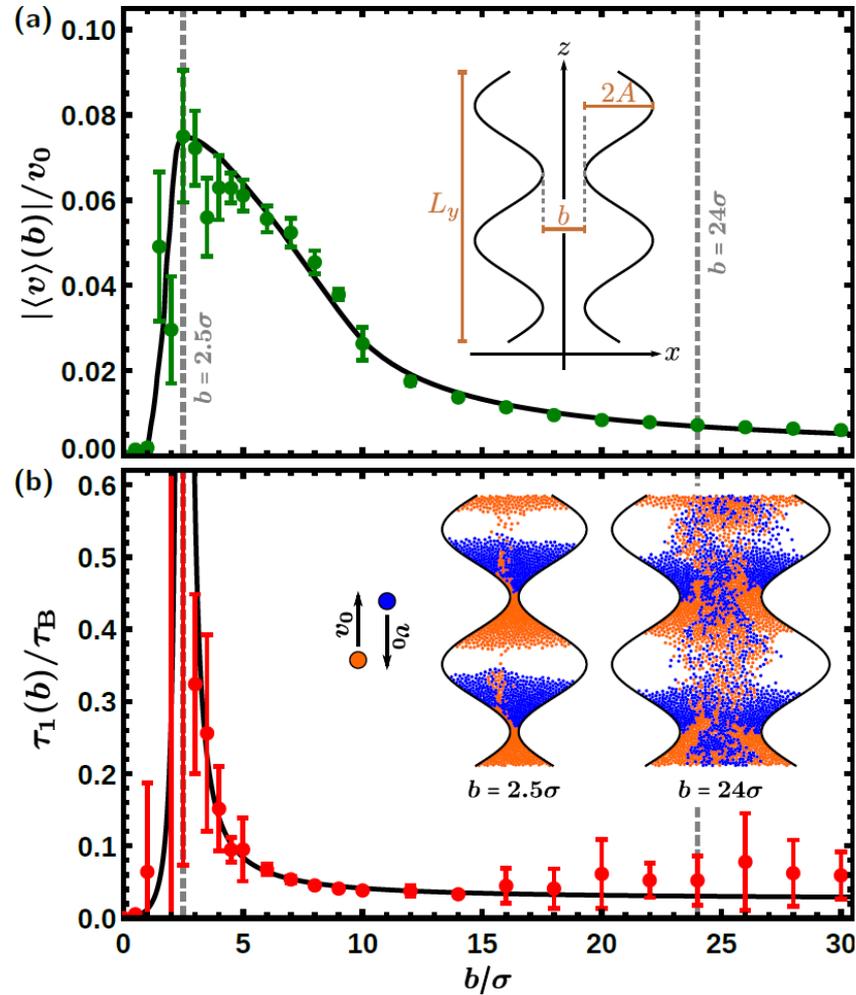


Abbildung 5.1: Abhängigkeit des (a) absoluten Wertes der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle(b)$, sobald sich ein quasi stabiler Fluss Zustand gebildet hat, und der (b) charakteristischen Wechselzeit $\tau(b)$ vom minimalen Wandabstand b bei $\Phi = 0.8$. Die Punkte mit Fehlerbalken entsprechen Simulationsergebnissen, wobei die schwarzen Kurven Näherungskurven sind. Einschübe: (a) Die Bewegungsrichtungen der beiden Teilchensorten sind dargestellt und die Verteilung der Teilchen für verschiedene b im quasi stabilen Flusszustand und (b) Größe und Form des Kanals sind gezeigt.

5.2 Bewegungsverhalten in Kanälen mit Verengungen

Die Teilchen einer Spezies durchqueren die Verengungen, wohingegen die Bewegung der anderen Teilchenspezies blockiert ist (siehe Einschub in Abb. 5.1a, $b = 2.5\sigma$). In diesem asymmetrischen Fluss ist $\langle v \rangle$ ungleich Null (siehe Abb. 5.2b). Wird b kleiner, steigt der Absolutwert der durchschnittlichen Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle(b)$, dessen Maximum bei $b \approx 2.5\sigma$ liegt (siehe Abb. 5.1a). Für nochmals kleinere b sinkt $|\langle v \rangle(b)|$ wieder, da sich immer weniger Teilchen in einem Zeitintervall durch die Verengungen bewegen. Schlussendlich wird es für ein Teilchen komplett unmöglich diese Verengungen zu passieren, sodass $\langle v \rangle$ für $0 \leq b \leq \sigma$ auf Null sinkt.

Im Zustand des asymmetrischen Flusses ist das Vorzeichen der mittleren Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle$ zufällig. Nach einer charakteristischen Wechselzeit τ_1 , ändert sich die Richtung des asymmetrischen Flusses und somit auch das Vorzeichen von $\langle v \rangle$ (siehe Abb. 5.2c, dies kann in einige Male in Folge geschehen) oder das System fährt mit einem anderen Bewegungszustand fort (siehe Abb. 5.2d-f). τ_1 hängt von b ab und kann in der Nähe des Maximums von $|\langle v \rangle(b)|$ extrem groß werden. Für sehr kleine b hingegen, wenn b nur knapp größer ist als σ , treten vermehrt Blockaden auf und τ_1 ist dementsprechend klein.

Nach einem lang anhaltenden asymmetrischen Fluss sind zwei verschiedene Flusszustände möglich: Ein oszillierender (siehe Abb. 5.2d,e) und ein komplett blockierter Zustand (siehe Abb. 5.2f). Beide Zustände haben gemeinsam, dass der Fluss an einer der Verengungen nahezu oder komplett blockiert ist, wodurch sich die Teilchen ausschließlich dort ansammeln. Im Unterschied zu dem Zustand mit einem über lange Zeit stabilen asymmetrischen Fluss, wo der kontinuierliche Teilchenstrom eine räumliche Formation in dichten Regionen verhindert, nimmt ein großer Teil der Teilchen im oszillierenden und komplett blockierten Zustand in dicht gepackten Regionen eine lokale näherungsweise hexagonale Anordnung an. Dies behindert oder verhindert den Fluss von Teilchen durch die Verengung.

Im oszillierenden Zustand ist das System annähernd blockiert und nur manchmal schaffen es einige Teilchen von einer der beiden Spezies die Verengung zu passieren. Dadurch wird das Kräftegleichgewicht zwischen den Teilchen beider Spezies an der Grenzfläche zerstört und nach einer charakteristischen Zeit τ_2 liegt erneut eine Blockade vor, wodurch den Teilchen der zuvor blockierten Spezies das Durchschreiten durch den Engpass erleichtert wird. Das führt zu einem schwachen oszillierenden Fluss durch die Verengung, sodass sich das Vorzeichen von $\langle v \rangle$ wiederholt ändert. Die Dauer τ_2 des temporären einseitig

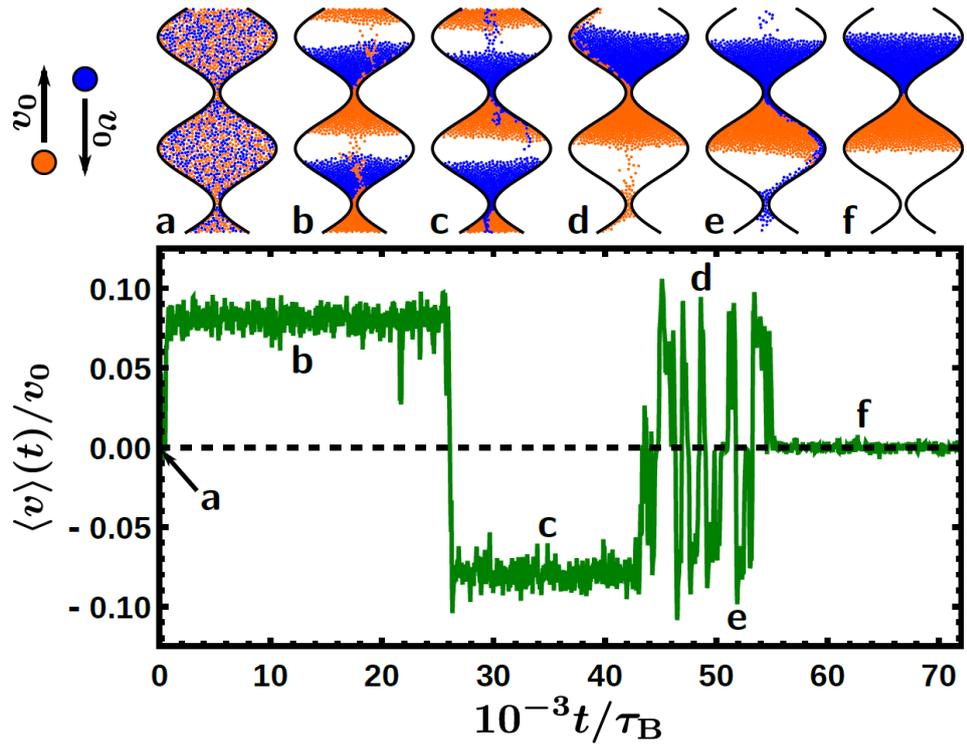


Abbildung 5.2: Zeitabhängige mittlere Teilchengeschwindigkeit $\langle v \rangle(t)$ und die dazugehörige Verteilung der Teilchen von Simulationen mit $b = 2\sigma$ und $\Phi = 0.8$. (a) Homogene zufällige Startverteilung, (b) netto Vorwärts-Fluss, (c) netto Rückwärts-Fluss, Oszillierender Zustand mit abwechselnd kurzzeitiger (d) vorwärts und (e) rückwärts gerichteten mittleren Bewegung und (f) komplett blockiertes System.

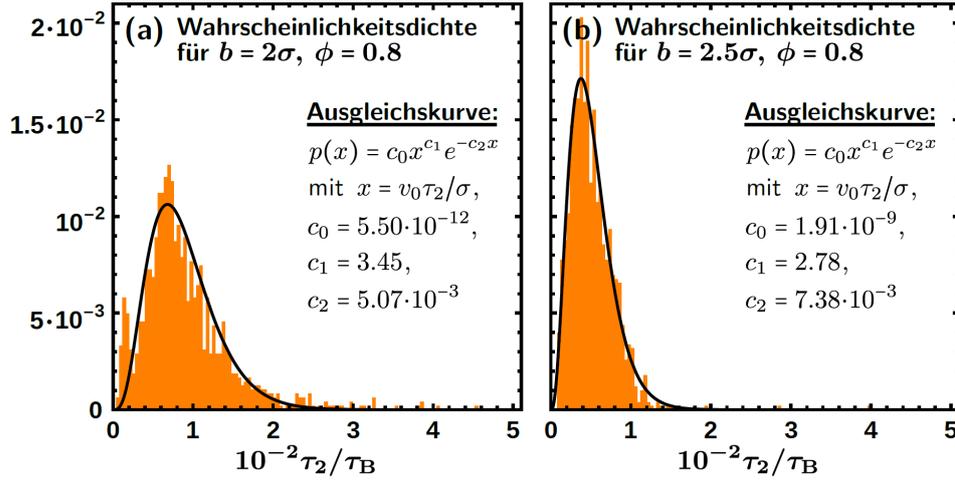


Abbildung 5.3: Histogramme und entsprechende Näherungen für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der einseitig gerichteten Flussdauern τ_2 im oszillierenden Zustand.

gerichteten Flusses ist zufällig mit einer Zufallsdichtefunktion $p(\tau_2)$, welche für kleine τ_2 ansteigt, ein Maximum bei $\tau_2 \approx 750\sigma/v_0$ für $b = 2\sigma$ und $\Phi = 0.8$ hat und exponentiell für steigende τ_2 abfällt (siehe Abb. 5.3). Entsprechend der Simulationen kann $p(\tau_2)$ über

$$p(v_0\tau_2/\sigma) = c_0(v_0\tau_2/\sigma)^{c_1} \exp(-c_2 v_0\tau_2/\sigma) \quad (5.1)$$

beschrieben werden mit den Fit-Parameter c_0 , c_1 und c_2 siehe Abbildung 5.3. Andererseits liegt im komplett blockierten Zustand kein Teilchenfluss vor und $\langle v \rangle$ ist gleich Null.

Beide Zustände können entweder direkt auf einen lang anhaltenden asymmetrischen Flusszustand folgen, sich wiederholt abwechseln oder für lange Zeiten stabil bleiben. Im Unterschied dazu ließ sich jedoch kein über längere Zeit stabiler asymmetrischer Fluss nach dem oszillierenden oder blockierenden Zustand feststellen. Das heißt, die Bildung eines lang-anhaltenden asymmetrischen Flusszustands ergab sich stets nur aus der homogenen Startverteilung der Teilchen heraus und das lässt sich wie folgt begründen: Wenn sich das System in einem oszillierenden oder komplett blockierten Zustand befindet, sind nahezu alle Teilchen in der Nähe von nur einer Verengung und aufgrund mangelndem Teilchenfluss gibt es keine Möglichkeit mehr, dass sich genügend Teilchen an dem anderen Engpass ansammeln. Letzteres ist jedoch notwendig für einen langanhaltenden asymmetrischen Fluss und deshalb ist dieser nicht mehr möglich, wenn ein einziges mal der blockierende oder der oszillierende Zustand erreicht wird.

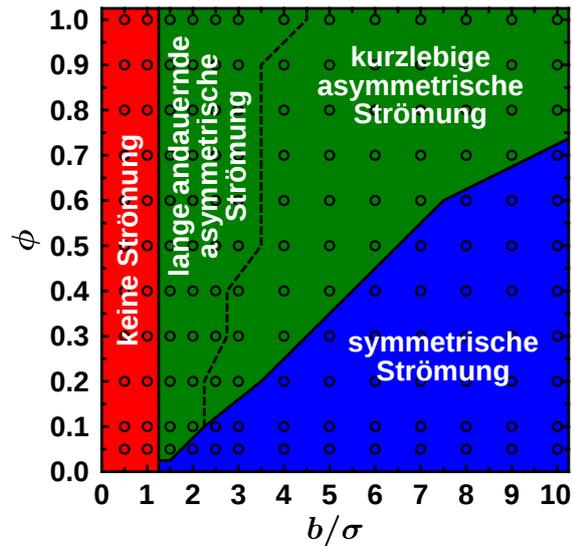


Abbildung 5.4: Flusszustandsdiagramm, welches anhand von Simulationsdaten das Auftreten der verschiedenen Fluss-Zustände zeigt.

Somit wurde gezeigt, dass sich über die Breite b eines Engpasses das zu erwartende Flussverhalten einstellen lässt: Von einer homogenen Initialverteilung ausgehend, tritt für große b ein persistenter symmetrischer Teilchenfluss auf, für ausreichend kleine b jedoch ein asymmetrischer Flusszustand, welcher in einen oszillierenden oder komplett blockierenden Zustand übergehen kann, und bei sehr kleinen Verengungen mit $0 \leq b \leq \sigma$ können keine Teilchen mehr durch die Engpässe passieren. Hierbei hängt der kritische Wert für b , welcher die Zustände von symmetrischen und asymmetrischen Flüssen voneinander abtrennt, von der mittleren Packungsdichte Φ der Teilchen ab. Für kleine Φ ist dieser Wert nahe σ und er steigt mit steigendem Φ an. In Abbildung 5.4 ist das aus Simulationsdaten erzeugte Flusszustandsdiagramm dargestellt.

6 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden mit Hilfe von Simulationen gegeneinander getriebene weich wechselwirkende Partikel in Systemen mit unterschiedlichen Randbedingungen untersucht. Ohne das Vorhandensein von Wänden bildete sich bei ausreichend starken Kräften der Effekt der Spurenbildung aus, während in Kanälen mit Verengungen verschiedene Flussverhalten der Teilchen festgestellt werden konnten.

Die Realisierung der Randbedingungen für ein System ohne Wände erfolgte wahlweise mit Hilfe von periodischen oder mit ZNP-Randbedingungen, bei welchen die aus dem System austretenden Teilchen an zufälligen Positionen neu an die entgegengesetzte Systemgrenze gesetzt werden. Um den Übergang der Spurenbildung von einem System mit kurzen Fäden hin zu einem System mit durchgehenden Spuren zu untersuchen, wurde eine mittlere Spurenlänge ξ betrachtet. Diese zeigte im Fall periodischer Randbedingungen, dass sich geradlinige nicht-durchgehende Spuren unabhängig von der Systemgröße mit einer Länge ausbilden, welche exponentiell von der externen Kraft f abhängt. Systemumspannende Spuren bilden sich hingegen für Kräfte aus, welche oberhalb einer kritischen Schwelle f_c^L liegen, wobei f_c^L wiederum logarithmisch von der Systemlänge L_y abhängt. Letzteres lässt darauf schließen, dass für die verwendeten Modell-Parameter, insbesondere $\kappa\sigma = 6$ und $\rho = \sigma^{-3}$, im thermodynamischen Limes kein Übergang zu systemumspannender Spurenbildung stattfinden würde. Außerdem wurde für hohe Kräfte kein Wiedereintritt in ein System ohne Spurenbildung festgestellt. Befindet sich jedoch ein derartiges Modellsystem in einer stark ausgeprägten Spurenbildung, dann vollzieht das System eine vollständige AB-Separation, dessen Ausprägungs-Geschwindigkeit mit steigender Kraft f sinkt.

Unter ZNP-Randbedingungen zeigte sich für die Ausbildung durchgehender Spuren kein Sprung in ξ . Stattdessen wies die durchschnittliche Spurenlänge ein kontinuierliches Wachstum mit f auf, welches für ein f_{\max}^L in einem System mit systemumspannenden geradlinigen Spuren gipfelte, woraufhin ξ mit steigendem $f > f_{\max}^L$ wieder abnahm und somit ein Reentrant in ein System ohne Spurenbildung vollzogen wird. Auch im

6 Zusammenfassung

Fall von ZNP-Randbedingungen zeigte sich eine logarithmische Abhängigkeit von der Systemlänge L_y , insbesondere für f_{\max}^L , sodass abermals ein vollständig mit geraden Spuren durchzogenes System sowie ein Reentrant für hohe Kräfte unwahrscheinlich sind für $L_y \rightarrow \infty$. Ein weiterer Versuch, den Übergang der Spurenbildung zu quantifizieren, erfolgte mit einer Betrachtung der Paarkorrelation zwischen Gegnerteilchen in Form von $g_{AB}(y)$. Eine Analyse dessen Anstiegs auf 1, durch eine logarithmische Betrachtung von $1 - g_{AB}(y)$, erlaubte jedoch keine gängige Methode zur Abschätzung einer Korrelationslänge der Spuren. Stattdessen zeigte sich abermals eine deutliche Abhängigkeit von der Systemgröße.

Im Unterschied zur Spurenbildung wurde das Fluss- und Verklumpungsverhalten von gegeneinander getriebenen Teilchenmischungen in verengten Kanälen bei deutlich schwächeren Kräften untersucht. Es wurde gezeigt, dass aufgrund eines spontanen Symmetriebruchs, selbst in anfänglich komplett symmetrischen Systemen, partielle Blockaden auftreten können, bei welchen die Teilchen einer Spezies fließen und die Teilchen der anderen Spezies blockiert sind. Außerdem konnten selbstorganisierte Oszillationen im Blockieren und Fließen der zwei Teilchenspezies beobachtet werden. Dabei wurde gezeigt, dass der gewünschte Flusszustand des Systems durch passende Wahl der Teilchen-Packungsdichte und der Breite der Verengungen eingestellt werden kann.

Die Ergebnisse der Simulationen zur Spurenbildung könnten mit besserer Statistik konkretisiert werden. Alternativ wäre ein Spurform-unabhängiger Ordnungsparameter besser geeignet zur Beschreibung des Übergangs. Eine Realisierung der beiden Modellsysteme könnte in Zukunft experimentell mit einer Mischung aus gegensätzlich geladenen kolloidalen Teilchen in einem elektrostatischen Feld oder über stabilisierte Kolloide unter Einwirkung der Gravitation umgesetzt werden, wenn in letzterem Fall die Massendichten der Teilchenspezies kleiner bzw. größer im Vergleich zur der des Lösungsmittels sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Pusey, P. N. & van Megen, W. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature* **320**, 340 (1986)
- [2] de Gennes, P. G. & Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1995)
- [3] Rosenbluth, M. N. & Rosenbluth, A. W. Further results on monte carlo equations of state. *The Journal of Chemical Physics* **22**, 881–884 (1954)
- [4] Wood, W. W. & Jacobson, J. D. Preliminary results from a recalculation of the monte carlo equation of state of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics* **27**, 1207–1208 (1957)
- [5] Alder, B. J. & Wainwright, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics* **27**, 1208 (1957)
- [6] Ermak, D. L. & McCammon, J. A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics* **69** (1978)
- [7] Hansen, J.-P. & McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, 2006)
- [8] Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik* **322**, 549–560 (1905)
- [9] von Smoluchowski, M. Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen. *Annalen der Physik* **326**, 756–780 (1906)
- [10] Lemons, D. S. & Gythiel, A. Paul Langevin’s 1908 paper ”on the theory of Brownian motion“ [”Sur la théorie du mouvement brownien,“ CR Acad. Sci.(Paris) 146, 530–533 (1908)]. *American Journal of Physics* **65**, 1079–1081 (1997)
- [11] Perrin, J. Mouvement brownien et réalité moléculaire. *Annales de Chimie et de Physique* **18**, 5–104 (1909)

- [12] Pearson, K. The random walk. *Nature* **72**, 294 (1905)
- [13] Doi, M. *Introduction to Polymer Physics* (Oxford University Press, 1996)
- [14] Russel, W. B., Saville, D. A. & Schowalter, W. R. *Colloidal dispersions* (Cambridge University Press, 1989)
- [15] Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1989)
- [16] Nvidia. Compute unified device architecture programming guide (2012)
- [17] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. *Numerical recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992)
- [18] Baus, M., Rull, L. F. & Ryckaert, J. P. *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, vol. 460 (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995)
- [19] Löwen, H. Melting, freezing and colloidal suspensions. *Physics Reports* **237**, 249–324 (1994)
- [20] Lekkerkerker, H. N. W. Strong, weak and metastable liquids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **244**, 227–237 (1997)
- [21] Poon, W. C. K. Phase separation, aggregation and gelation in colloid-polymer mixtures and related systems. *Current opinion in colloid & interface science* **3**, 593–599 (1998)
- [22] Löwen, H. Colloidal soft matter under external control. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, R415 (2001)
- [23] Dzubiella, J., Hoffmann, G. P. & Löwen, H. Lane formation in colloidal mixtures driven by an external field. *Physical Review E* **65**, 021402 (2002)
- [24] Netz, R. R. Conduction and diffusion in two-dimensional electrolytes. *Europhysics Letters* **63**, 616 (2003)
- [25] Chakrabarti, J., Dzubiella, J. & Löwen, H. Dynamical instability in driven colloids. *Europhysics Letters* **61**, 415 (2003)
- [26] Löwen, H. & Dzubiella, J. Nonequilibrium pattern formation in strongly interacting driven colloids. *Faraday discussions* **123**, 99–105 (2003)

- [27] Delhomelle, J. Should “lane formation“ occur systematically in driven liquids and colloids? *Physical Review E* **71**, 016705 (2005)
- [28] Sütterlin, K. R. *et al.* Dynamics of lane formation in driven binary complex plasmas. *Physical Review Letters* **102**, 085003 (2009)
- [29] Leunissen, M. E., Christova, C. G., Hynninen, A. P., Royall, C. P., Campbell, A. I., Imhof, A. & Dijkstra, M. R. vanroij, a. van blaaderen. *Nature* **437**, 11 (2005)
- [30] Wysocki, A. & Löwen, H. Effects of hydrodynamic interactions in binary colloidal mixtures driven oppositely by oscillatory external fields. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 284117 (2011)
- [31] Ehrhardt, G. C. M. A., Stephenson, A. & Reis, P. M. Segregation mechanisms in a numerical model of a binary granular mixture. *Physical Review E* **71**, 041301 (2005)
- [32] Ciamarra, M. P., Coniglio, A. & Nicodemi, M. Shear instabilities in granular mixtures. *Physical Review Letters* **94**, 188001 (2005)
- [33] Jiang, R., Helbing, D., Shukla, P. K. & Wu, Q.-S. Inefficient emergent oscillations in intersecting driven many-particle flows. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **368**, 567–574 (2006)
- [34] Kölbl, R. & Helbing, D. Energy laws in human travel behaviour. *New Journal of Physics* **5**, 48 (2003)
- [35] Chowdhury, D., Nishinari, K. & Schadschneider, A. Self-organized patterns and traffic flow in colonies of organisms: from bacteria and social insects to vertebrates. *Phase Transitions* **77**, 601–624 (2004)
- [36] Wensink, H. H., Dunkel, J., Heidenreich, S., Drescher, K., Goldstein, R. E., Löwen, H. & Yeomans, J. M. Meso-scale turbulence in living fluids. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 14308–14313 (2012)
- [37] Glanz, T. & Löwen, H. The nature of the laning transition in two dimensions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 464114 (2012)
- [38] Glanz, T. *Computer-Simulationen von Spurenbildungen in getriebenen Kolloidsystemen*. Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2012)

- [39] Chakrabarti, J., Dzubiella, J. & Löwen, H. Reentrance effect in the lane formation of driven colloids. *Physical Review E* **70**, 012401 (2004)
- [40] Glanz, T., Wittkowski, R. & Löwen, H. Symmetry-breaking in clogging for oppositely driven binary mixtures. *In submission* (2015)
- [41] Eijkel, J. C. T. & van den Berg, A. Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? *Microfluidics and Nanofluidics* **1**, 249–267 (2005)
- [42] Schoch, R. B., Han, J. & Renaud, P. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics* **80**, 839–883 (2008)
- [43] Bocquet, L. & Charlaix, E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews* **39**, 1073–1095 (2010)
- [44] Fallah, M. A., Myles, V. M., Krüger, T., Sritharan, K., Wixforth, A., Varnik, F., Schneider, S. W. & Schneider, M. F. Acoustic driven flow and lattice Boltzmann simulations to study cell adhesion in biofunctionalized μ -fluidic channels with complex geometry. *Biomicrofluidics* **4**, 024106 (2010)
- [45] Bernabeu, M. O., Nash, R. W., Groen, D., Carver, H. B., Hetherington, J., Krüger, T. & Coveney, P. V. Impact of blood rheology on wall shear stress in a model of the middle cerebral artery. *Interface Focus* **3**, 0120094 (2013)
- [46] Peacock, R. D., Kuligowski, E. D. & Averill, J. D. *Pedestrian and Evacuation Dynamics* (Springer-Verlag, Berlin, 2011), 1. edn.
- [47] Dzubiella, J. & Hansen, J.-P. Electric-field-controlled water and ion permeation of a hydrophobic nanopore. *Journal of Chemical Physics* **122**, 234706 (2005)
- [48] Wyss, H. M., Blair, D. L., Morris, J. F., Stone, H. A. & Weitz, D. A. Mechanism for clogging of microchannels. *Physical Review E* **74**, 061402 (2006)
- [49] Genovese, D. & Sprakel, J. Crystallization and intermittent dynamics in constricted microfluidic flows of dense suspensions. *Soft Matter* **7**, 3889–3896 (2011)
- [50] Kreuter, C., Siems, U., Nielaba, P., Leiderer, P. & Erbe, A. Transport phenomena and dynamics of externally and self-propelled colloids in confined geometry. *European Physical Journal Special Topics* **222**, 2923–2939 (2013)
- [51] Ivlev, A. V., Löwen, H., Morfill, G. E. & Royall, C. P. *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids*, vol. 5

- of *Series in Soft Condensed Matter* (World Scientific Publishing, Singapore, 2012), 1. edn.
- [52] Hulme, S. E., DiLuzio, W. R., Shevkoplyas, S. S., Turner, L., Mayer, M., Berg, H. C. & Whitesides, G. M. Using ratchets and sorters to fractionate motile cells of *Escherichia coli* by length. *Lab on a Chip* **8**, 1888–1895 (2008)
- [53] Altshuler, E., Miño, G., Pérez-Penichet, C., del Río, L., Lindner, A., Rousselet, A. & Clément, E. Flow-controlled densification and anomalous dispersion of *E. coli* through a constriction. *Soft Matter* **9**, 1864–1870 (2013)
- [54] Patnaik, J. K., Das, B. S., Mishra, S. K., Mohanty, S., Satpathy, S. K. & Mohanty, D. Vascular clogging, mononuclear cell margination, and enhanced vascular permeability in the pathogenesis of human cerebral malaria. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene* **51**, 642–647 (1994)
- [55] Zuriguel, I., Janda, A., Garcimartín, A., Lozano, C., Arévalo, R. & Maza, D. Silo clogging reduction by the presence of an obstacle. *Physical Review Letters* **107**, 278001 (2011)
- [56] Thomas, C. C. & Durian, D. J. Fraction of clogging configurations sampled by granular hopper flow. *Physical Review Letters* **114**, 178001 (2015)
- [57] Helbing, D., Farkas, I. & Vicsek, T. Simulating dynamical features of escape panic. *Nature* **407**, 487–490 (2000)
- [58] Kirchner, A., Nishinari, K. & Schadschneider, A. Friction effects and clogging in a cellular automaton model for pedestrian dynamics. *Physical Review E* **67**, 056122 (2003)
- [59] Garcimartín, A., Pastor, J. M., Ferrer, L. M., Ramos, J. J., Martín-Gómez, C. & Zuriguel, I. Flow and clogging of a sheep herd passing through a bottleneck. *Physical Review E* **91**, 022808 (2015)
- [60] Muramatsu, M., Irie, T. & Nagatani, T. Jamming transition in pedestrian counter flow. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **267**, 487–498 (1999)
- [61] Helbing, D., Farkas, I. J. & Vicsek, T. Freezing by heating in a driven mesoscopic system. *Physical Review Letters* **84**, 1240–1243 (2000)
- [62] Sütterlin, K. R. *et al.* Dynamics of lane formation in driven binary complex plasmas. *Physical Review Letters* **102**, 085003 (2009)

Literaturverzeichnis

- [63] Vissers, T., van Blaaderen, A. & Imhof, A. Band formation in mixtures of oppositely charged colloids driven by an ac electric field. *Physical Review Letters* **106**, 228303 (2011)
- [64] Vissers, T., Wysocki, A., Rex, M., Löwen, H., Royall, C. P., Imhof, A. & van Blaaderen, A. Lane formation in driven mixtures of oppositely charged colloids. *Soft Matter* **7**, 2352–2356 (2011)
- [65] Nowak, S. & Schadschneider, A. Quantitative analysis of pedestrian counterflow in a cellular automaton model. *Physical Review E* **85**, 066128 (2012)
- [66] Hille, B. *Ion Channels of Excitable Membranes* (Sinauer Associates Inc., Sunderland, 2001), 3. edn.
- [67] Ashcroft, F. M. *Ion Channels and Disease* (Academic Press, San Diego, 1999), 1. edn.