Molekulardynamische Studien der Teilchendiffusion in dichten binären Mischungen harter Scheiben

Florian Kolbe
Universität Konstanz – Fakultät für Physik
Arbeitsgruppe Prof. Dr. J. Jäckle

21. Dezember 1998

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Wie findet Diffusion in einem Glas statt? Gläser sind unterkühlte Flüssigkeiten, die sich durch eine extreme Verlangsamung der Transportprozesse auszeichnen. Dennoch ist im Gegensatz zum Kristall noch eine Diffusion der Atome möglich. Allerdings ist die Dichte so hoch, daß es keine unmittelbaren Freiräume gibt, in welche die Teilchen hineindiffundieren können. Dies kann man an einem Experiment sehr anschaulich machen: Man nehme einen Billiardtisch (am besten einen Caramboulage-Tisch ohne Löcher) und etwa 500 Billiardkugeln[1], welche man an zufälligen Positionen auf dem Tisch verteilt. Dann sucht man sich eine Kugel raus, die in der Nähe einer der Ecken liegt und versucht, diese auf dem Tisch in die gegenüberliegende Ecke zu schieben... Man wird schnell feststellen, daß es notwendig ist, eine große Zahl von anderen Kugeln beiseite zu schieben, um genug Freiraum für die 'Diffusion' dieser einen Kugel zu schaffen. Es würde interessieren, wie diese Ausweichbewegungen am besten auszuführen sind. Ein verwandtes Experiment ist das *Schiebepuzzle* von 4 auf 4 Quadraten, die man in die richtige Position bringen muß, indem man den Freiraum des fehlenden Quadrats ausnutzt. Allerdings entspricht der Prozess in diesem *Gittergas-Modell* trivialerweise der ungehinderten Diffusion eines Lochs.

Frühere Arbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jäckle haben sich mit aufwendigeren Gittergas-Modellen befaßt, bei denen die Diffusion durch kinetische Zwangsbedingungen erschwert ist [23, 4, 18, 14]. Hier können die Ausweichbewegungen als *kooperative Prozesse* bezeichnet werden. Es soll hier die Frage untersucht werden, inwieweit bei einem kontinuierlichen Modell, welches dem Experiment auf dem Billiardtisch entspricht, auch von Kooperativität in einem solchen Sinne gesprochen werden kann.

Simulationen haben gegenüber dem Experiment den immensen Vorteil, daß zu jeder Zeit *alle* mikroskopischen Daten erfaßbar sind, wodurch eine Fülle von Untersuchungsmöglichkeiten erschlossen werden kann. Mit Hilfe der *Molekulardynamik* werden Methoden erarbeitet, um Diffusionsprozesse in Systemen von harten Scheiben zu *quantifizieren* und zu *charakterisieren*. Insbesondere wird die *Gestalt* und die *Geschwindigkeit* der Diffusion in den Kapiteln 2 und 3 untersucht, sowie die Prozesse der *Sprungdiffusion* in Kapitel 4. Auf diese Weise wollen wir der Antwort auf die Frage: "Wie findet Diffusion in einem Glas statt?" etwas näher kommen.

[1] Je nach Größe des Tisches, die Flächendeckung sollte etwa 75% betragen.

1.2 Das Modell

Es werden zweidimensionale Systeme von harten Scheiben[2] untersucht, welche sich in der ungeordneten Glasphase befinden. Um eine Kristallisation zu verhindern, werden zwei verschiedene Scheibenradien r_a und r_b verwendet.[3] Abstände werden auch in Einheiten des kleinen Druchmessers σ_a angegeben, oder in Einheiten des 'gemittelten' Durchmessers $\sigma_{ab} = (\sigma_a + \sigma_b)/2$. Das Verhältnis des kleineren Radius zum größeren wird mit α bezeichnet:

$$\text{Radienverhältnis}: \quad \alpha := \frac{r_a}{r_b} = 0..1$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Radienverhältnisse sind $\alpha = 0.77$ für eine ungeordnete Phase, und $\alpha = 0.84$ für eine kristalline, aber bewegliche Phase. Eine Phasenseparation (Entmischung) findet nicht statt [3]. Die *binäre Mischung* der kleinen und großen Teilchen ist immer 1:1. Die Gesamtzahl der Teilchen wird mit $N = N_a + N_b$ angegeben. Beide Teilchenarten haben die gleiche Masse, wobei die *Gleichheit* der Masse lediglich bei der Behandlung der Stöße eine Rolle spielt. Ansonsten geht die Masse nirgendwo ein. Die Dichte c – hier auch Konzentration genannt – ist auf die maximale Packungsdichte (hcp-Gitter) normiert, wobei φ den Flächenanteil bezeichnet:

$$\text{Konzentration}: \quad c := \frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \quad \varphi_{\max} = \frac{\pi}{\sqrt{12}}$$

Die Geschwindigkeiten der Teilchen haben eine Gaußverteilung, und die mittlere quadratische Geschwindigkeit hat in Einheiten des kleineren Radius den Wert 1. Dadurch ist auch die Skalierung der Zeit t gegeben: eine Zeiteinheit entspricht der Zeit, die ein freies Teilchen im Mittel braucht, um die Strecke r_a zurückzulegen. Mit den Parametern N, c und α ist das System vollständig definiert. Eine andere mittlere Geschwindigkeit liefert lediglich eine andere Skalierung der Zeit. Der Gesamtimpuls des Systems ist auf 0 festgesetzt.[4]

Die Randbedingungen wurden periodisch gewählt, d.h. ein Teilchen i, welches den Kasten auf der einen Seite verläßt, tritt auf der anderen Seite wieder ein.

$$\vec{r_i}(t + \Delta t) = (\vec{r_i}(t) + \Delta\vec{r}(t, \Delta t)) \bmod L \quad L: \text{Kastenlänge}$$

In den meisten Untersuchungen wurde das Seitenverhältnis des Kastens so gewählt, daß sich in der kristallinen Phase ein perfekter Kristall ausbilden kann. Dieses Verhältnis der Kastenlängen entspricht der Höhe des gleichseitigen Dreiecks zu dessen Breite, also $\sqrt{3}/2$ (ein Beispiel einer solchen kristallinen Anordnung ist in Abbildung 4.1, S. 47 zu sehen). In diesem Falle werden die Kantenlängen mit L_x und L_y bezeichnet.

[2]Für einen Überblick über die Theorie der Flüßigkeiten, s. [11].

[3]In manchen Abbildungen bezeichnen auch die Indizes 1 und 2 die Teilchenart.

[4]Ein Gesamtimpuls $\neq 0$ würde lediglich einer Translation des Gesamtsystems entsprechen.

1.3 Die Simulation

Da es sich bei diesem Modell um ein System von 'harten Scheiben' handelt, kann man die Physik durch 'exakte' Integration der Bewegungen behandeln. Alle Teilchen befinden sich im freien Flug, bis irgendwo im System ein Stoß stattfindet. Der Zeitpunkt des nächsten Stoßes ist – im Rahmen der Genauigkeit des Computers – genau bestimmbar. Der Stoß wird ausgeführt, wobei sich die Geschwindigkeiten der beiden stoßenden Teilchen nach den Gesetzen des elastischen Stoßes ändern. Danach erfolgt wieder 'freier Flug' bis zum nächsten Stoß im System.

Zur Visualisierung einer einzelnen Konfiguration wird der Kasten dargestellt, wobei an den Rändern die nächsten 10% des periodischen Kastens wiederholt werden. Die Teilchen sind durch offene Kreise dargestellt. Ein Beispiel einer solchen Darstellung wird in Abbildung 1.1 für $N = 64$, $c = 0.85$ und $\alpha = 0.77$ gezeigt.

Vor der eigentlichen Simulation muß eine Probe 'generiert' werden. Die Scheiben werden auf zufälligen Positionen verteilt, wobei es zu Überlappungen kommt. Dann werden die Teilchen mittels einer Monte-Carlo-Simulation so lange verschoben, bis der Überlapp beseitigt ist. Danach muß eine Probe noch *thermalisiert* werden, da die Positionen nach dem Entfernen des Überlapps noch nicht dem Gleichgewicht entsprechen (vgl. Abbildung 1.2). Die Proben erfahren also noch eine *Thermalisierung* bevor sie tatsächlich untersucht werden. Hierzu wird die Konfiguration über einen Zeitraum simuliert, der von der Größenordnung so gewählt ist, daß die Teilchen im Mittel mehrere mittlere Abstände zurücklegen. Bei allen Proben betrug die Thermalisierungsdauer $t = 10000$.

Die 'exakte' Behandlung, die aufgrund des *Hard-Core*-Potentials möglich ist, hat gegenüber *Finite-Step*-Simulationen mit kontinuierlichen Potentialen (meist abstoßendes r^{-12}-Potential oder Lennard-Jones-Potential mit Cutoff) den Vorteil, daß die Integration der Bewegungsgleichung bis auf Rundungsfehler exakt ist. Bei Modellen mit kontinuierlichen Potentialen gibt es einen 'unphysikalischen' Zeitschritt, nach dem die Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten aktualisiert werden. Insbesondere bereitet es Schwierigkeiten, die Energieerhaltung im System sicherzustellen. Der Nachteil der Behandlung echter Stöße ist, daß die Ermittlung des nächsten stoßenden Paares einen gewissen Rechenaufwand erfordert.[5]

[5]Für eine Übersicht der Simulationsmethoden, siehe z.B. [24].

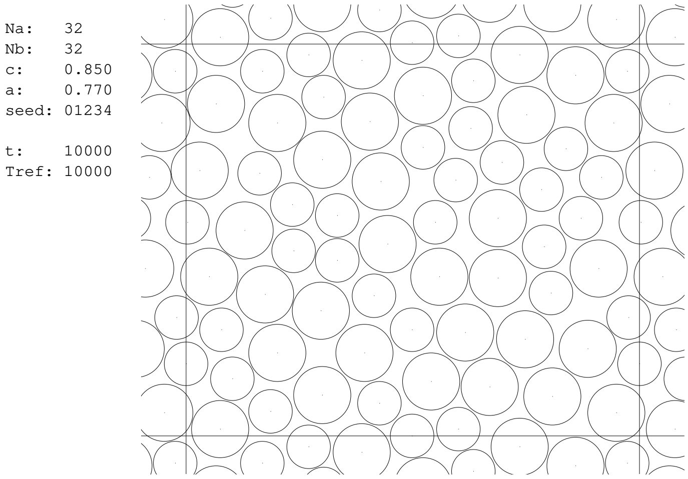


Abbildung 1.1: Visualisierung einer thermalisierten Konfiguration mit $N = 64$, $c = 0.85$ und $\alpha = 0.77$. Die schwarzen Linien begrenzen das System. Außerhalb der Box ist die periodische Fortsetzung dargestellt.

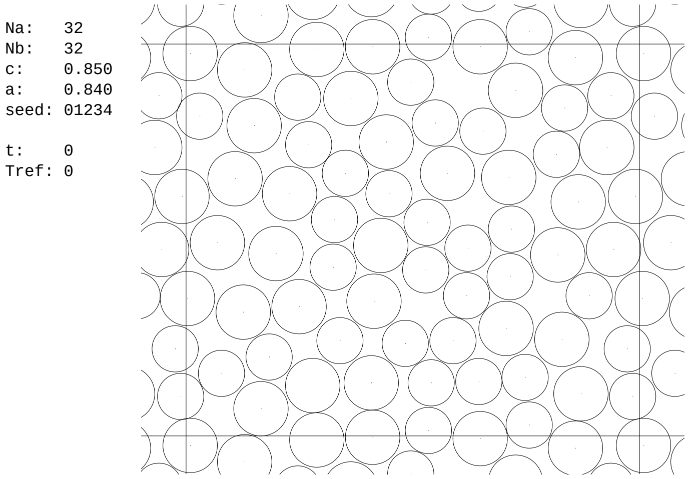


Abbildung 1.2: Eine Beispielkonfiguration nach der Monte-Carlo-Simulation ($t = 0$). Infolge des Algorithmus, welcher den Überlapp der Teilchen beseitigt, gibt es noch zuviele geordnete Cluster und zu viele größere Hohlräume, als für Gleichgewichtskonfigurationen typisch sind (vgl. Abb. 1.1).

Kapitel 2

Dynamische Heterogenität

2.1 Einführung

Es soll hier die Selbstdiffusion in der ungeordneten Phase untersucht werden. Hierzu wird ein Radienverhältnis $\alpha = 0.77$ gewählt, so daß bei den untersuchten Dichten keine Kristallisation, aber auch keine Entmischung der Teilchenarten auftritt (s.a. Kristallinität $g_6(\alpha)$ in Abschnitt 4.1.2, S. 49). Analysiert wurden relativ große Systeme mit 2048 kleinen und 2048 großen Teilchen bei $c = 0.85$ und $c = 0.86$. Es wurden rechteckige Randbedingungen verwendet, obwohl diese hier keinen qualitativen Einfluß haben sollten.

Nicht die *Geschwindigkeit* der Diffusion soll hier interessieren (s. dazu Kapitel 3), sondern ihre *Organisation*. Wenn für die Selbstdiffusion die Diffusionsgleichung gilt, hat die Verteilung der Teilchenverschiebungen eine Gaußform. Aufgrund der starken gegenseitigen Behinderung der Teilchen bei hoher Dichte ist allerdings eine Abweichung von dieser Verteilung zu erwarten.

Neben der quantitativen Verteilung der Verschiebung ist auch die *räumliche Verteilung* – also das Feld der Verschiebungsvektoren – von Interesse. Wir werden uns hier auf die visuelle Wiedergabe der Verschiebungsfelder stützen und auch einige Mittel erarbeiten, um räumliche und zeitliche Korrelationen der Verschiebungen zu quantifizieren. Zur Einstimmung ist in Abbildung 2.1 das Verschiebungsmuster einer Beispielkonfiguration gezeigt.

2.2 Statische Eigenschaften

2.2.1 Paarverteilung

Bevor wir zur Dynamik kommen, soll das System noch anhand seiner statischen Eigenschaften charakterisiert werden. Um einen Eindruck von der Nahordnung zu bekommen, wird die Paarkorrelationsfunktion (oder auch Paarverteilung) betrachtet (s. Abbildung 2.2). Anschaulich bedeutet sie: 'Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Abstand r zu finden, wenn sich am Ursprung bereits eines befindet'. Dabei ist die Funktion normiert auf $g(r \to \infty) = 1$. Zum Vergleich soll die Paarverteilung eines monodispersen kristallinen Systems bei gleicher Flächenkonzentration in Abbildung 2.3 gezeigt werden, welches die Unterschiede der Nahordnung verdeutlicht.

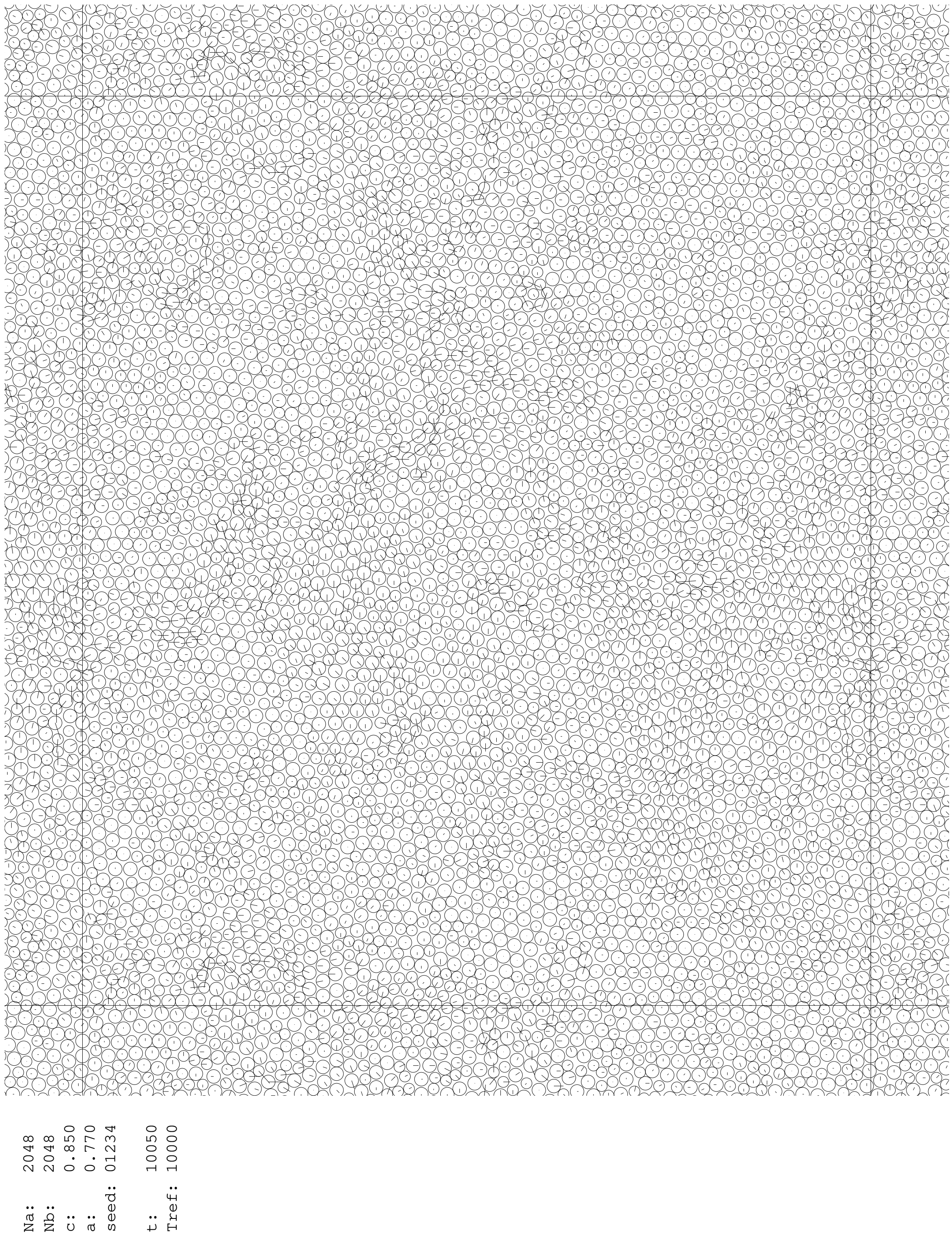


Abbildung 2.1: Beispielkonfiguration à 4096 Teilchen bei $c = 0.85$ mit Translationsmuster nach 50 Zeiteinheiten (ca. 670 Stösse pro Teilchen). Die Vektoren, welche die Verschiebung der einzelnen Teilchen anzeigen, sind räumlich korreliert (ähneln einem Weizenfeld im Wind). Siehe auch Abbildung 2.8 für ein Beispiel bei $c = 0.86$.

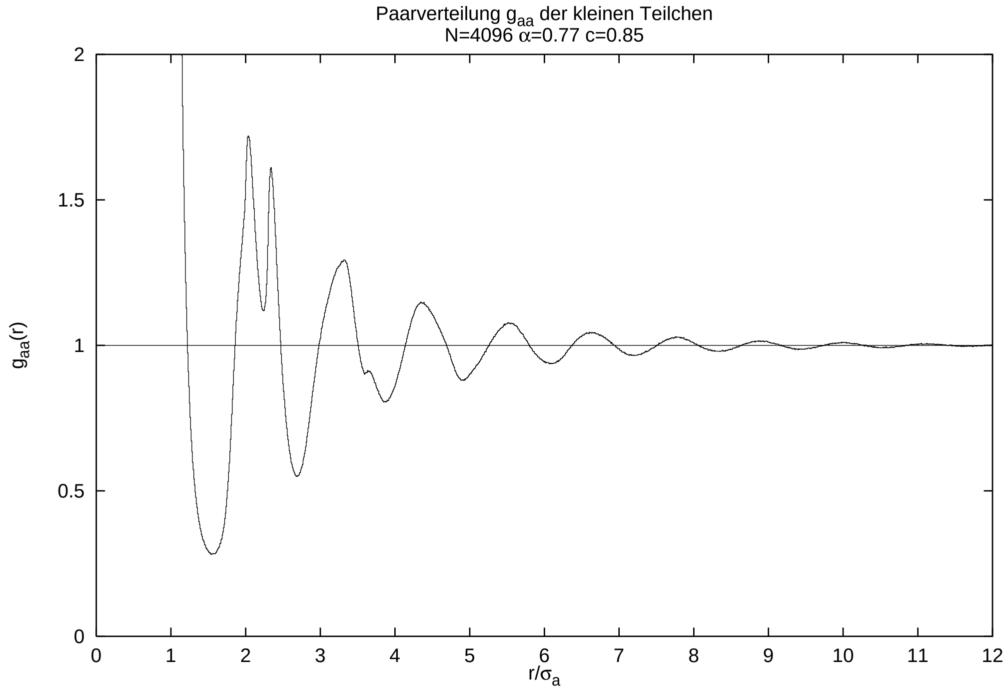


Abbildung 2.2: Paarverteilung $g_{aa}(r)$ der kleinen Teilchen untereinander bei $\alpha = 0.77$ und $c = 0.85$, aufgetragen in Einheiten des Durchmessers σ_a. Die Peaks der Schalen fallen mit zunehmendem r deutlich ab, wie es für eine nichtkristalline Anordnung zu erwarten ist.

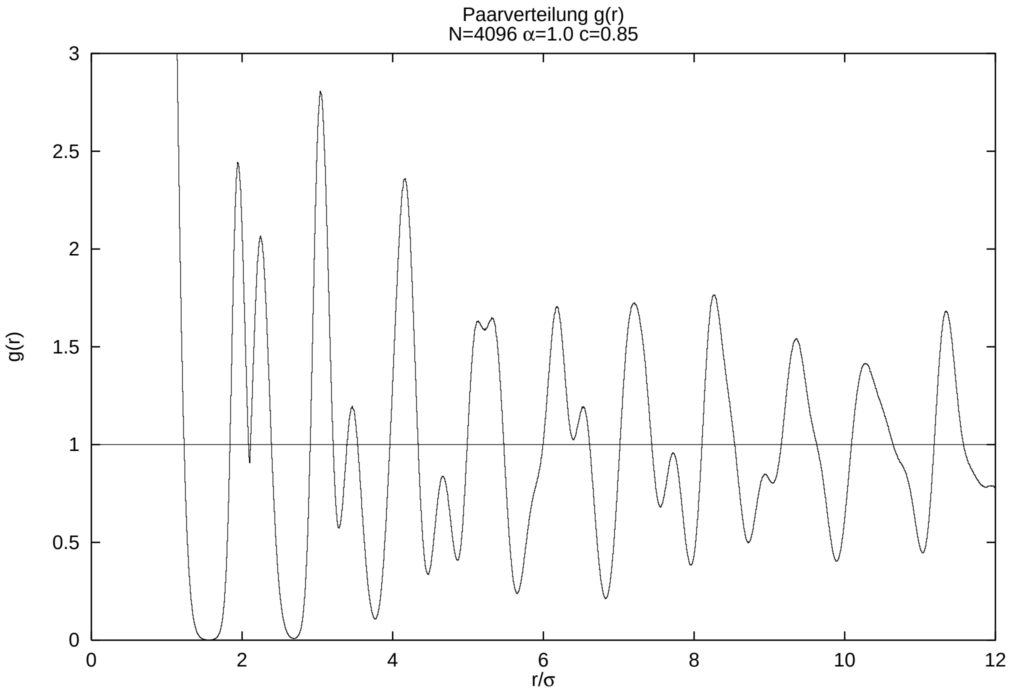


Abbildung 2.3: Paarverteilung $g(r)$ bei einem monodispersen System, welches sich bei der gegebenen relativen Konzentration von $c = 0.85$ in der kristallinen Phase befindet. Im Vergleich zum bidispersen, ungeordneten System (s. Abb. 2.2) sind die Amplituden deutlich größer und fallen sehr viel langsamer ab.

2.3 Dynamische Eigenschaften

2.3.1 Verschiebungsverteilung

In diesem Abschnitt soll die Verteilung der Verschiebungen untersucht werden. Die Translation eines einzelnen Teilchens i zum Zeitpunkt t_1 bezieht sich auf eine Referenzzeit t_0 und lautet:

$$\vec{r}_i(t_1, t_0) = \vec{r}_i(t_1) - \vec{r}_i(t_0). \tag{2.1}$$

Doch in Zukunft beziehen wir uns auf die relative Verschiebung eines beliebigen Teilchens und nennen diese einfach $\vec{r}(t)$ mit $t = t_1 - t_0$.

Die Verteilung der Verschiebung nach der Diffusionsgleichung in 2 Dimensionen lautet:

$$p(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi Dt} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \tag{2.2}$$

Beziehungsweise als Funktion von $r = |\vec{r}|$:

$$p(r, t) = \frac{2}{4Dt} r \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \tag{2.3}$$

Die Kurven $p(r, t)$, die aus den Simulationen ermittelt wurden, sind in den Abbildungen 2.4 und 2.5 für verschiedene Zeiten aufgetragen. Zum Vergleich der gemessenen Verteilung mit der (mit r gewichteten) Gaußverteilung nach Gleichung 2.3 ist diese ebenfalls aufgetragen, wobei die Diffusionskonstante mit Hilfe der Einsteinformel aus dem gemessenen mittleren Verschiebungsquadrat Q ermittelt wurde:

$$D = \frac{Q}{4t} \qquad Q = \frac{1}{N} \sum_i |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \tag{2.4}$$

Auf diese Weise führen die zu vergleichenden Verteilungen zum gleichen mittleren Verschiebungsquadrat, und sind besser vergleichbar. Wie man in den Abbildungen sehen kann, ist die gemessene Verteilung gegenüber der Gaußverteilung 'verzerrt'. In der Simulation haben die langsamen und schnellen Teilchen einen erhöhten Anteil.

Diese Abweichung kann man quantitativ mit der sogenannten *Gaußabweichung*[1] α_2 messen, welche folgendermaßen definiert ist [22]:

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle^2} - 1 \tag{2.5}$$

Dies ist die relative Abweichung des 4. Moments vom Ergebnis der Gauß-Verteilung. Der Parameter ist so normiert, daß er für die Gaußverteilung 0 beträgt. Die *Gaußabweichung* α_2 wurde als Funktion von t aus den Daten bestimmt und ist in Abbildung 2.6 für $c = 0.85$ und $c = 0.86$ aufgetragen.

[1] In der Literatur auch bekannt als *Non-Gaussian Parameter* oder NGP, s.a. [21].

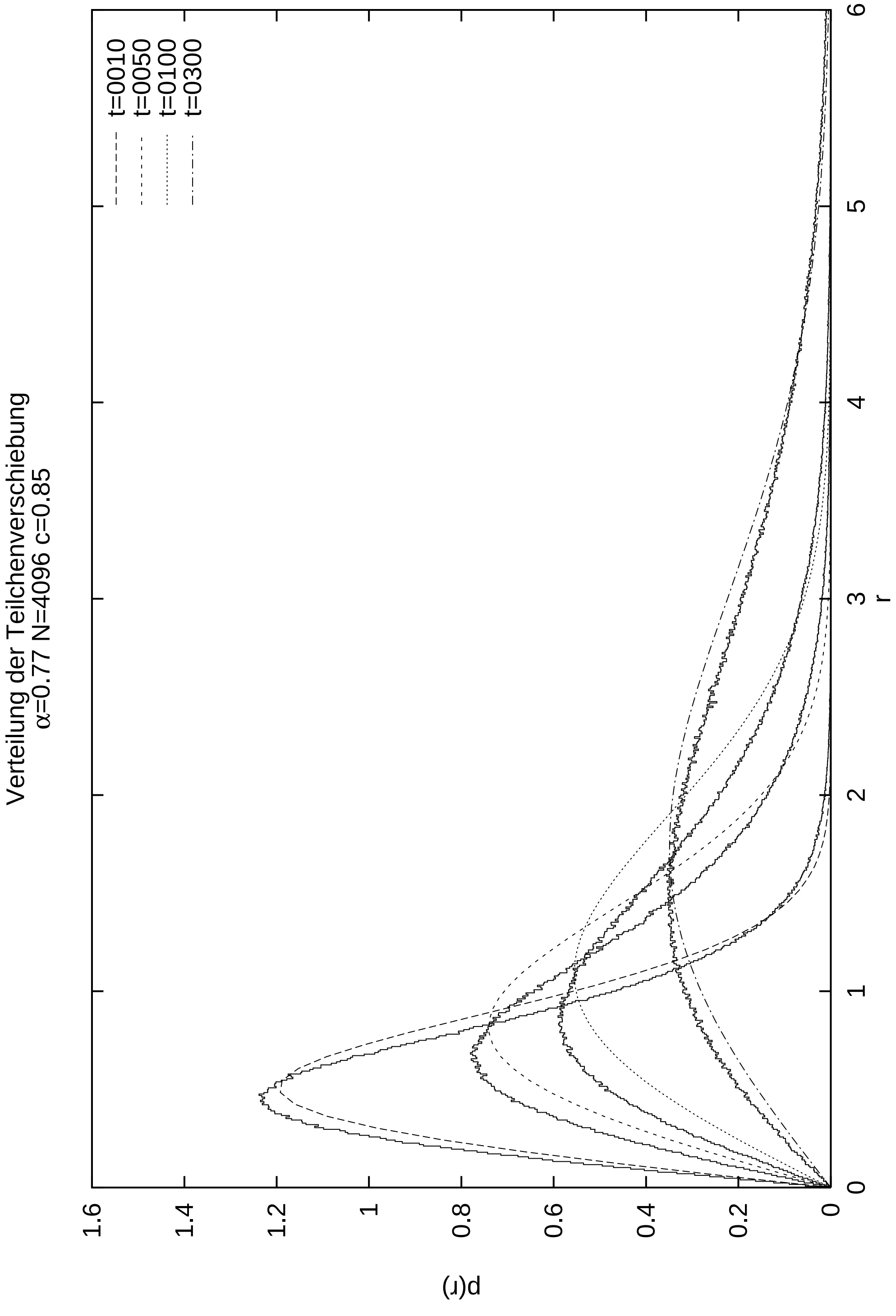


Abbildung 2.4: Die Verschiebungsverteilung $p(r)$ nach den Zeiten 10, 50, 100 und 300 bei $c = 0.85$. Die durchgezogenen Kurven sind die Simulationsdaten. Die gestrichelten Kurven sind die Verteilungen nach Gelichung 2.3, die zum gleichen mittleren Verschiebungsquadrat führen würden. Man sieht, daß die tatsächlichen Verteilungen gegenüber der Gaußverteilung 'verzerrt' sind – die langsamen und schnellen Anteile sind erhöht.

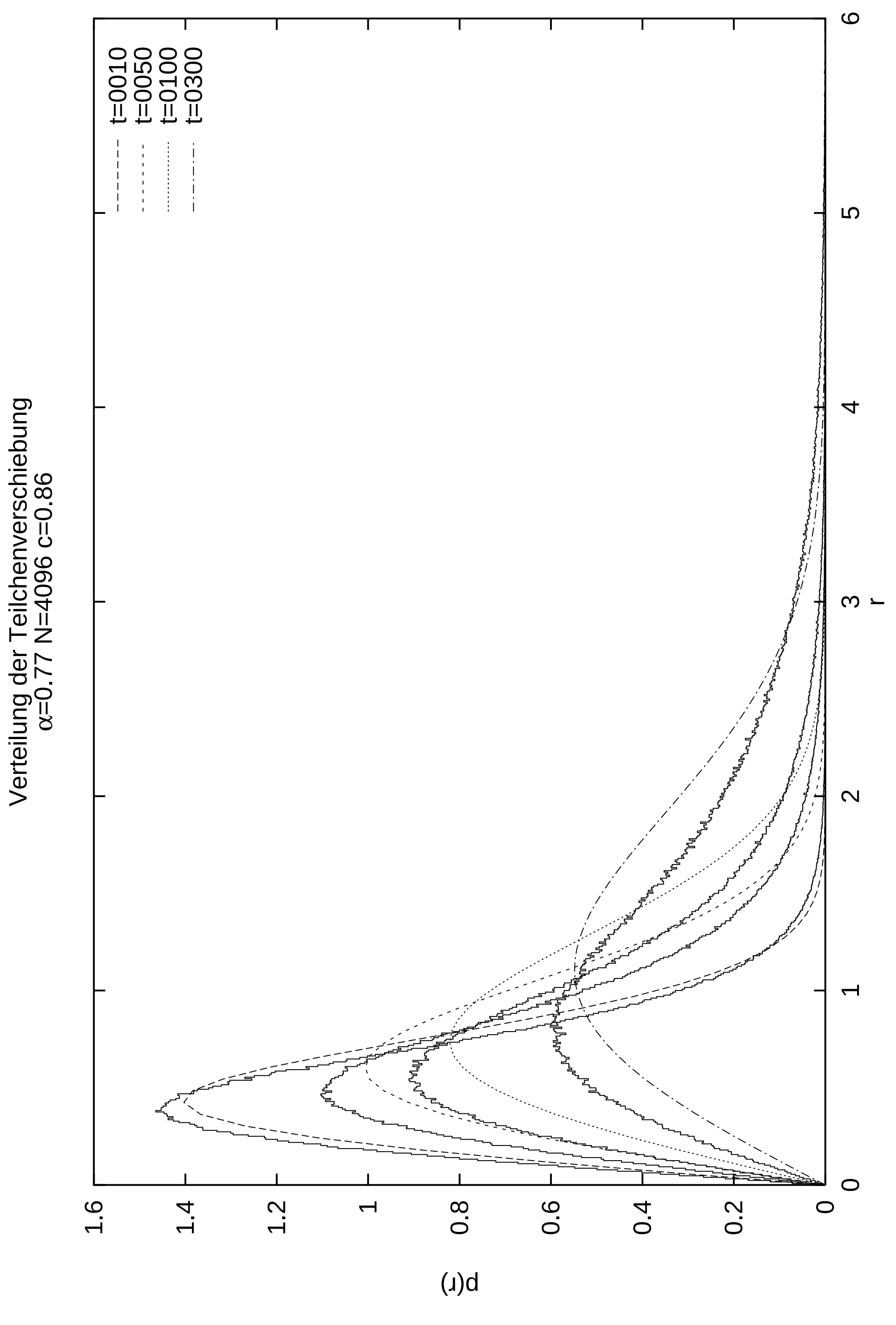


Abbildung 2.5: Die Verschiebungsverteilung $p(r)$ nach den Zeiten 10, 50, 100 und 300 bei $c = 0.86$. Die durchgezogenen Kurven sind die Simulationsdaten. Die gestrichelten Kurven sind die Verteilungen nach der Diffusionsgleichung. Die Abweichungen von der Gaußverteilungen sind qualitativ die gleichen wie bei $c = 0.85$ (vgl. Abbildung 2.4).

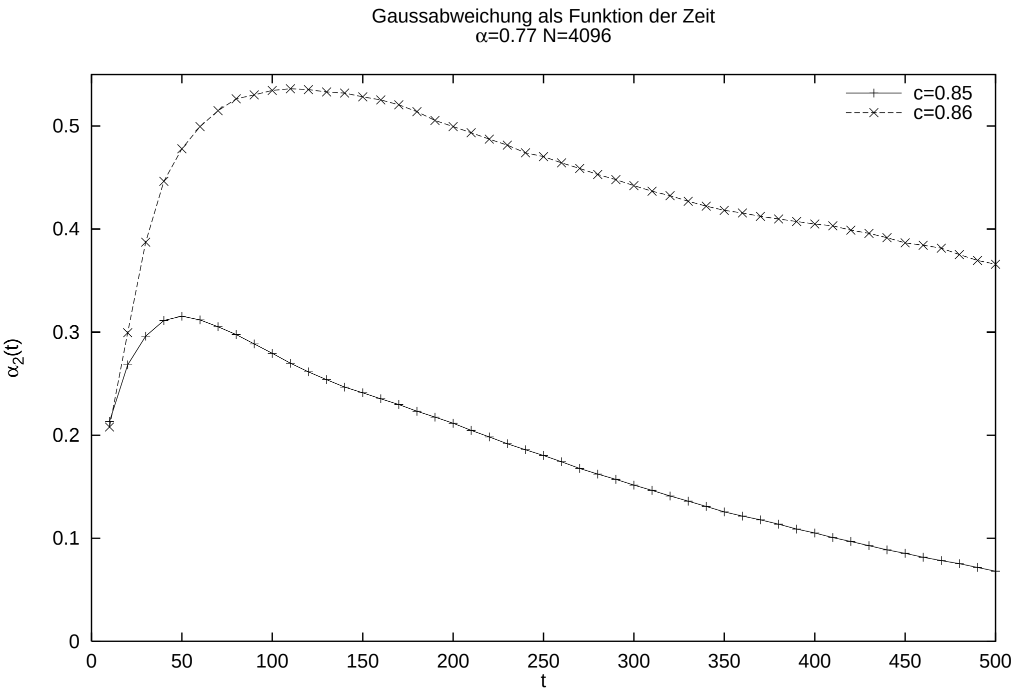


Abbildung 2.6: Die Gaußabweichung α_2 der Verschiebungsverteilung als Funktion der Zeit (s. Gleichung 2.5) für $c = 0.85$ und $c = 0.86$. Bei $\tau_2 \approx 50$ bzw. $\tau_2 \approx 100$ erreicht die Abweichung das Maximum, um dann für große t wieder abzufallen.

c	τ_2	mittl. Versch.	Stöße/Teilchen
0.85	≈ 50	$\approx 1.15 r_a$	≈ 670
0.86	≈ 100	$\approx 1.04 r_a$	≈ 1500

Tabelle 2.1: Charakteristische Daten zum Zeitpunkt der maximalen Gaußabweichung

Um die Abhängigkeit von der Dichte zu beurteilen, sind die charakteristischen Daten zum Zeitpunkt der maximalen Abweichung in Tabelle 2.1 für $c = 0.85$ und $c = 0.86$ gegenübergestellt. Beim Vergleich der beiden Dichten ist festzustellen, daß:

- bei der höheren Dichte die maximale Abweichung aufgrund der kleineren Diffusionsgeschwindigkeit *später* eintritt, und daß
- die Abweichung von der Gaußverteilung *stärker* ist, als bei der niedrigeren Dichte.
- Die mittlere Verschiebung ist zum jeweiligen Zeitpunkt τ_2 bei beiden Dichten ungefähr gleich.

Insbesondere der letzte Punkt könnte interessant sein. Die mittlere Verschiebung zum Zeitpunkt der maximalen Abweichung ist eventuell nur schwach von der Dichte abhängig und stellt eine charakteristische Länge für den Diffusionsprozeß dar.

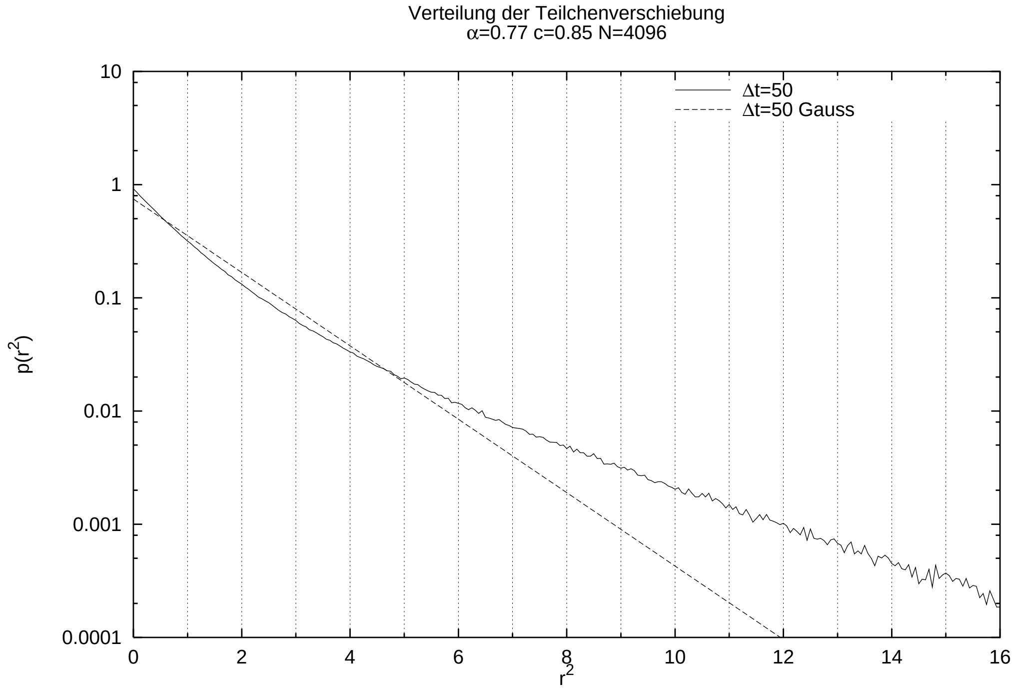


Abbildung 2.7: Vergleich der Verteilungen im Kohlrausch-Plot bei $c = 0.85$. Durch die halblogarithmische Auftragung über r^2 ist die normale Gaußverteilung eine Gerade. Ab einem bestimmten r^*, wo sich die Verteilungen zum zweiten Mal schneiden, ist der Anteil der 'schnellen' Teilchen höher als bei der Gaußverteilung.

Eine besondere Auftragung der Verteilung $p(r^2)$ soll noch einmal die Gaußabweichung veranschaulichen. Trägt man die Gaußverteilung nach Gleichung 2.3 halblogarithmisch über r^2 auf, so erhält man eine Gerade, im Gegensatz zur konvex gekrümmten Kurve für die tatsächliche Verteilung. Dies ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Ergänzend zu Abbildung 2.1 für $c = 0.85$ bei $t = 50$ ist in Abbildung 2.8 ein Beispiel für $c = 0.86$ bei $t = 100$ zu sehen.

2.3.2 Räumliche Verteilung schneller Teilchen

Dem Begriff der *dynamischen Heterogenität* liegt die Vorstellung zugrunde, daß es räumlich getrennte Bereiche mit relativ rasch beweglichen und mit nahezu unbeweglichen Teilchen gibt (*liquid-like and solid-like regions*). Es ist die Frage, inwieweit diese Vorstellung zutrifft.

In der Verteilung der Verschiebung (Abb. 2.7) haben wir gesehen, daß es einen Abstand r^* gibt, ab dem die Wahrscheinlichkeit $p(\vec{r})$ größer ist als bei der zur gleichen mittleren Verschiebungen führenden Gaußverteilung (s.a. [16]). Um näheres zur dynamischen Heterogenität zu erfahren, wird nun die räumliche Korrelation dieser 'schnellen' Teilchen untersucht. Ein Teilchen i wird als 'schnell' klassifiziert, falls

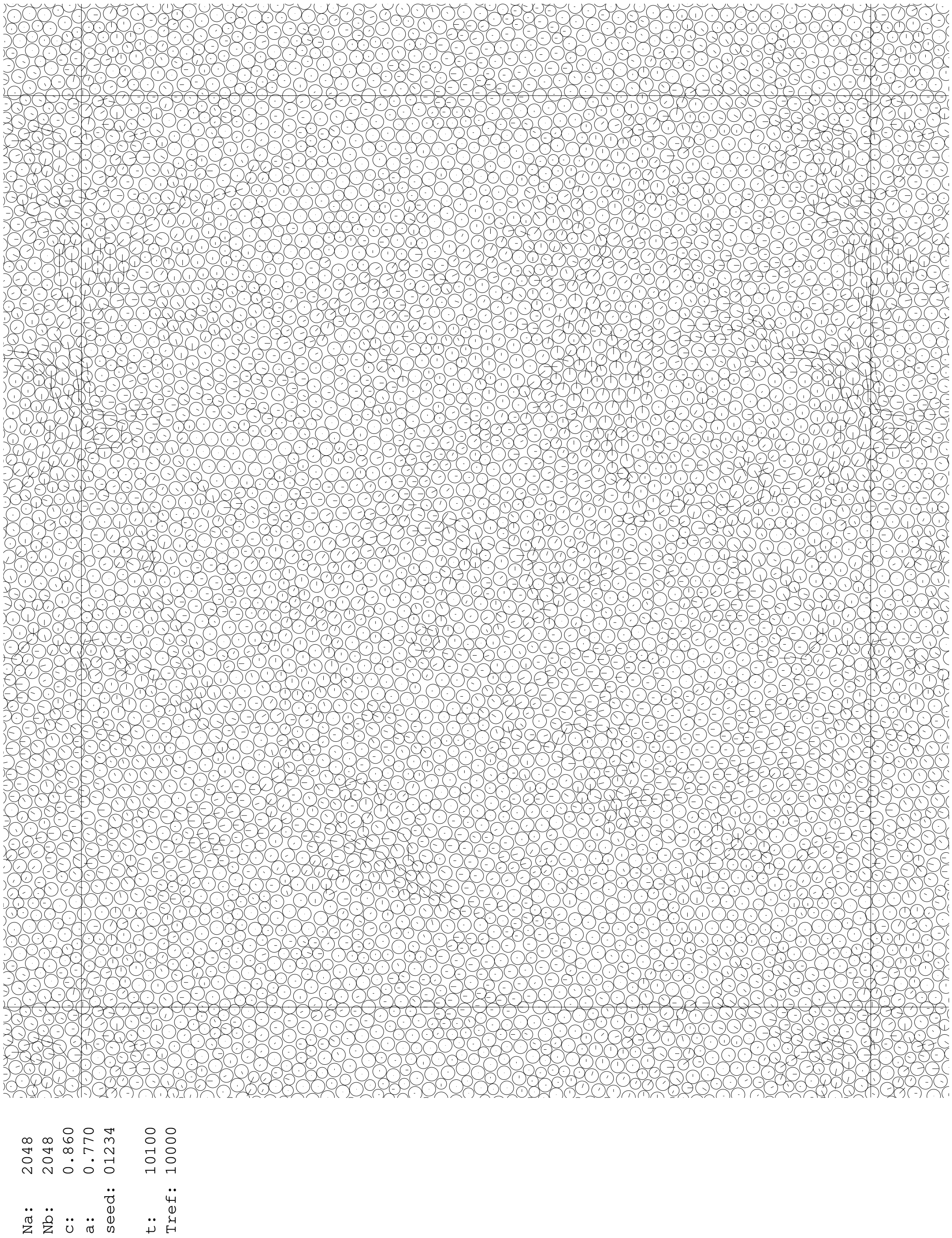


Abbildung 2.8: Beispielkonfiguration à 4096 Teilchen bei $c = 0.86$ mit Translationsmuster nach 100 Zeiteinheiten (ca. 1500 Stösse pro Teilchen). Die Vektoren zeigen die Verschiebung der einzelnen Teilchen an (vgl. hierzu Abb. 2.1 für $c = 0.85$).

es sich nach einem Zeitraum t mindestens in einem Abstand $r_{\min}$ vom Ausgangsort befindet, wobei r^* als Richtwert für $r_{\min}$ und τ_2 als Richtwert für t dient:[2]

$$\text{Teilchen } i = \begin{cases} \text{langsam} & : \quad |\vec{r}_i(t)| \quad < \quad r_{\min} \\ \text{schnell} & : \quad |\vec{r}_i(t)| \quad \geq \quad r_{\min} \end{cases} \tag{2.6}$$

Um einen visuellen Eindruck der räumlichen Verteilung schneller Teilchen zu bekommen, betrachten wir für die Dichten $c = 0.85$ und $c = 0.86$ jeweils ein Beispiel in den Abbildungen 2.9 und 2.10. Alle Teilchen, die im Zeitraum t eine Mindeststrecke $r_{\min}$ zurückgelegt haben, sind als 'schnell' klassifiziert und werden in den Abbildungen grau markiert. Die Tendenz zur Clusterung ist anhand einer solchen Darstellung klar zu sehen.

Um diese räumliche Korrelation zu quantifizieren, wird die Paarverteilung schneller Teilchen $f_{aa}(r)$ betrachtet. Analog zur Definition von $g(r)$ (s. Abschnitt 2.2.1) lautet diese anschaulich: 'Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit, im Abstand r ein 'schnelles' Teilchen zu finden, wenn sich am Ursprung bereits ein 'schnelles' befindet.' Die Normierung ist hier allerdings etwas anders, und zwar so, daß:

$$2\pi \int_0^R \mathrm{d}r \; r \cdot f_{aa}(r) = 2\pi \int_0^R \mathrm{d}r \; r \cdot g_{aa}(r) \tag{2.7}$$

Hierbei ist R der Radius des betrachteten Umkreises ($L_y/2$). Durch diese Normierung sind die Paarverteilungen der beliebigen Teilchen $g_{aa}(r)$ und der schneller Teilchen $f_{aa}(r)$ vergleichbar, wie es in Abbildung 2.11 zu sehen ist. Zur weiteren Veranschaulichung ist in Abbildung 2.12 die schnelle Paarverteilung relativ zur normalen Paarverteilung aufgetragen. Es zeigt sich, daß schnelle Teilchen eine stärker ausgeprägte Nahordnung haben, als beliebige Teilchen. Die Tatsache, daß die Normierung über $g_{aa}(r)$ nicht zu einer glatten Kurve führt, weist darauf hin, daß die beiden Paarkorrelationen einen *qualitativ unterschiedlichen* Verlauf haben. Dieser Unterschied ist eventuell darauf zurückzuführen, daß 'schnelle' Teilchen von der *Geometrie* her eine andere Nahordnung besitzen. Um dies zu analysieren, könnte man beispielsweise die relativen Lagen um ein schnelles Teilchen mitteln (mit der Bewegungsrichtung als Referenz-Achse) und diese mit den gemittelten relativen Lagen eines beliebigen Teilchens vergleichen (mit einem beliebigen Nachbar-Verbindungsvektor als Referenz-Achse). Mit diesem Vergleich der Umgebungen könnte man den qualitativen Unterschied im Verlauf der Paarverteilungen anschaulich machen.[3]

Legt man den Abfall der relativen Wahrscheinlichkeit in Abbildung 2.12 zugrunde, so kann man bei den gegebenen Parametern für die Clusterung 'schneller' Teilchen eine charakteristische Länge von $\approx 5\sigma_a$ abschätzen.

[2] Man beachte, daß das Teilchen nicht etwa eine Bahn der Länge $r_{\min}$ zurückgelegt hat. Es gibt auch 'schnelle' Teilchen die im Zeitraum Δt obige Bedingung erfüllen, aber auch vor Ablauf der Zeit wieder in die Nähe ihres Ausgangsorts zurückkehren, so daß ihre effektive 'Strecke' kleiner $r_{\min}$ ist. Diese Teilchen werden nach der hier verwendeten Definition nicht als 'schnell' eingestuft. Eine Definition über die 'Bahn' ist aufgrund der oszillatorischen Bewegungen nicht möglich.

[3] In [6] werden *Relativbewegungen* zwischen schnellen und beliebigen Teilchen verglichen.

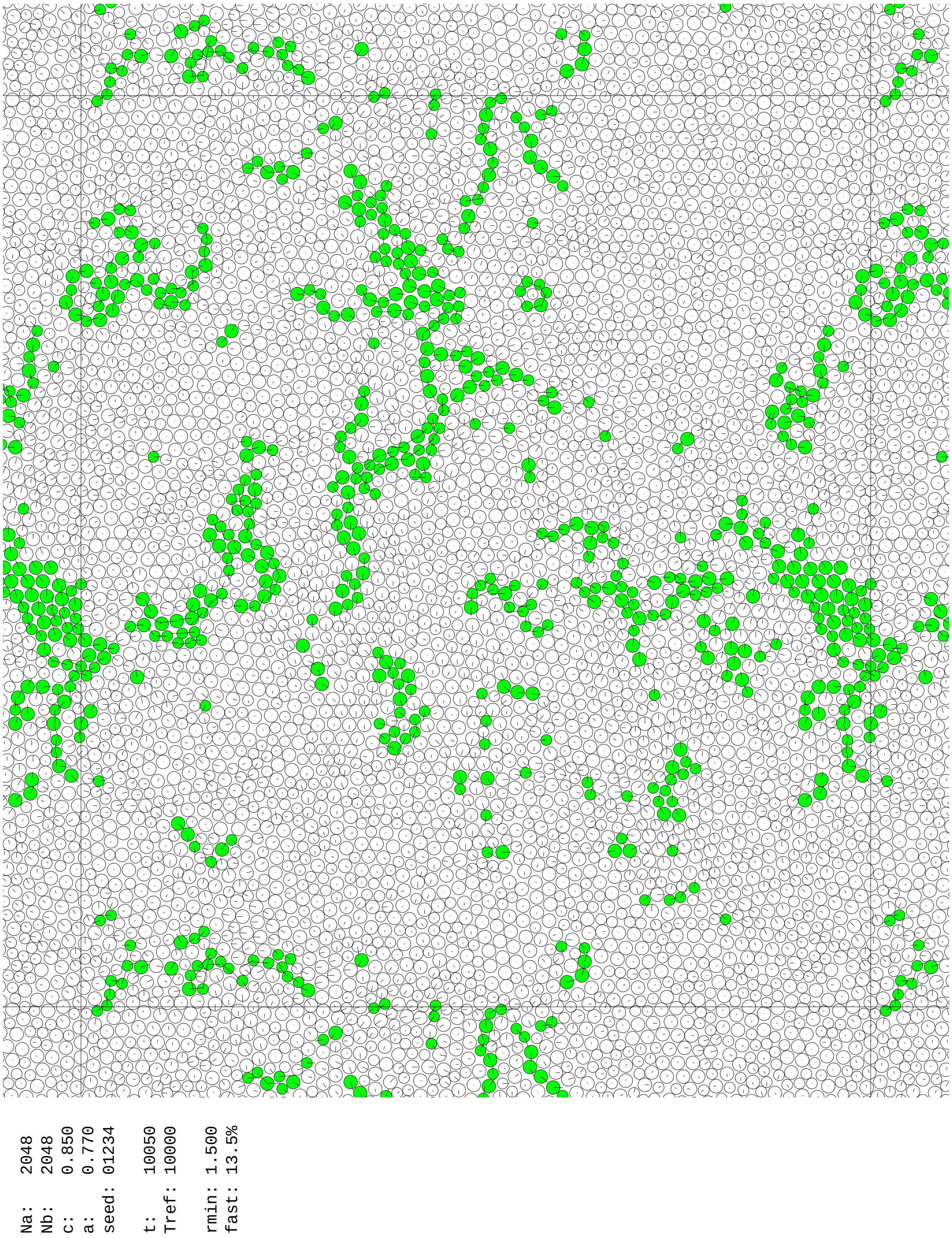


Abbildung 2.9: Konfiguration mit Translationsvektoren wie in Abbildung 2.1, aber mit nach Gleichung 2.6 als 'schnell' markierten Teilchen, wobei als Parameter $r_{\min} = 1.5 \cdot r_a$ und $t = 50$ gewählt wurden. Der Anteil der 'schnellen' Teilchen beträgt 13.5%. Felder von korrelierten Auslenkungen (wie beispielsweise unten in der Mitte) werden hervorgehoben, sowie kettenartige Umlagerungen, wie beispielsweise die 6er-Kette auf halber Höhe halbrechts (hierzu das Bild gedreht betrachten).

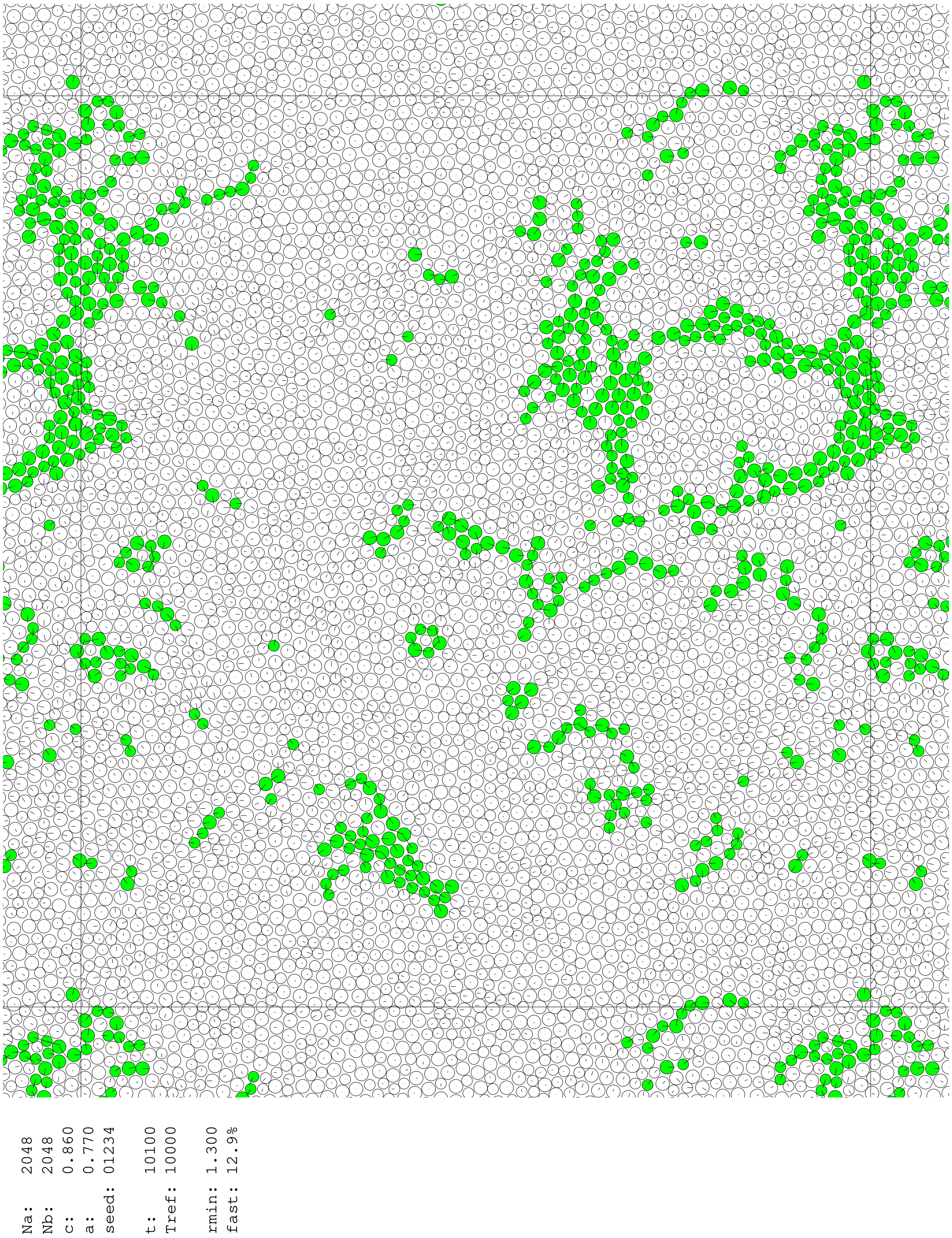


Abbildung 2.10: Konfiguration mit Translationsvektoren wie in Abbildung 2.8, aber mit nach Gleichung 2.6 als 'schnell' markierten Teilchen, wobei als Parameter $r_{\min} = 1.3 \cdot r_a$ und $t = 100$ gewählt wurden. Der Anteil der 'schnellen' Teilchen beträgt 13%. Im Vergleich zur geringeren Dichte (vgl. Abbildung 2.9) scheint die Clusterbildung noch ausgeprägter zu sein.

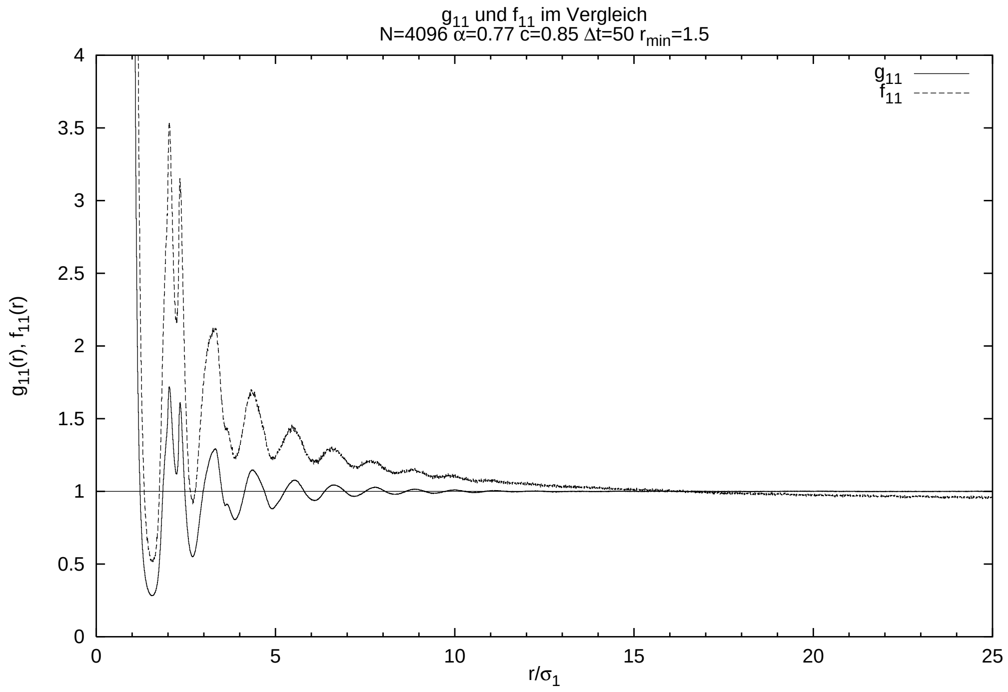


Abbildung 2.11: Vergleich zwischen der Paarverteilung aller Teilchen $g_{aa}(r)$ (durchgezogen) und der Paarverteilung schneller Teilchen $f_{aa}(r)$ (gestrichelt). Die erhöhte Wahrscheinlichkeit deutet auf eine erhöhte Nahordnung (s.a. Abbildung 2.12).

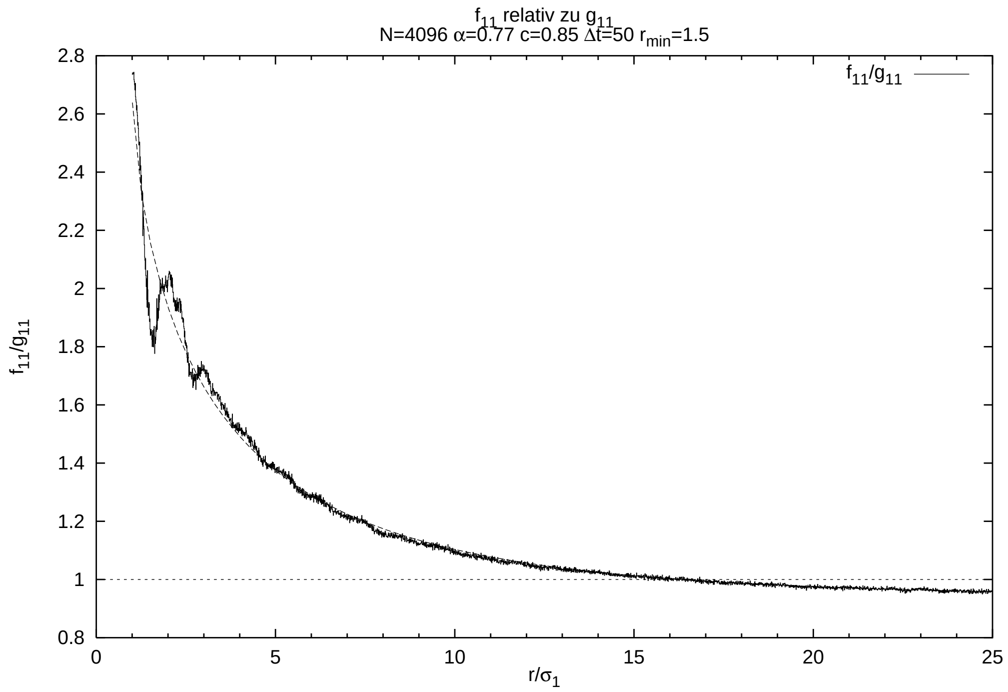


Abbildung 2.12: Die schnelle Paarverteilung relativ zur normalen Paarverteilung: f_{aa}/g_{aa}. Die verstärkte Nahordnung fällt auf einer Längenskala von $5\sigma_a$ auf die Hälfte ab.

2.3.3 Räumliche Verteilung gebrochener Bindungen

Eine weitere Methode, Bereiche nach ihrer Beweglichkeit zu beurteilen, wird im Folgenden vorgestellt [25, 26]. Das Problem ist, daß Cluster von korrelierten Auslenkungen sich wieder zurückbewegen können und nur 'scheinbar' eine Diffusion bewirken. Echte, irreversible Diffusion findet dort statt, wo Teilchen sich *aneinander vorbei* bewegen oder sich *voneinander entfernen*.

Um eine solche Bewegung zu 'detektieren', werden zum Zeitpunkt $t = 0$ alle Nächste-Nachbar-Paare registriert, um sie dann als Paar in der Zeit zu 'verfolgen'. Zwei Teilchen werden als Paar klassifiziert, wenn sie bei $t = 0$ einen gewissen maximalen Abstand haben. Die Menge $\mathcal{P}_\delta$ aller Paare ist:

$$\mathcal{P}_\delta = \{(ij) \mid |\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(0)| < (1.6 - \delta) \cdot \sigma_{ab},\ i \neq j\} \quad \delta = 0.1 \tag{2.8}$$

Der maximale Abstand orientiert sich an dem Minimum der Paarkorrelationsfunktion zwischen der zweiten und dritten Schale (s. Abb. 2.2), so daß es sich praktisch immer um einen Nachbar aus der ersten Schale handelt.[4]

Zu einem späteren Zeitpunkt t gilt ein Paar als 'gebrochen'[5], wenn der Paarabstand einen Mindestabstand überschreitet. Da ein Teilchen gleich zu mehreren Paarbindungen gehört, gilt auch ein *einzelnes* Teilchen als 'gebrochen', sobald *eine* der Paarbindungen gebrochen ist. Die Menge $\mathcal{B}$ der 'gebrochenen' Teilchen zum Zeitpunkt t ist also:

$$\mathcal{B}_{\delta,t} = \{i \mid (ij) \in \mathcal{P}_\delta,\ |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)| \geq (1.6 + \delta) \cdot \sigma_{ab}\} \quad \delta = 0.1 \tag{2.9}$$

Die Größe und Gestalt dieser Menge hängt von der Wahl der Parameter δ und t ab. Mit $\delta = 0.1$ wurde eine 'Schwelle' eingeführt, damit eine Bindung nicht zu leicht 'bricht'. Für die Wahl von t diente wieder der Zeitpunkt der maximalen Gaußabweichung τ_2 als Richtwert.

Beispiele von Konfigurationen mit markierten *gebrochenen* Teilchen sind in den Abbildungen 2.13 und 2.14 gezeigt. Ähnlich wie bei den Bildern der 'schnellen' Teilchen ist eine Clusterung zu verzeichnen, die Cluster sind aber von etwas kompakterer Form.

Diesmal soll die Korrelation anhand des *Strukturfaktors* $S_b(q)$ der 'gebrochenen' Teilchen untersucht werden. Die Dichte der 'gebrochenen' Teilchen und ihre Fouriertransformierte sind:

$$\begin{aligned}
\rho_b(\vec{r}) &= \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
\tilde{\rho}_b(\vec{k}) &= \int \rho_b(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \mathrm{d}\vec{r} \\
&= \sum_i \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \mathrm{d}\vec{r} \\
&= \sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_i}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

[4] Als Klassifizierung wäre auch die Voronoikonstruktion möglich (s. z.B. Abschnitt 4.1.2 oder [8]).

[5] Man stellt sich eine 'virtuelle' Bindung vor, die bricht.

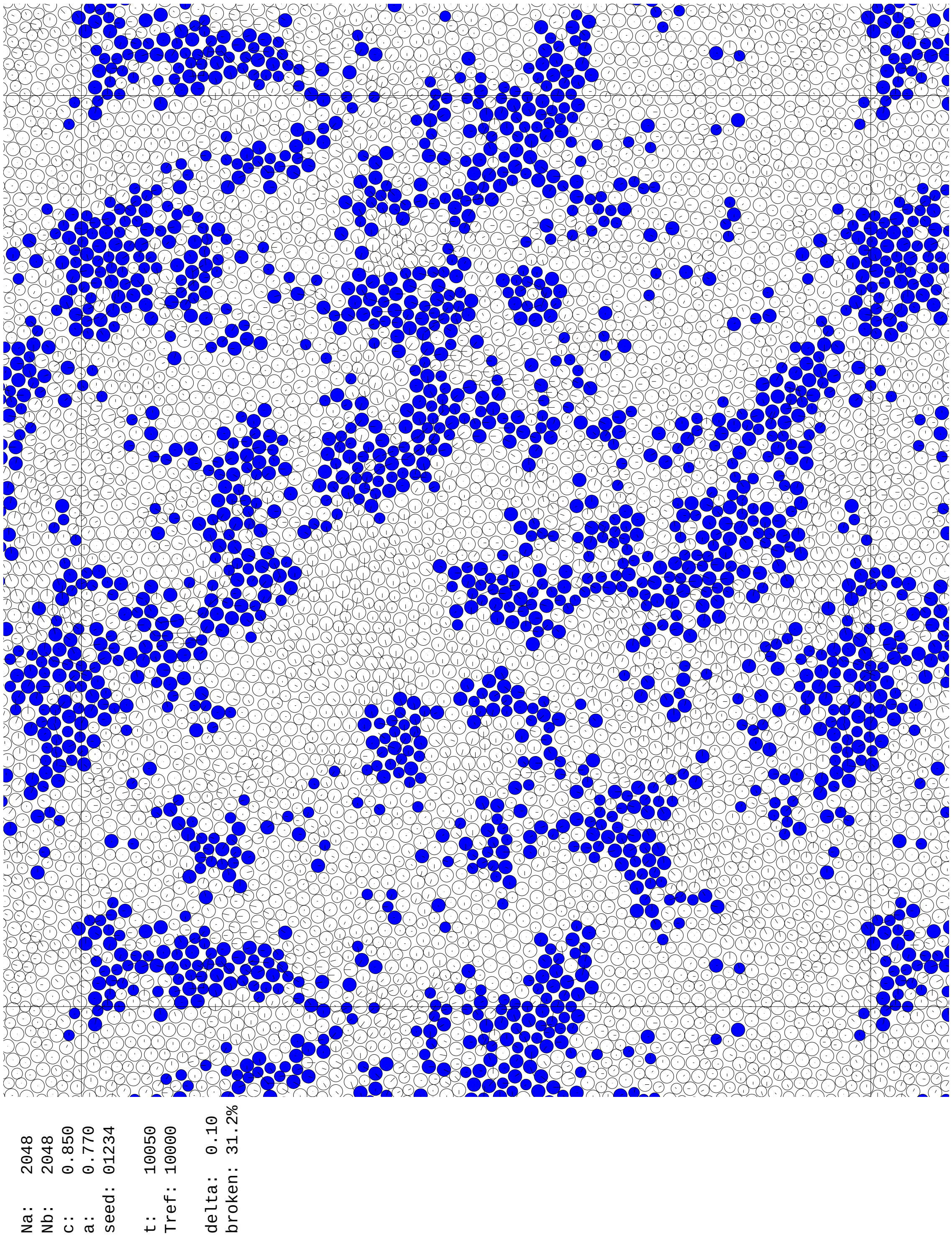


Abbildung 2.13: Konfiguration bei $c = 0.85$ mit Translationsvektoren und nach Definition 2.9 als 'gebrochen' markierten Teilchen, wobei als Paramter $\delta = 0.1$ und $t = 50$ gewählt wurden. Der Anteil der 'gebrochenen' Teilchen beträgt 31.2%.

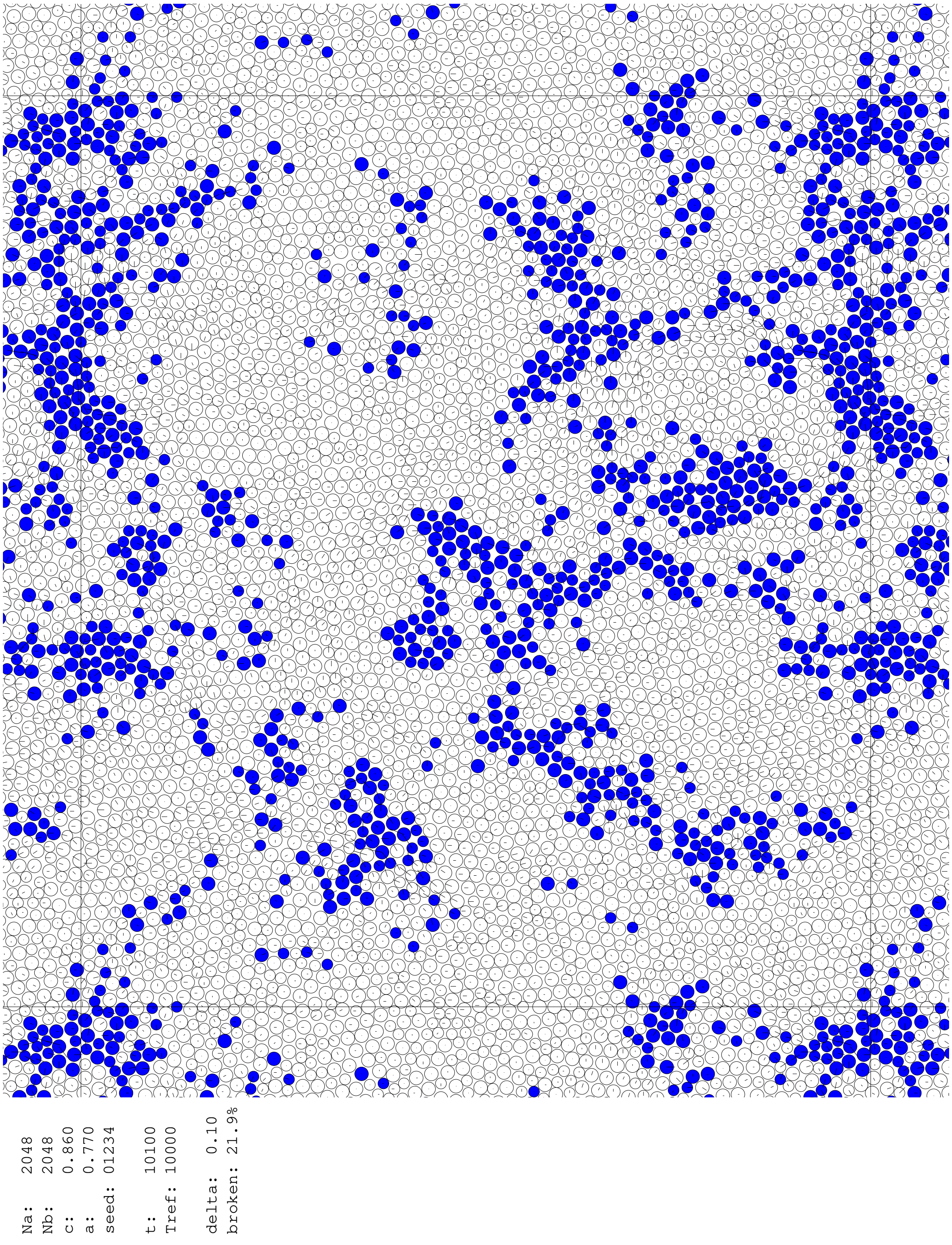


Abbildung 2.14: Konfiguration bei $c = 0.86$ und $t = 100$ analog zu Abbildung 2.13. Der Anteil der *gebrochenen* Teilchen hängt von der Wahl von t und δ ab und beträgt hier 22%.

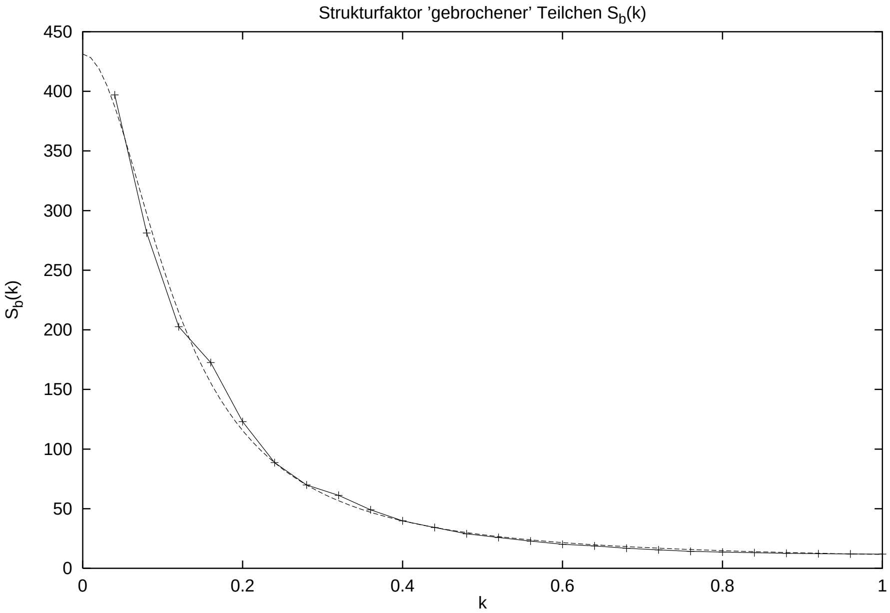


Abbildung 2.15: Der Strukturfaktor $S_b(k)$ der 'gebrochenen' Teilchen im langwelligen Bereich mit Fit an die Ornstein-Zernike-Form bei $c = 0.85$.

Der Strukturfaktor lautet dann:

$$S_b(\vec{k}) = \frac{1}{N_b} |\sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}}|^2 \quad \text{bzw.} \tag{2.11}$$

$$S_b(k) = \frac{1}{N_b} \langle |\sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}}|^2 \rangle_\varphi, \tag{2.12}$$

wobei $\langle\rangle_\varphi$ eine zirkuläre Mittelung über alle Winkel bezeichnet, die aufgrund der statistischen Rotationsinvarianz möglich ist. Zur genaueren Bestimmung des Strukturfaktors wurde zudem noch ein Scharmittel über 32 Proben gebildet, sowie ein Zeitmittel über 82 verschiedene Zeiträume. $S_b(\vec{k})$ für $c = 0.85$ ist in Abbildung 2.16 aufgetragen, sowie der Strukturfaktor aller Teilchen in Abbildung 2.17 als Referenz. Im kleinen Wellenzahlbereich – also bei langen Wellenlängen – ist beim Strukturfaktor der 'gebrochenen' Teilchen ein Anteil zu verzeichnen, der auf langreichweitige Korrelationen zurückzuführen ist, wie sie in der Beispielkonfiguration in Abbildung 2.13 zu sehen sind. Den langwelligen Verlauf von $S_b(k)$ im Intervall [0..1] kann man gut durch die Orstein-Zernike-Form [20] beschreiben:

$$S(k) = \frac{S_b(0)}{1 + \zeta^2 k^2}, \tag{2.13}$$

wobei beim Fitten auch noch ein Offset zugelassen wurde. Das Ergebnis des Fits im Intervall [0..1] ist in Abbildung 2.15 aufgetragen. Der Fit ergibt für $c = 0.85$ eine charakteristische Länge $\zeta \approx 3.7\sigma_{ab}$.

Wie an den Beispielkonfigurationen ersichtlich wird, sind die 'schnellen' Teilchen und die Teilchen mit 'gebrochenen' Bindungen ebenfalls räumlich korreliert (s. Abbildungen 2.18 und 2.19). Gerade an den Rändern von Feldern 'schneller' Teilchen sollten gebrochene Bindungen auftreten, da dort auch große Verscherungen stattfinden.

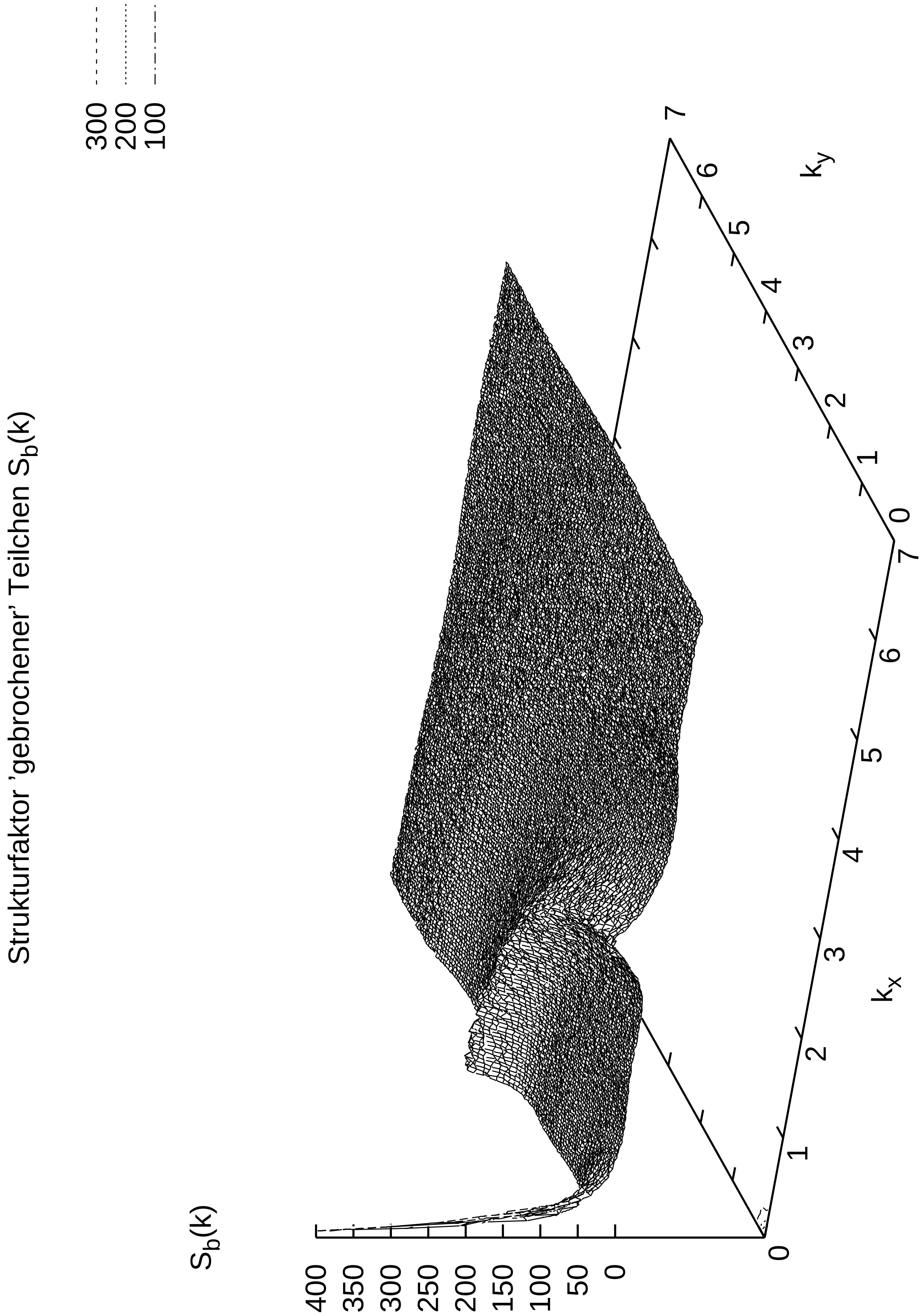


Abbildung 2.16: Der Strukturfaktor $S_b(\vec{k})$ der *gebrochenen* Teilchen bei $c = 0.85$. Der starke Beitrag am Ursprung (lange Wellen) kommt von der räumlichen Korrelation *gebrochener* Teilchen.

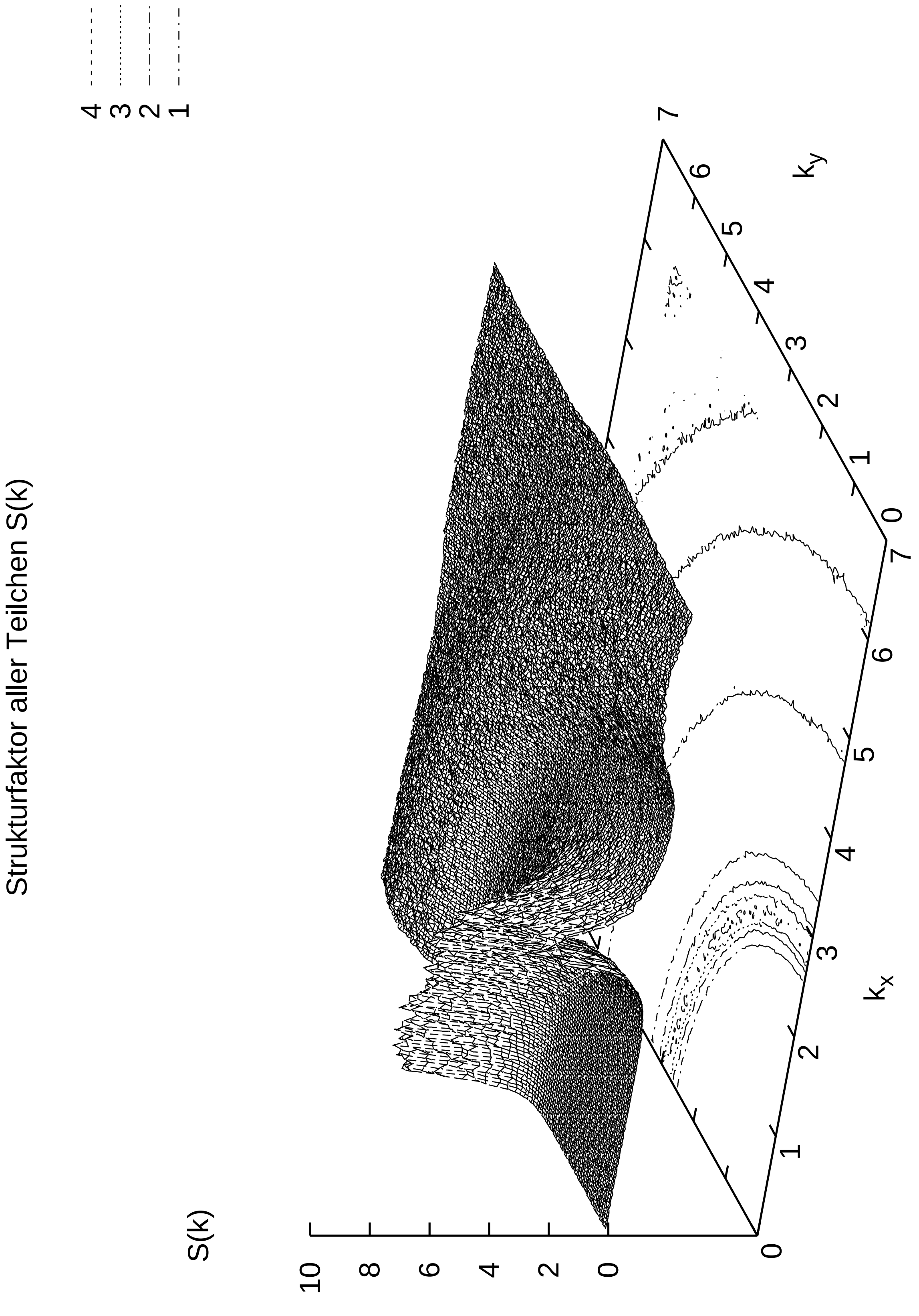


Abbildung 2.17: Der Strukturfaktor $S(\vec{k})$ aller Teilchen als Referenz zu $S_b(\vec{k})$ in Abbildung 2.16. Hier sind keine langwelligen Beiträge zu verzeichnen.

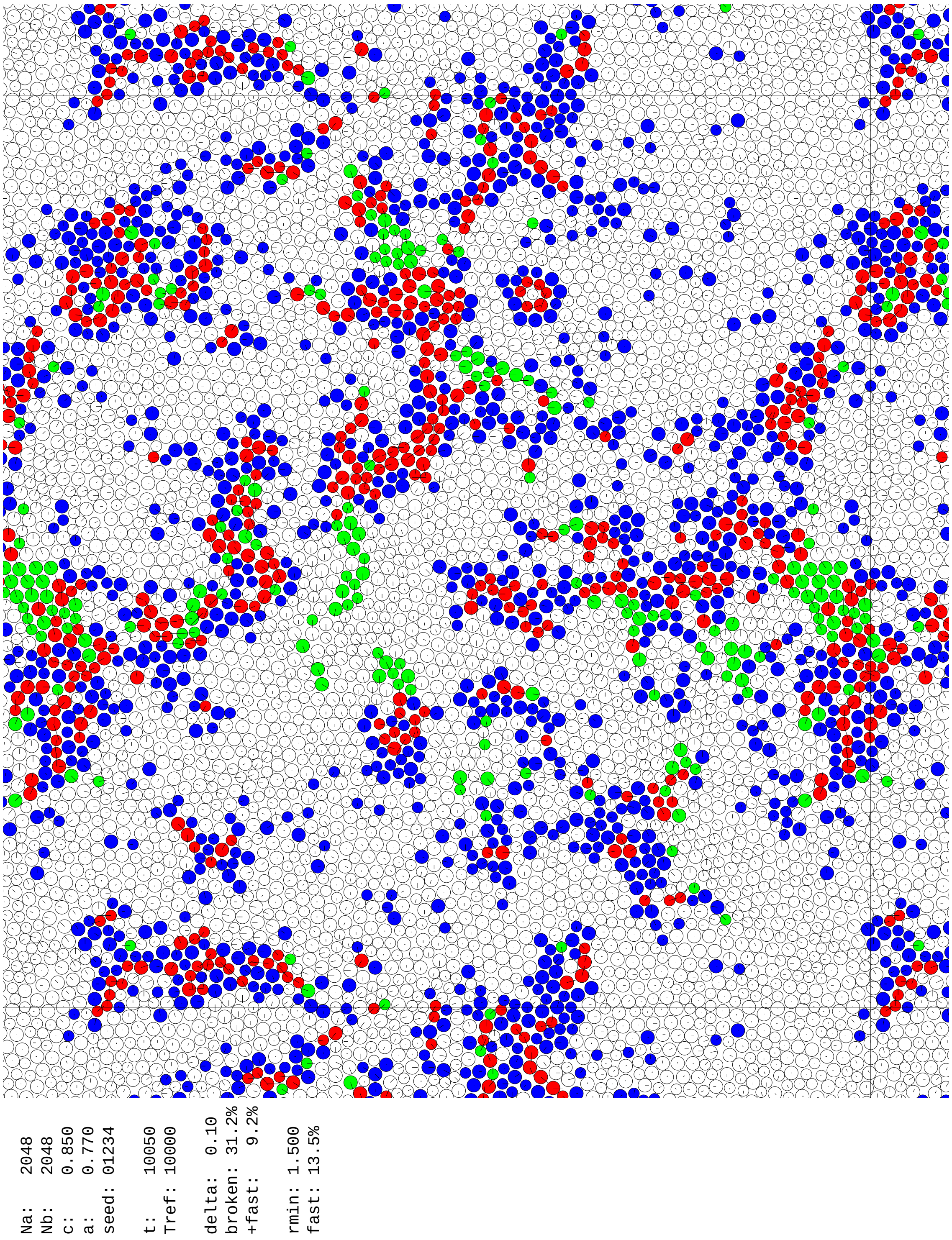


Abbildung 2.18: Konfiguration mit schnellen und 'gebrochenen' Teilchen bei $c = 0.85$. Weiß: 'langsam' und ohne gebrochene Bindungen, hellgrau: nur 'schnell', dunkelgrau: 'schnell' und mit gebrochenen Bindungen, schwarz: nur mit gebrochenen Bindungen.

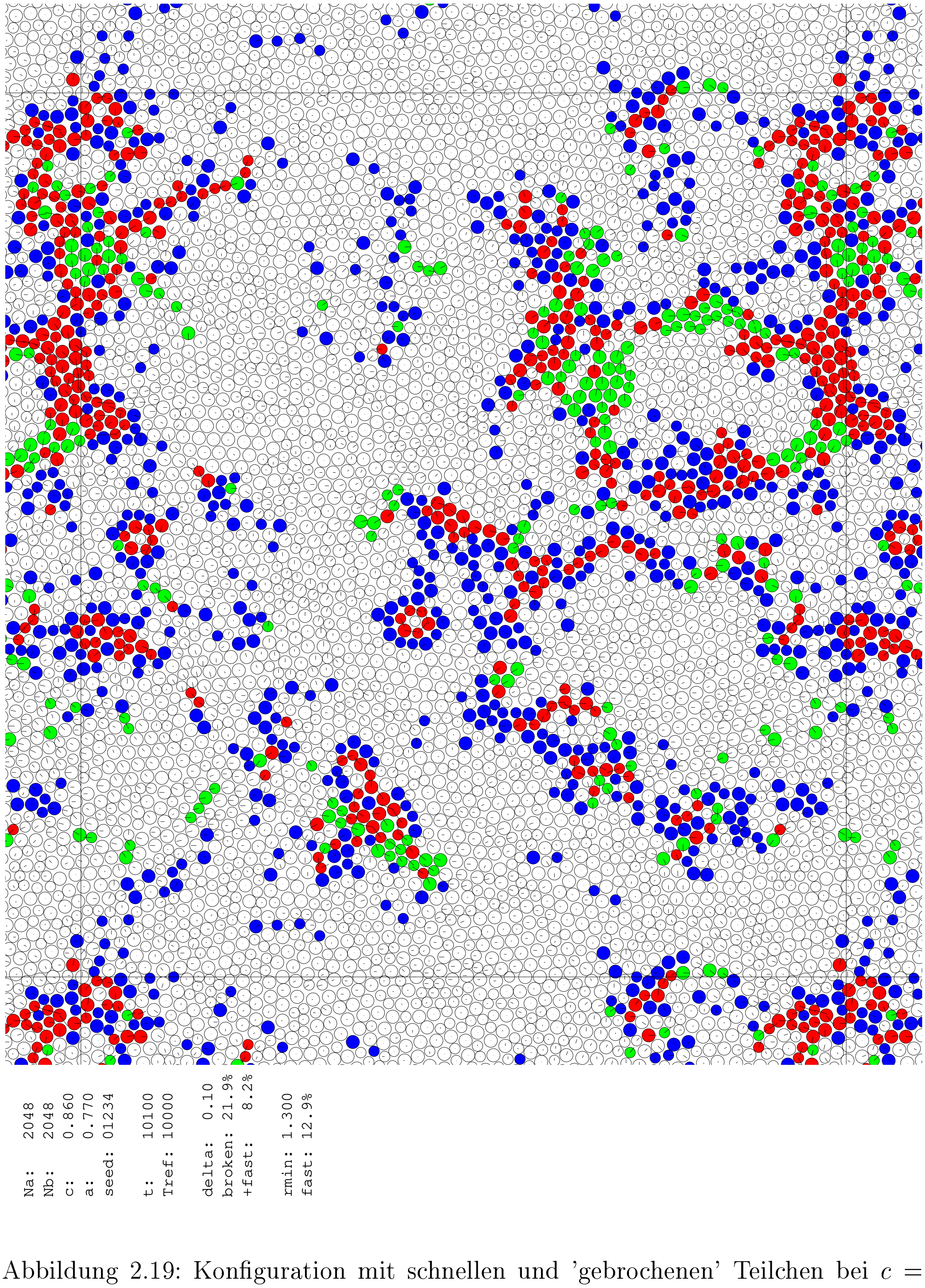


Abbildung 2.19: Konfiguration mit schnellen und 'gebrochenen' Teilchen bei $c = 0.86$. Die Markierung ist analog zu Abbildung 2.18.

2.3.4 Zeitliche Korrelationen

Um die Frage zu klären, ob einzelne Regionen nun wirklich als beweglich oder unbeweglich zu kennzeichnen sind, bietet sich die Bestimmung der zeitlichen Korrelation schneller Teilchen an. Wäre hier eine signifikante zeitliche Persistenz schneller Teilchen vorhanden, könnte man tatsächlich von *dynamischer Heterogenität* sprechen.

Als visuelle Analyse wurden von einzelnen Proben 'Filme' über einen Zeitraum von ca. 100 Zeiteinheiten aufgezeichnet. Ein Teilchen ist zum Zeitpunkt t_i 'schnell', wenn es in Bezug auf einen vorigen Zeitpunkt $t_i - t$ einen Mindestabstand $r_{\min}$ hat. Auf diese Weise kann man einen Film anfertigen, in dem eine Konfiguration zu verschiedenen Zeitpunkten t_i so wie in Abbildung 2.10 dargestellt ist. Da sich so ein Film in einer papiergebundenen Diplomarbeit nicht wiedergeben läßt, wurde eine Web-Seite [17] angefertigt, von der eine Beispiel-Sequenz abgerufen werden kann.

Eine weitere visuelle Methode, die aus einem einzelnen Bild besteht, entspricht weitgehend der Markierung der schnellen Teilchen zum Zeitpunkt t_0 wie in Abbildung 2.10. Zusätzlich werden die Teilchen markiert, die auch nach dem *nächsten* Intervall noch als 'schnell' klassifiziert werden können. Es gibt dann vier Sorten von Klassifizierungen: a. Teilchen, die in beiden Intervallen langsam waren, b. Teilchen, die nur im ersten Intervall schnell waren, c. Teilchen, die nur im zweiten Intervall schnell sein werden, d. Teilchen, die in beiden Intervallen schnell sind. Das Bild (2.20) stellt die Konfiguration zum Zeitpunkt t_0 dar, und die betrachteten Intervalle für die Klassifizierung sind $[t_0 - t, t_0]$ und $[t_0, t_0 + t]$, wobei $t = 100$ und $r_{\min} = 1.3$.

Eine quantitative Beschreibung der Persistenz schneller Teilchen ist die: "Wahrscheinlichkeit $p_f(t)$, daß ein zum Zeitpunkt t_0 als *schnell* eingestuftes Teilchen auch zum Zeitpunkt $t_0 + t$ *schnell* ist." [16]. Diese Abhängigkeit wurde für $c = 0.86$ gemessen und ist in Abbildung 2.21 aufgetragen. Bereits nach 10 Zeiteinheiten ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen noch schnell ist, auf die Hälfte abgefallen. In diesem Zeitraum erfährt ein einzelnes Teilchen im Mittel 150 Stöße. Man muß hier bedenken, daß für $t < 100$ die zwei Zeitintervalle, in denen die 'Schnelligkeit' eines Teilchens verglichen wird, überlappen. Von echter 'Persistenz' könnte man daher erst bei $t = 100$ reden. Hier ist $p_f(t)$ aber bereits auf ca. 22% abgefallen, was nur wenig über der Grundwahrscheinlichkeit, ein schnelles Teilchen zu finden, von ca. 16% liegt. Dieser rasche Abfall von $p_f(t)$ widerspricht der Vorstellung, daß Bereiche über einen längeren Zeitraum existieren, die man 'pauschal' als beweglich oder unbeweglich beschreiben kann.

2.4 Zusammenfassung

Der Verlauf der Selbstdiffusion wurde anhand der Verschiebungsverteilung analysiert, und es wurde eine *Gaußabweichung* α_2 ermittelt, welche eine charakteristische Zeit τ_2 liefert, zu der die Abweichung maximal ist. Die zugehörige mittlere Verschiebung ist – soweit dies festgestellt werden konnte – nur schwach von der Dichte abhängig und in der Größenordnung von r_a. Sie stellt eine charakteristische Länge für den hier untersuchten Diffusionsprozeß dar.

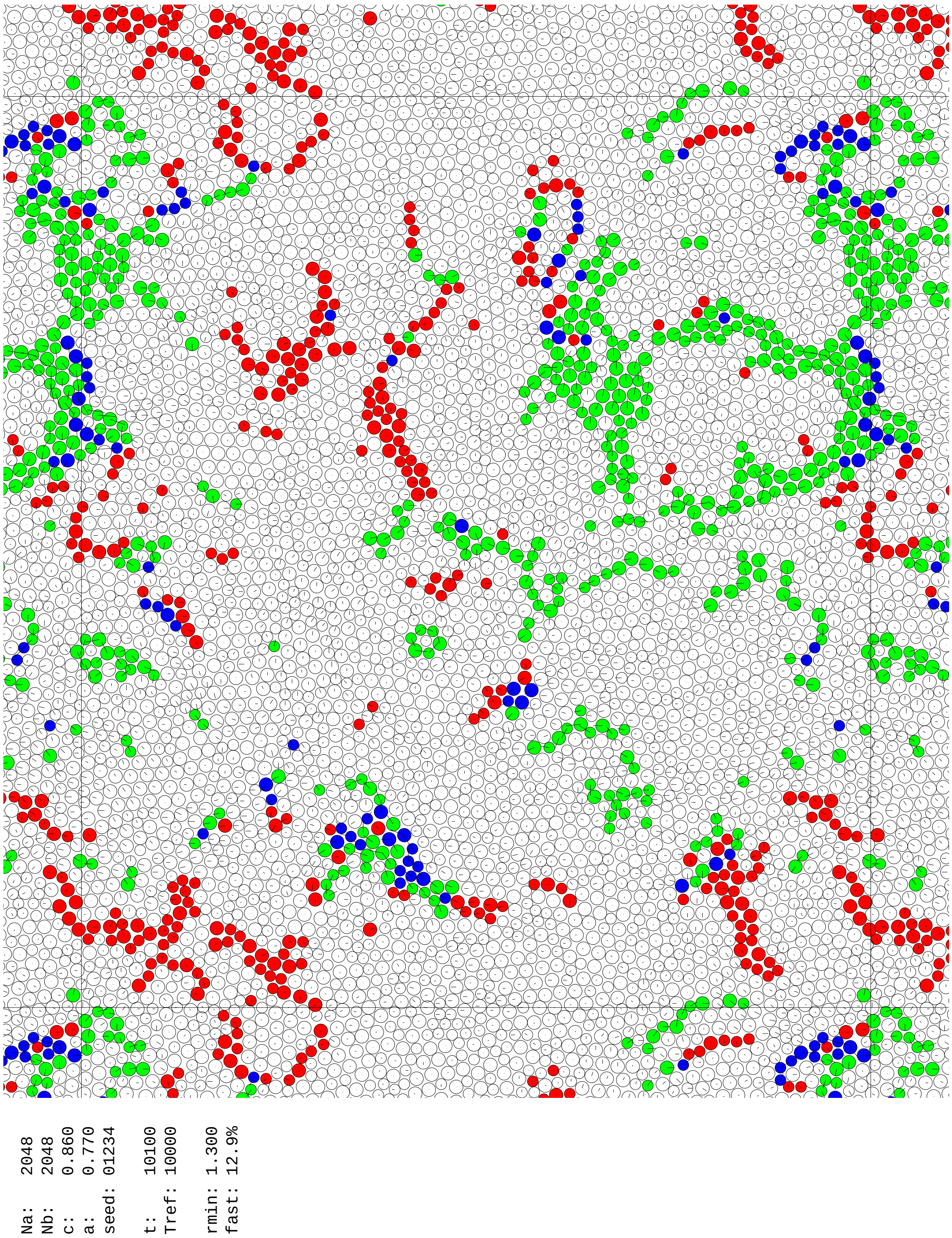


Abbildung 2.20: Konfiguration mit zeitlicher Korrelation schneller Teilchen. Hellgrau: schnell im ersten Intervall, dunkelgrau: schnell im zweiten Intervall, schwarz: schnell in beiden Intervallen. Die beiden Intervalle liegen 100 Zeiteinheiten auseinander. Lediglich ca. 15% der anfangs schnellen Teilchen sind im zweiten Intervall immer noch schnell.

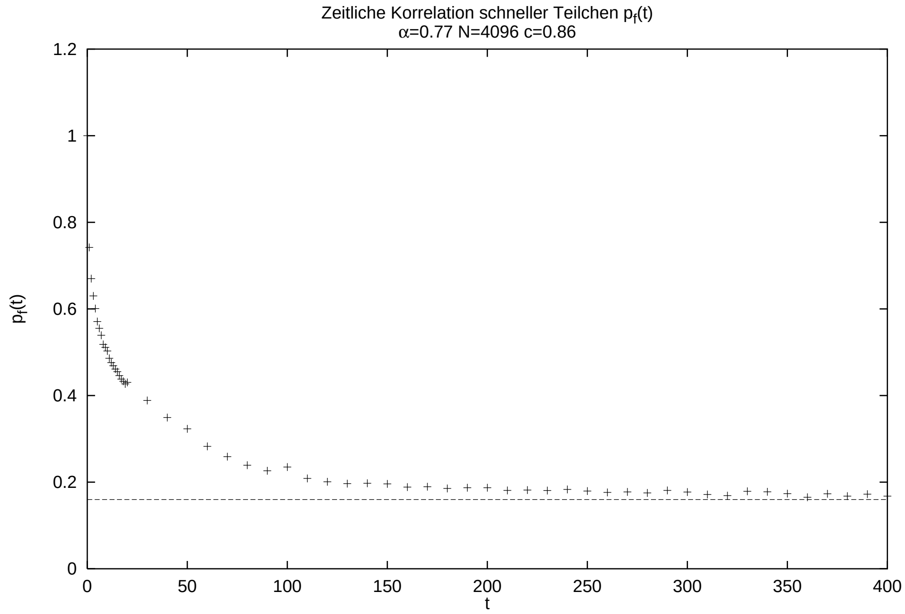


Abbildung 2.21: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein schnelles Teilchen auch nach der Zeit t noch schnell ist, fällt binnen 10 Zeiteinheiten auf die Hälfte ab. Der Grenzwert von 0.16 ist die Grundwahrscheinlichkeit, ein schnelles Teilchen zu finden.

Räumliche Verteilungen von 'schnellen' Teilchen und Teilchen mit gebrochenen Bindungen wurden analysiert und anhand der Paarverteilung bzw. anhand des Strukturfaktors wurde bei diesen Teilchenarten eine Tendenz zur Clusterbildung nachgewiesen. Zudem sind die beiden Teilchenarten untereinander ebenfalls räumlich korreliert.

Die zeitliche Persistenz 'schneller' Teilchen ist schwach. Bereits nach ca. 150 Stößen ist das Teilchen nur noch mit halber Wahrscheinlichkeit 'schnell'. Regionen, die über längere Zeit ($>$ 100 Zeiteinheiten) als unbeweglich oder beweglich einzustufen sind, liegen somit nicht vor. Man kann die Teilchen nur willkürlich in zwei Gruppen von langsamen und schnellen Teilchen einteilen, da eine monotone Verteilung der Verschiebungen vorliegt. Diese Tatsache widerspricht ebenfalls der Idee von längerfristig blockierten oder beweglichen Bereichen.

Dennoch hat die Clusterbildung gezeigt, daß es sich hier um *kooperative Prozesse* handelt. Diese finden in Form von korrelierten Auslenkungen statt, die in Bereichen hoher Scherung gebrochene Bindungen hinterlassen. In Kapitel 4 werden wir noch der *Sprungdiffusion* in der kristallinen Phase nachgehen.

Kapitel 3

Diffusion als Funktion der Systemgröße

3.1 Einführung

In diesem Kapitel soll die Diffusion eines ungeordneten Systems ($\alpha = 0.77$) in Abhängigkeit der Systemgröße und Dichte untersucht werden. Größeneffekte sind interessant, weil sie Aufschluß über charakteristische Längenskalen im System geben können. Wird eine für den Prozess charakteristische Länge vergleichbar mit der Größe des Systems, so ist eine Veränderung des Prozesses zu erwarten, wenn man das System noch kleiner macht. Schließlich kann das System so klein werden, daß der Prozeß gar nicht mehr möglich ist. Zudem ist eine Verstärkung des Größeneffekts mit zunehmender Konzentration zu erwarten.

Die zentrale Größe, die wir hier betrachten wollen, ist das mittlere Verschiebungsquadrat $Q(t)$, welches die mittlere quadratische Strecke angibt, die ein Teilchen im Zeitraum t zurückgelegt hat:

$$Q(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \tag{3.1}$$

Dabei erfolgt die Mittelung über alle Teilchen einer Sorte und über eine ganze Schar von Systemen hinweg.[1] Um sicherzugehen, daß es sich beim Verlauf um reguläre Diffusion handelt, wurde ein Zeitraum betrachtet, in dem ein einzelnes Teilchen mehrere mittlere Abstände zurücklegt. In Abbildung 3.1 ist ein beispielhafter Verlauf von $Q(t)$ aufgetragen.

Die Diffusionskonstante soll als Maß für die Geschwindigkeit der Diffusion dienen, und wird durch einen Fit an die zweite Hälfte des gemessenen Zeitintervalls bestimmt, in dem $Q_i(t)$ linear ist:

$$Q_i(t) = a_i + 4D_i t \qquad \text{Teilchensorte } i = a, b \tag{3.2}$$

[1] Es wurden in den folgenden Simulationen Scharmittel gebildet, mit S Konfiguration à N Teilchen, so daß $S \cdot N = \text{const.} = 2^{18}$, d.h. z.B 64 Konfiguration à 4096 Teilchen oder z.B. 4096 Konfiguration à 64 Teilchen.

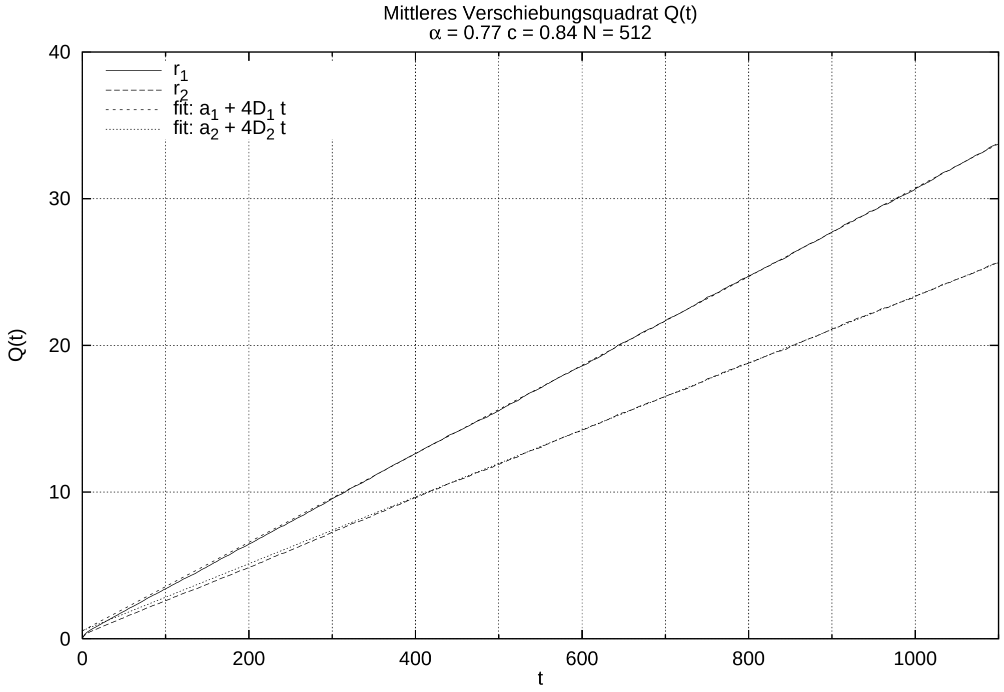


Abbildung 3.1: Zeitlicher Verlauf von $Q(t)$ gemittelt über eine Schar von 512 Proben à 512 Teilchen. Die obere Kurve ist die der kleinen Teilchen, welche erwartungsgemäß schneller sind, und die untere ist die der großen Teilchen. Die Fits nach Gleichung 3.2 erfolgten an die Daten in der zweiten Hälfte des Intervalls (hier $t > 550$), da es recht lange dauert, bis die Kurven in den linearen Bereich übergehen.

Packungsart	Flächenanteil	rel. Konz. c
hcp (max. Packung)	$\varphi_{\mathrm{max}} = \frac{\pi}{\sqrt{12}} \approx 0.907$	$c_{\mathrm{max}} = 1$ per Def.
rcp (*random close*)	$\varphi_{\mathrm{rcp}} \approx 0.82 \pm 0.02$	$c_{\mathrm{rcp}} \approx 0.904$
untersuchter Bereich	$\varphi = 0.69..0.79$	$c = 0.76..0.87$

Tabelle 3.1: Überblick der Dichten und relativen Dichten.

Im Folgenden wird die Diffusionskonstante der kleinen Teilchen betrachtet und einfach mit D bezeichnet. Der Bereich der betrachteten Konzentrationen erstreckt sich von $c = 0.76$ bis $c = 0.87$, wobei dies die relative Konzentration ist, bezogen auf die maximale Packungsdichte φ_{max}. Die maximale Packungsdichte ungeordneter Systeme[2] φ_{rcp} liegt nach [2] bei ≈ 0.82. Die relevanten Konzentrationen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

[2] In der Literatur als *random close packing* bekannt. Die Definitionen sind unterschiedlich, für eine Übersicht, siehe [2].

3.2 Diffusion als Funktion der Konzentration

Die Selbstdiffusion als Funktion der Konzentration ist in Abbildung 3.2 für Systemgrößen von $N = 64$ bis $N = 4096$ aufgetragen. Man sieht klar, daß die Teilchenzahl einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Diffusion hat. An die Resultate wurde eine Kurve nach der Formel von DOOLITTLE [7] bzw. COHEN [5]

$$D(\varphi) = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{\varphi_{\max} - \varphi}\right) \tag{3.3}$$

angepaßt, wobei D als Funktion des Flächenanteils gewählt wurde, damit die Werte der Fitparameter anschaulicher sind. Das Argument der Exponentialfunktion in der Formel wird mit der Theorie des *freien Volumens* begründet. Hiernach beruht die Diffusion auf dem freien Volumen, welches einem Teilchen zur Verfügung steht. Das mittlere *freie* Volumen pro Teilchen $\overline{\nu}_f$ ist das mittlere Volumen pro Teilchen $\overline{\nu} = V/N$ minus dem Volumen ν_0 des Teilchens.

$$\overline{\nu}_f = \overline{\nu} - \nu_0 \tag{3.4}$$

Die freien Volumina ν_f werden aufgrund der statistischen Unabhängigkeit als exponentiell verteilt angenommen:

$$p(\nu_f) = \frac{1}{\overline{\nu}_f} \exp\left(\frac{-\nu_f}{\overline{\nu}_f}\right) \tag{3.5}$$

Die Diffusionsrate ist bestimmt durch die Wahrscheinlichkeit, ein freies Volumen zu finden, welches mindestens einem kritischen freien Volumen ν_c entspricht:

$$D \sim \exp\left(\frac{-\nu_c}{\overline{\nu}_f}\right), \tag{3.6}$$

welches analog zu dem Exponenten in Gleichung 3.3 ist.

Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, lassen sich die Daten gut mit Formel 3.3 beschreiben. Die Fitparameter $\varphi_{\max}$, a und b sind als Funktion von N in Abbildung 3.3 aufgetragen. Wie zu erwarten war, ist der Fitparameter $\varphi_{\max}$ unabhängig von N und beträgt durchschnittlich $\overline{\varphi_{\max}} \approx 0.83$, was wiederum mit φ_{rcp} [2] gut übereinstimmt. Die Abhängigkeit der anderen Parameter von N kann man aufgrund der Streuung nicht so genau bestimmen. Nach der Theorie des freien Volumens skaliert b mit dem Teilchenvolumen, sollte also ebenfalls konstant sein, was in etwa der Fall ist. Der mit N steigende Parameter a spiegelt die Tendenz wieder, daß in größeren Systemen die Diffusion schneller abläuft.

Die zentrale Größe, auf der die obige Theorie beruht, ist das *freie Volumen*, welches aufgrund der Ergebnisse als unabhängig von N anzusehen ist. In [5] wird allerdings ein Hinweis auf einen Beitrag zur Diffusion gegeben, der sehr wohl von der Systemgröße abhängen könnte. Es handelt sich hierbei um die Tatsache, daß der 'Käfig' eines einzelnen Teilchens sich ebenfalls bewegen kann. Wie wir in Kapitel 2 gesehen haben, gibt es Cluster von kollektiven Auslenkungen, bei denen diese 'Käfigbewegung' vorliegt.

Nach dieser Theorie des *freien Volumens* zusammen mit der Idee der 'Käfigbewegung' könnte man die erhöhte Diffusion bei größeren Systemen auf eine erhöhte *kollektive Bewegung* zurückführen.

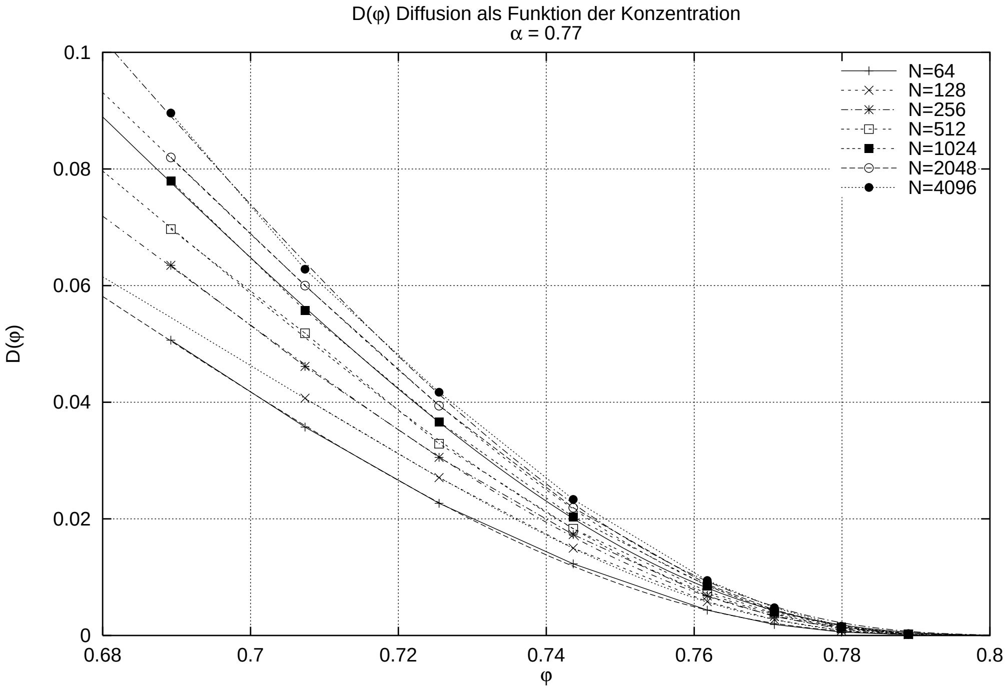


Abbildung 3.2: Diffusion als Funktion von der Konzentration für verschiedene Systemgrößen. Der Fit erfolgte nach Gleichung 3.3.

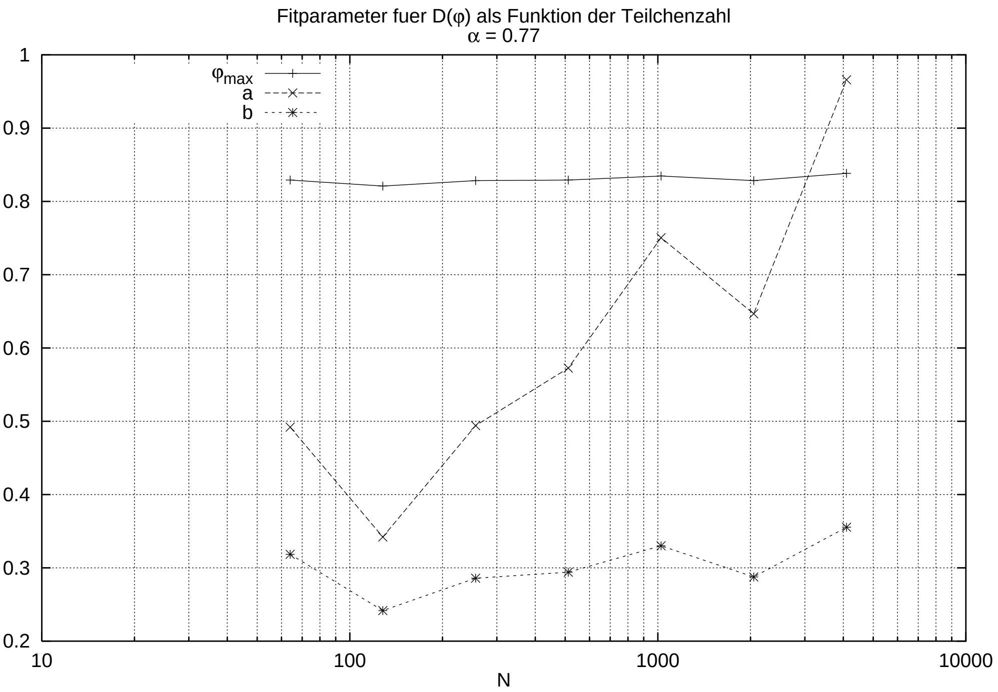


Abbildung 3.3: Die Fitparameter von Gleichung 3.3 als Funktion von N, wobei N logarithmisch aufgetragen ist. Der Parameter $\varphi_{\max}$ ist, wie zu erwarten, nahezu konstant und stimmt in guter Näherung mit φ_{rcp} überein. Die statistischen Fehler der anderen Parameter sind relativ groß und lassen daher allenfalls qualitative Rückschlüsse auf ihre Abhängigkeit von N zu.

3.3 Diffusion als Funktion der Teilchenzahl

Wir haben bereits eine Abhängigkeit von der Teilchenzahl gefunden, in Form des Fitparameters a in Gleichung 3.3, dessen Zusammenhang mit N wir aber noch nicht ermittelt haben. Es soll nun die Funktion $D(N)$ direkt untersucht werden. Worauf sind Größeneffekte zurückzuführen? Aufgrund der Eingeschränktheit des Systems ist es zu erwarten, daß kleinere Systeme eine geringere Diffusion aufweisen. Dies würde darauf beruhen, daß großflächige Bereiche von kollektiven Auslenkungen (s. etwa Abbildung 2.1, S. 12) weniger möglich sind. Die hohe Dichte macht eine unabhängige Bewegung einzelner Teilchen unmöglich. Ein Teilchen 'spürt' die Größe des Systems.

In der Literatur ist auch von *caging* die Rede, und es wird zwischen schnellen und langsamen Teilchen unterschieden, die ihre 'Identität' als schnelles oder langsames Teilchen für längere Zeit beibehalten [12]. Die Teilchen sind auf einem Bereich eingesperrt, weil kein freies Volumen zu Verfügung steht, und es müssen erst viele benachbarte Teilchen ausweichen, bis eine Bewegung möglich ist. Die Größe der Nachbarschaft, die sich erst bewegen muß, läßt sich etwa bei Gittergasen exakt analysieren [14, 23]. Bei einem kontinuierlichem Modell ist diese sogenannte *Kooperativitätslänge* nicht direkt erfaßbar.

Neben anschaulichen Überlegungen von eingeschränkter Geometrie und kooperativen Prozessen gibt es einen anderen, wesentlichen Effekt. Ende der 60er Jahre hat man festgestellt, daß die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion in Systemen harter Scheiben (bzw. Kugeln in 3D) nicht exponentiell, sondern 'nur' mit $t^{-d/2}$ abfällt, wobei d die Dimension des Systems bezeichnet (sog. *long time tails*). Alder und Wainwright [1] haben dies anschaulich durch ein hydrodynamisches Modell erklärt und auch durch einen Vergleich der numerischen Integration der Navier-Stokes-Gleichung mit Molekulardynamik-Simulationen erhärtet: Anfangs trägt ein einzelnes Teilchen den Impuls des Systems und alle umgebenen Teilchen sind der Einfachheit halber in Ruhe. Zu einem späteren Zeitpunkt hat sich der Impuls über eine Länge $(\nu t)^{1/2}$ ausgebreitet und aufgrund der Impulserhaltung muß die Geschwindigkeit mit $(\nu t)^{-d/2}$ abfallen (ν ist die kinematische Viskosität). Das Verschiebungsmuster ist in Abbildung 3.4 skizziert. Durch den sogenannten *Backflow* 'treibt' sich das Teilchen wieder selbst an, so daß die Geschwindigkeit länger erhalten bleibt. Dies führt zu den sogenannten *long time tails* in der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion.

Der t^{-1}-Abfall der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion führt dazu, daß die Diffusion im zweidimensionalen System logarithmisch mit N divergiert. Im unendlichen zweidimensionalen System wäre die Diffusionskonstante also gar nicht definiert! Die Ergebnisse der Simulation sollen auf diese Überlegungen hin untersucht werden.

Die Werte für die Diffusionskonstante wurden für die Größen $N = 64$ bis $N = 4096$ und die Konzentrationen $c = 0.76$ bis $c = 0.87$ ermittelt, und an folgende Funktion gefittet:

$$D_c(N) = a_c + b_c \ln N \tag{3.7}$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 als Kurve aufgetragen. Die Daten geben im hier untersuchten Bereich – auch bei hohen Konzentrationen und kleinen Systemen – den logarithmischen Zusammenhang gut wieder. Allerdings bedarf es hier eines größeren Spektrums von N, um etwa von einem schwachen Potenzgesetz zu unterscheiden.

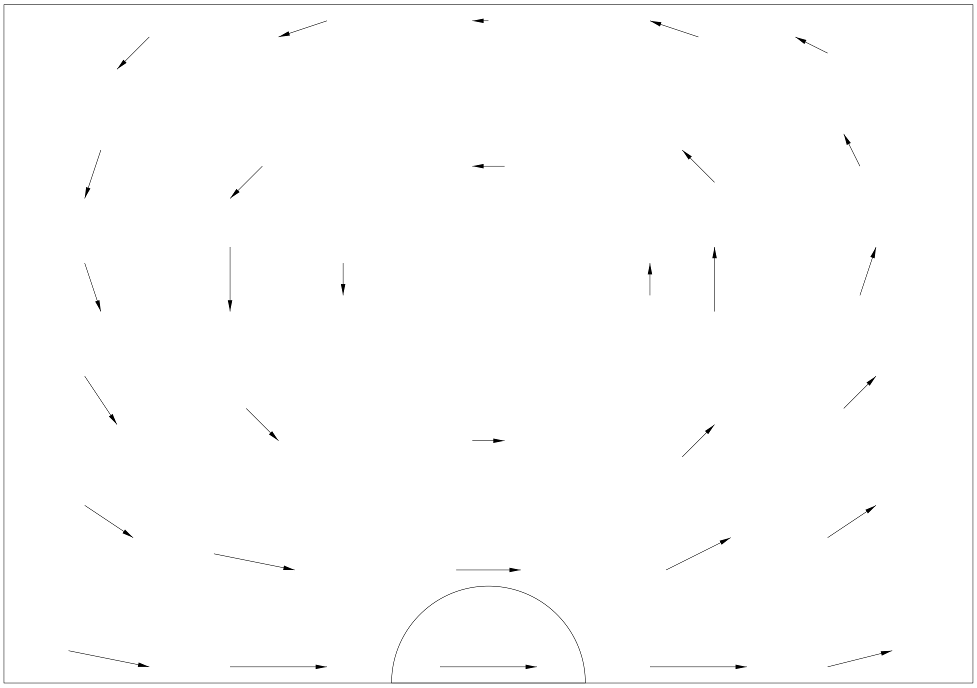


Abbildung 3.4: Skizze des Verschiebungsmusters beim *Backflow*. Das Teilchen, welches den anfänglichen Impuls trägt, ist als Halbkreis gekennzeichnet. Die Verschiebungen kommen wieder auf das Teilchen zurück, so daß sich der ursprüngliche Impuls teilweise wieder auf das Teilchen überträgt.

Um die Abhängigkeit der Diffusionskonstante D von beiden Größen – der Konzentration und der Teilchenzahl – zusammenhängend auszudrücken, kann man den Fit in Gleichung 3.3 um die logarithmische N-Abhängigkeit erweitern:

$$D(N, c) = (a_1 + a_2 \ln N) \cdot \exp\left(-\frac{b}{c_{\max} - c}\right). \tag{3.8}$$

Dieser Fit der zweidimensionalen Funktion $D(N, c)$ ist in Abbildung 3.6 dargestellt, wobei D und N logarithmisch aufgetragen sind, um das Spektrum der D-Werte besser wiederzugeben.

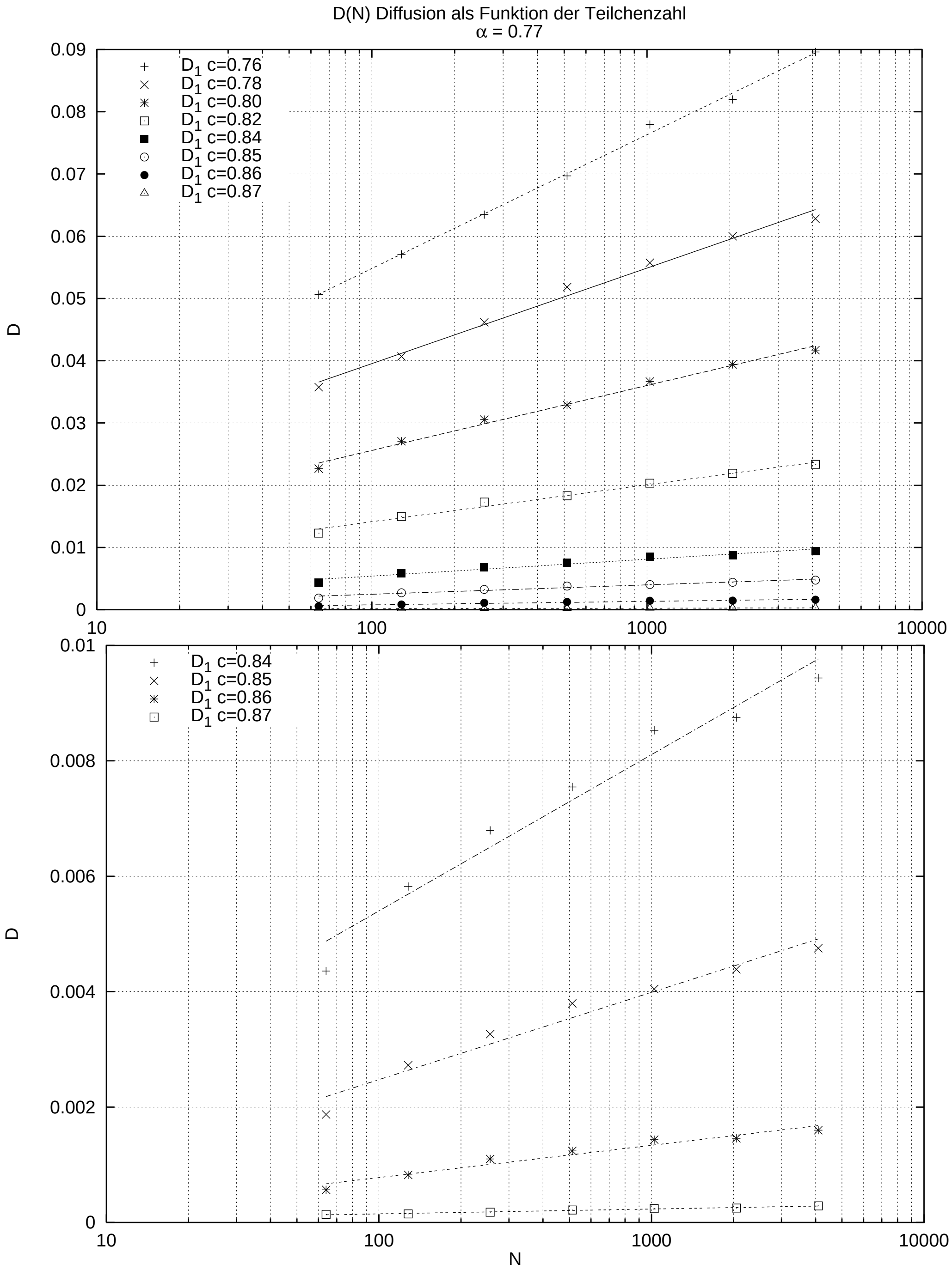


Abbildung 3.5: Die Diffusion als Funktion der Teilchenzahl für $N = 64$ bis $N = 4096$ und $c = 0.76$ bis $c = 0.87$, wobei N logarithmisch aufgetragen ist. Im oberen Bild sind alle Konzentration aufgetragen, im unteren nochmal die hohen Konzentrationen bei vergrößerter Y-Achse. Man sieht, daß ein Fit an $\ln N$ möglich ist. Allerdings scheint D bei $N = 64$ schneller als mit $\ln N$ abzufallen.

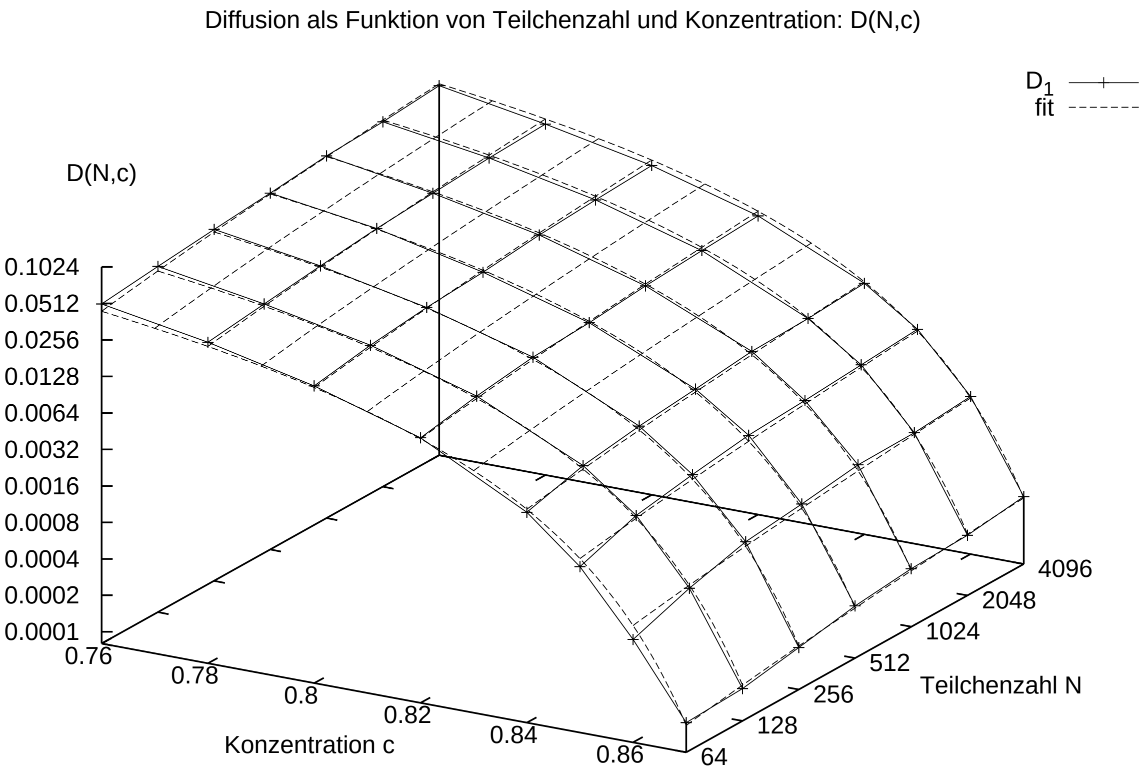


Abbildung 3.6: Die Diffusion als Funktion der Teilchenzahl und Konzentration für $N = 64$ bis $N = 4096$ und $c = 0.76$ bis $c = 0.87$, wobei N und D logarithmisch aufgetragen sind. Die gestrichelte Fläche ist der Fit nach Gleichung 3.8. Die reine Rechenzeit für diese Daten betrug vorsichtig abgeschätzt etwa 50 Tage auf einem Cluster von etwa 10 Pentium-Rechnern.

3.4 Diffusion in sehr kleinen Systemen

Die ursprüngliche Idee war, bei kleineren Systemen ein Abfall der Diffusion vorzufinden, aufgrund der Eingeschränktheit des Systems. Um dieser Überlegung weiter nachzugehen, wurden noch kleinere Systeme betrachtet, bei Konzentrationen bis zur maximalen Packungsdichte. Bei den hier herrschenden 'Zwangsbedingungen' in Form gegenseitiger Behinderung wäre ein abruptes 'Verschwinden' der Diffusion denkbar, sobald die Geometrie der Anordnung keine Umlagerungen mehr zuläßt.

Untersucht wurden jeweils Scharen von 2000 Proben mit 16 und 64 Teilchen bei Radienverhältnissen von $\alpha = 0.77$ und $\alpha = 1$ bei quadratischen Randbedingungen. Aufgezeichnet wurde die Diffusion D als Funktion der relativen Konzentration c, wobei D wiederum durch einen Fit an das Verschiebungsquadrat nach Gleichung 3.2 ermittelt wurde. Die Ergebnisse für $N = 16$ sind in Abbildung 3.7 aufgetragen.

Dem bidispersen System, dessen Diffusion der Gleichung 3.3 entsprechend verläuft, steht das monodisperse System gegenüber, dessen Diffusion bei zunehmender Konzentration einen gegenläufigen Beitrag aufweist. Dieser bewirkt bei ≈ 0.855 ein lokales Maximum, um dann bei noch höheren Konzentrationen aufgrund der eingeschränkten Geometrie zu 'versiegen'. Dieser Beitrag beruht auf Ketten bestehend aus 4 Teilchen, die unter Ausnutzung der Randbedingungen als geschlossene Kette 'springen' (sogenannte *periodische Ketten*, s. Abbildung 4.7 auf Seite 53 für ein

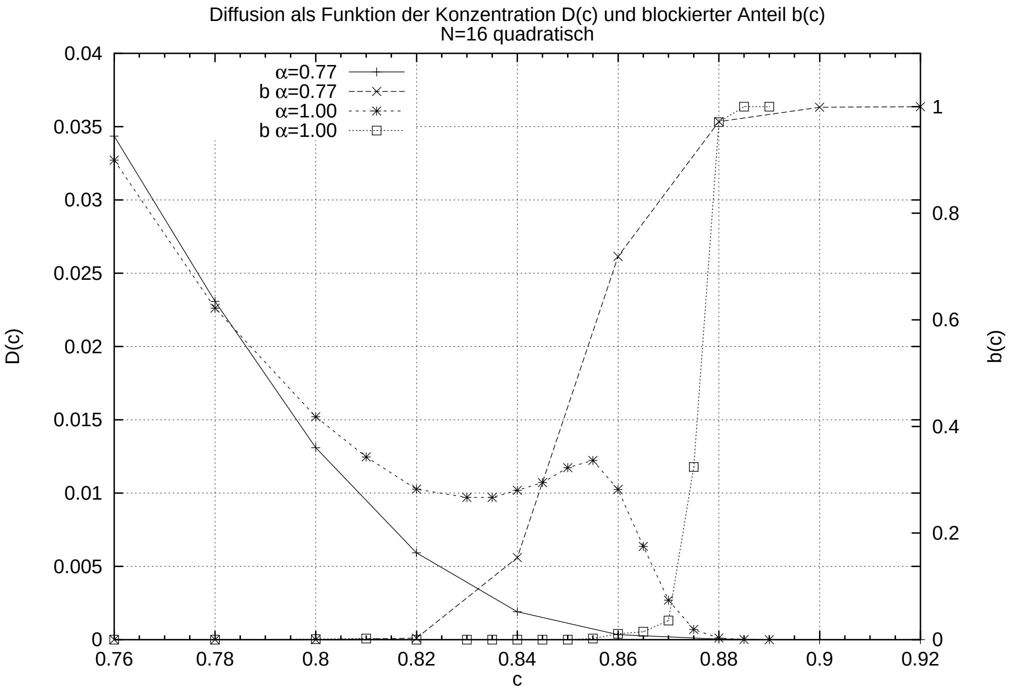


Abbildung 3.7: Die Diffusion als Funktion der Teilchenzahl für $N = 16$ bei $\alpha = 0.77$ und $\alpha = 1$. Das monodisperse System weist mit abnehmender Konzentration einen ansteigenden Beitrag auf, welcher bei ≈ 0.855 ein Maximum erreicht. Dieser Effekt beruht auf *periodischen Ketten* (s. Text). Auf der rechten Skala ist für die beiden Radienverhältnisse jeweils der 'blockierte Bruchteil' $b(c)$ der Proben aufgetragen.

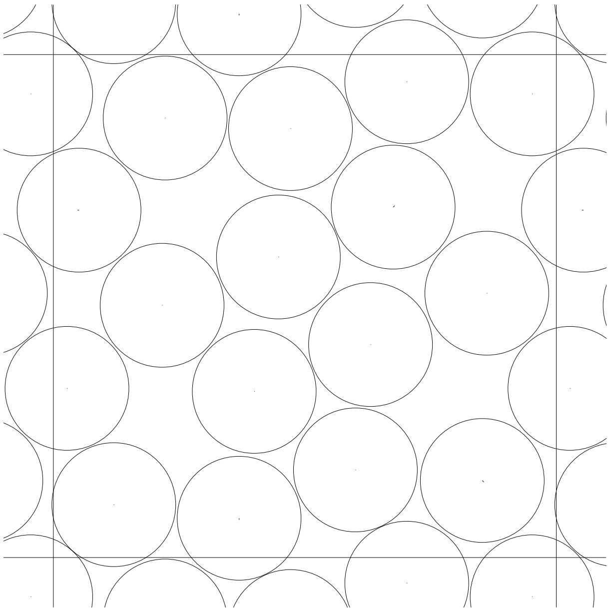


Abbildung 3.8: Beispiel einer blockierten Konfiguration bei $N = 16$, $\alpha = 1$ und $c = 0.86$. Die Teilchen haben eine 'ungünstige' Anordnung von vier 5er-Ringen, welche große Hohlräume bilden, die aber nicht zur Diffusion genutzt werden können (sog. *arching*).

Translationsmuster einer solchen Kette). Dieser Beitrag ist recht 'unphysikalisch', da er auf der 'Ausnutzung' der periodischen Randbedingungen beruht. Der Vergleich mit dem bidispersen System zeigt, daß der Größenunterschied der Teilchen solche Umlagerungen unterdrückt.

Um dem 'Blockieren' des Systems auf die Spur zu kommen, wurden die einzelnen Proben in jeder Schar auf ihr mittleres Verschiebungsquadrat hin untersucht und als 'blockiert' eingestuft, wenn das $Q(t)$ bei $t = 1000$ ein Mindestmaß unterschritten hatte (in diesem Zeitraum finden ≈ 120.000 Stöße statt). Dieser 'blockierte Bruchteil' b ist ebenfalls in Abbildung 3.7 als Funktion von c aufgetragen. Die Blockierung setzt beim bidispersen System schon ab $c \approx 0.82$ ein, beim monodispersen System hingegen, geschieht dies erst bei $c \approx 0.855$, gerade da, wo die Diffusionskonstante ein Maximum erreicht. Ein Beispiel einer blockierten monodispersen Probe ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Trotz der großen Hohlräume kann aufgrund der gegenseitigen Behinderung keine Umlagerung stattfinden. Ob diese Probe tatsächlich für immer blockiert ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.[3]

Unter den 2000 bidispersen Proben bei $c = 0.86$ wurde eine einzige Konfiguration gefunden, die als permanent blockiert anzusehen ist (s. Abbildung 3.9). Alle anderen Proben, die aufgrund des oben genannten Kriteriums als 'blockiert' eingestuft wurden, scheinen bei genauerem hinsehen zumindest nich permanent blockiert zu sein (s. Abb. 3.10). Bei diesem Bruchteil ist lediglich im betrachteten Zeitintervall $t = 1000$ kein Diffusionsprozess aufgetreten.

[3] Für eine Abhandlung blockierter Scheiben bei kreisförmigen Randbedingungen, siehe [19].

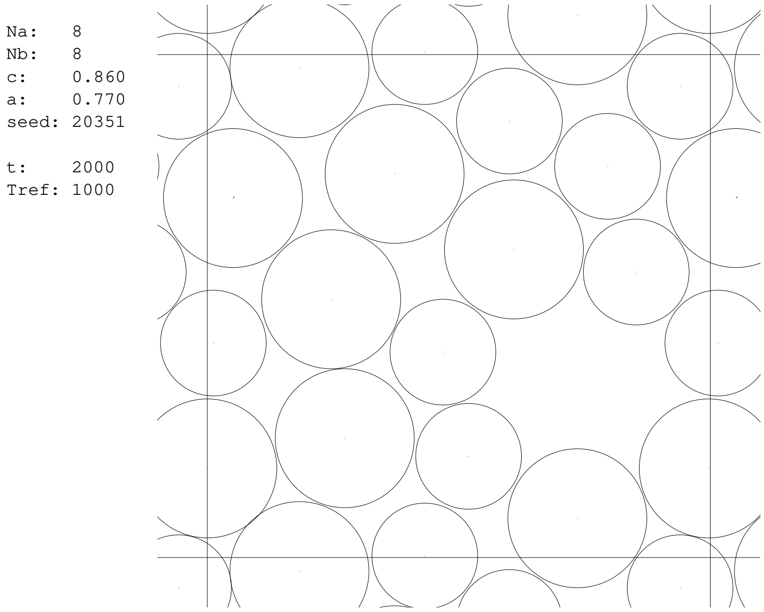


Abbildung 3.9: Beispiel einer blockierten Konfiguration bei $N = 16$, $\alpha = 0.77$ und $c = 0.86$. Diese Anordnung ist als seltener Fall einzustufen. Unter 2000 Proben ist dies die einzige, die echt blockiert zu sein scheint.

Auf eine weitere Untersuchung der kleinen System wurde verzichtet, da eine genauere – geometrische – Analyse sehr aufwendig wäre. Zudem haben die periodischen Randbedingungen in diesem Modell die störende Nebenwirkung in Form von *periodischen Ketten*. Feste Randbedingungen wären hier wohl besser geeignet, wie zum Beispiel in [13] vorgeschlagen wurde. Ergänzend wird in Kapitel 4 die Sprungdiffusion in der kristallinen Phase näher untersucht, wo ebenfalls *kooperative Prozesse* eine Rolle spielen.

3.5 Zusammenfassung

Die Abhängigkeit der Diffusion von der Konzentration ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie des freien Volumens, wobei die maximale Packungsdichte aufgrund der Fitdaten als *unabhängig* von der Systemgröße anzusehen ist. Dabei wurde ein Wert für die maximale ungeordnete Packungsdichte φ_{rcp} (*random close packing*) ermittelt, der gut mit dem Literaturwert übereinstimmt. Die logarithmische Divergenz der Diffusion ($D \sim \ln N$) aufgrund der schwach abfallenden Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (*long-time tails*) konnte im untersuchten Spektrum von N ebenfalls bestätigt werden. Darüber hinaus wurde keine weitere Abhängigkeit von der Systemgröße festgestellt.

Kleinste Systeme können bei hohen Konzentrationen aufgrund der geometrischen Einschränkungen 'blockieren'. Allerdings führen die periodischen Randbedingungen bei solch kleinen Systemen auch zu 'unphysikalischen' Kettenbewegungen quer durch die Probe.

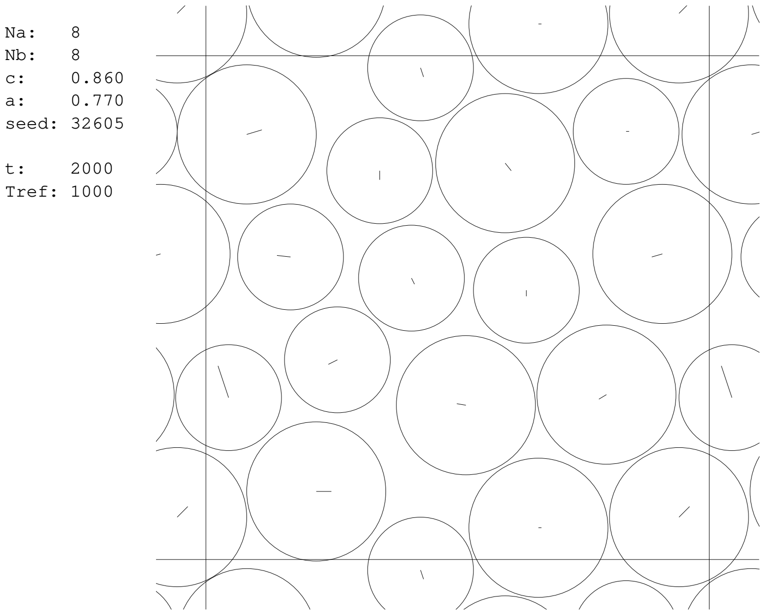


Abbildung 3.10: Diese Probe wurde als 'blockiert' eingestuft, weil im Intervall von $t = 1000$ kein nennhafter Anstieg im Verschiebungsquadrat verzeichnet wurde (in diesem Zeitraum erfährt ein Teilchen im Mittel $\approx$ 15.000 Stöße). Anhand der Anordnung dürfte aber eine Umlagerung möglich sein.

Kapitel 4

Diffusion in der kristallinen Phase

4.1 Einführung

Die hier untersuchten Systeme sind binäre Mischungen in gleichen Anteilen von großen und kleinen Scheiben mit einem Radienverhältnis $\alpha = 0.84$. Die relative Konzentration beträgt $c = 0.85$. Unter diesen Bedingungen bildet sich ein hexagonales Gitter aus, wobei keine Entmischung der beiden Teilchensorten stattfindet. Aufgrund der unterschiedlichen Radien ist die Gitterstruktur im Vergleich zum Einkomponentensystem weniger perfekt und damit beweglicher. Diese Struktur ist in einer Beispielkonfiguration in Abbildung 4.1 dargestellt.

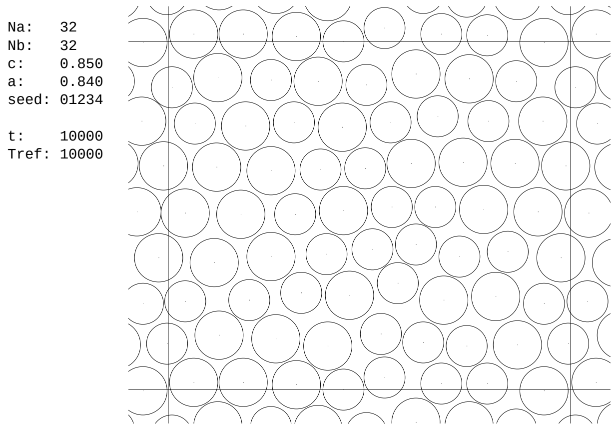


Abbildung 4.1: Eine 8x8 Probe als Beispiel. Die kristalline Anordnung ist gut erkennbar.

Da man in diesen Systemen von Gitterplätzen sprechen kann, werden als Bewegungen *Schwingungen* der einzelnen Teilchen um ihren Gitterplatz erwartet, sowie *Sprünge* von einem Gitterplatz zum nächsten. Ein Teilchen kann bei einer solchen Dichte nur auf einen Nachbarplatz springen. Dieser Platz ist in der Regel aber ebenfalls besetzt. Ein Sprung ist nur möglich, wenn mehrere Teilchen, die benachbart sind, *zeitlich koordiniert* springen. Aufgrund dieses räumlichen und zeitlichen Zusammenspiels spricht man von *kooperativen Prozessen*.

Ein exemplarischer Kettensprung ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Vektoren zeigen die Verschiebung an, die ein Teilchen bezüglich einer Referenzzeit (in der Abbildung mit T_{ref} gekennzeichnet) erfahren hat. Man kann auch sagen, die Vektoren zeigen von der ursprünglichen auf die aktuelle Position.

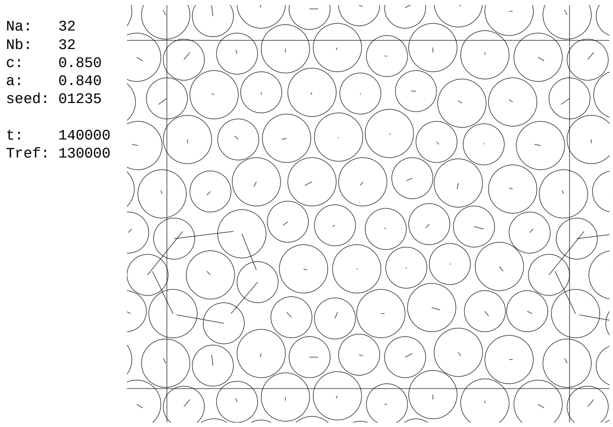


Abbildung 4.2: Exemplarischer Kettensprung. 6 Teilchen sind koordiniert auf ihren Nachbarplatz 'gesprungen'.

Es gilt nun, jegliche Umlagerungen, die in solchen Systemen vorkommen können, qualitativ und quantitativ zu charakterisieren. Bevor wir auf die einzelnen Charakterisierungsmöglichkeiten zu sprechen kommen, werden noch die beiden hier verwendeten Größen vorgestellt, sowie zwei Hilfsmittel zur besseren Analyse.

4.1.1 Das mittlere Verschiebungsquadrat $Q(t)$

Das mittlere Verschiebungsquadrat $Q(t)$ ist hier folgendermaßen definiert:

$$Q(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \tag{4.1}$$

Es drückt die mittlere quadratische Entfernung eines Teilchens aus, vom Ort zum Zeitpunkt t bis zum Ort zum Zeitpunkt 0. In den Untersuchungen der kristallinen Proben bezieht sich $Q(t)$ auf das Teilchenmittel einer *einzelnen Probe*. Für die ideale Diffusion gilt:

$$Q(t) = 4D_s t \tag{4.2}$$

Bei den in diesem Kapitel betrachteten einzelnen Systemen wird dieses Verhalten nicht beobachtet, zum einen, weil $Q(t)$ nur von einzelnen Proben bis 1024 Teilchen gemittelt wird[1], und zum anderen, weil keine normale Diffusion vorliegt, wie wir in den Beispielen sehen werden.

[1] Um die statistischen Schwankungen weitgehend zu eliminieren, bedarf es eines relativ großen *Scharmittels*, beispielsweise 2048 Konfiguration à 64 Teilchen (s.a. Kapitel 3).

4.1.2 Die Kristallinität g_6

Die Größe $g_6(t)$ ist ein Maß für die kristalline Ordnung des einzelnen Systems. Sie ist folgendermaßen definiert [9]:

$$g_6 = \frac{1}{2N_{\text{vor}}} \sum_{<i,j>} \sum_{<k,l>} \cos(6 \cdot \varphi_{i,j;k,l}) \tag{4.3}$$

$$\cos\varphi_{i,j;k,l} = \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{kl}}{|\vec{r}_{ij}||\vec{r}_{kl}|} \tag{4.4}$$

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \tag{4.5}$$

Dies heißt: 'g_6 ist die Mittelung über den 6-fachen Zwischenwinkel aller Kombinationen zweier Nächster-Nachbar-Paare.' Der Faktor N_{vor} in der Normierung ist die Zahl der Voronoi-Nachbar-Verbindungsvektoren.[2]

$$N_{\text{vor}} = \frac{1}{2} \sum_{<i,j>} 1 \tag{4.6}$$

Die *nächsten Nachbarn* eines Teilchens sind durch die Konstruktion des Voronoi-Polygons bestimmt [8]. Dieses Polygon ist in der Festkörperphysik auch als *Wigner-Seitz-Zelle* bekannt. Jeder (potentielle) Nachbar, dessen Mittelsenkrechte zur Bildung des Polygons beiträgt, ist ein Voronoi-Nachbar des betrachteten Teilchens.

Im perfekten Kristall – dem hexagonalen Gitter – ist das Voronoi-Polygon ein gleichseitiges Sechseck und der mögliche Zwischenwinkel zwischen zwei beliebigen Voronoi-Nachbar-Verbindungsvektoren ist ein ganzzahliges Vielfaches von 60 Grad. Durch Multiplikation mit dem Faktor 6 ist der Cosinus dieses Winkels immer 1 und in diesem perfekten Fall ist g_6 durch seine Normierung ebenfalls 1.

Jede Abweichung vom perfekten Gitter führt also zu einer Absenkung der *Kristallinität* g_6. Bei Systemen mit Dichten unter der maximalen Packungsdichte ist g_6 aufgrund der Auslenkungen von der Ruhelage bereits abgesenkt, selbst wenn die Anordnung topologisch gesehen noch frei von Gitterfehlern ist. Mit sinkender Konzentration und vom Wert 1 zunehmend abweichendem Radienverhältnis α sinkt die *Kristallinität* g_6 verständlicherweise bis zum Wert 0 ab.

Diese Abhängigkeit $g_6(\alpha)$ ist in Abbildung 4.3 zu sehen.[3] Bei Radienverhältnissen unterhalb von 0.7 findet teilweise Entmischung statt, so daß durch die Anordnung der g_6-Wert quasi verschwindet (s. Abbildung 4.5 links). Interessanterweise gibt es ab $\alpha \approx 0.875$ einen Abfall in g_6. Die Proben haben es vorgezogen, sich nicht entlang des periodischen Rechtecks auszurichten (s. Abbildung 4.5 rechts). Die dabei entstehenden Gitter haben zwangsweise mehr Fehler, was zu einer Absenkung von g_6 führt. Im Beispiel in Abschnitt 4.3.4 werden wir eine 'schräge' Probe genauer untersuchen (allerdings bei $\alpha = 0.84$ und $N = 1024$).

---

[2] Der Faktor $\frac{1}{2}$ ist notwendig, weil in der Summe jeder Verbindungsvektor zweifach vorkommt.

[3] In jeden Punkt ist ein 20-faches Scharmittel eingegangen, wobei bei jeder Probe 10 Werte von g_6 in einem Zeitraum von 100 Zeiteinheiten ermittelt wurden.

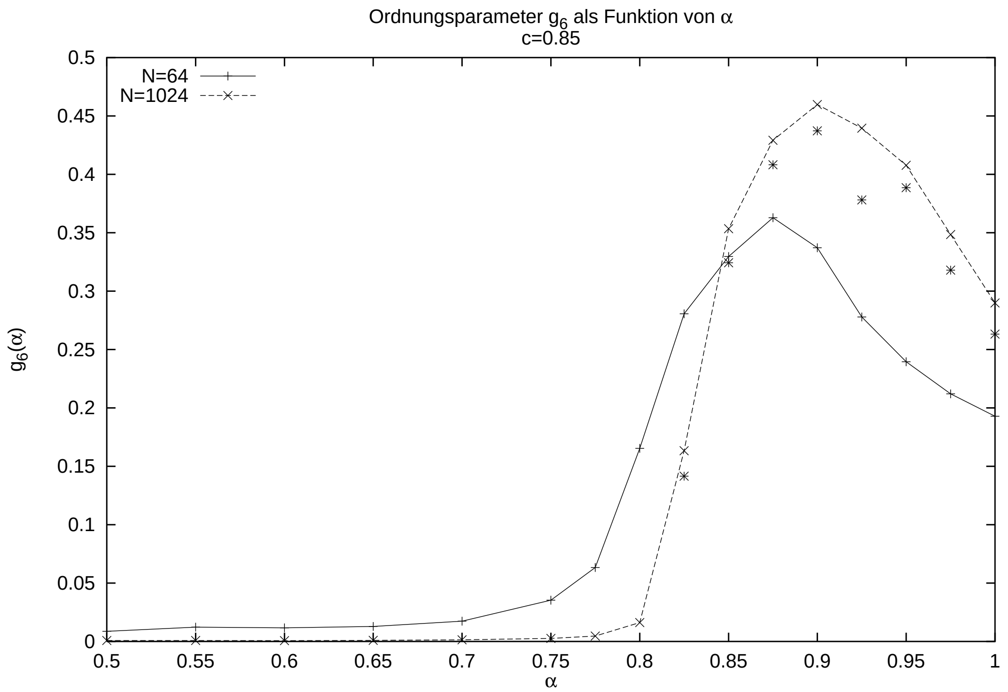


Abbildung 4.3: Kristallinität $g_6(\alpha)$ für Systeme mit 64 Teilchen (durchgezogen) und 1024 Teilchen (gestrichelt) mit relativer Konzentration $c = 0.85$. Die Absenkung bei niedrigem α beruht auf Entmischung, die bei hohem α auf Gitterfehlern und Domänenbildung. Bei der relativ kleinen Schar von 20 Systemen pro Meßpunkt waren vor allem bei 1024er-Systemen 'Ausreißer' dabei mit zwei oder mehr Domänen, die aus dem Scharmittel rausgenommen wurden (s. Abb. 4.4 für ein Beispie). Die Sternchen kennzeichnen die Mittelwerte der Schar inklusive der Ausreißer.

4.1.3 Zeitliche Mittelung der Lagen

Bei der Analyse einzelner Konfigurationen ist es oft von Vorteil, nicht eine einzelne Momentaufnahme zum Zeitpunkt t zu betrachten, sondern die zeitlich gemittelten Lagen der einzelnen Teilchen im Intervall $t_1..t_2$. Die gemittelte Konfiguration $\vec{R}_i$ ist bestimmt durch:

$$\vec{R}_i(t_1, t_2) = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \vec{r}_i(t) \mathrm{d}t \qquad i = 1..N \tag{4.7}$$

Bei Momentaufnahmen sind die Auslenkungen der einzelnen Teilchen aus ihrer Ruhelage oft recht stark. Bei der zeitlichen Mittelung werden diese Auslenkungen eliminiert und die Topologie ist besser erkennbar. Dies ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Betrachtung von Verschiebungsmustern, wie wir in den Beispielen in Abschnitt 4.3 sehen werden. Die Wirkung soll jedoch gleich in der Abbildung 4.6 demonstriert werden. Natürlich dürfen im Mittelungsintervall keine Änderungen der Topologie stattfinden, sonst sind die gemittelten Positionen keine echten Ruhelagen. Umlagerungen machen sich in gemittelten Bildern durch überlappende Teilchen bemerkbar.

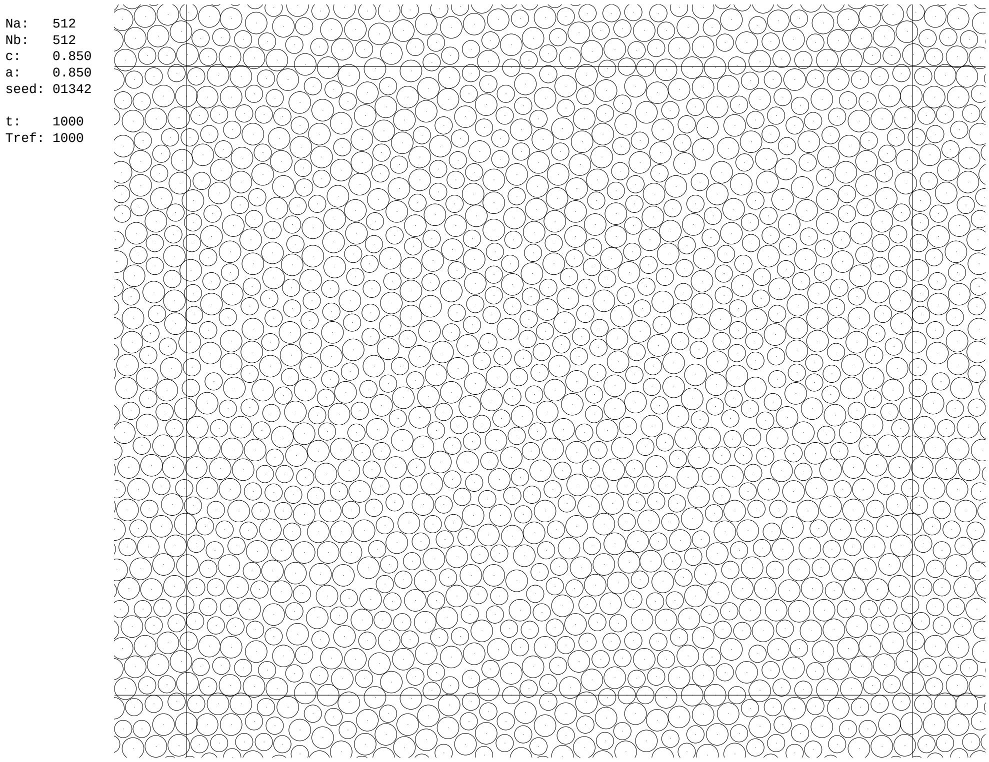
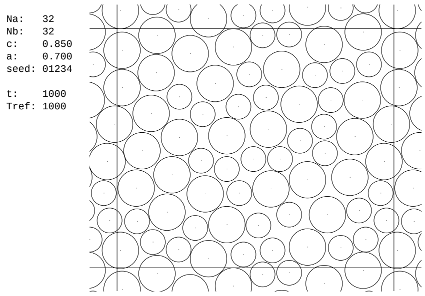


Abbildung 4.4: Konfiguration mit zwei Domänen bei 1024 Teilchen und $\alpha = 0.85$ und $c = 0.85$. In der Mitte, am oberen und am unteren Rand ist eine vertikale Domänengrenze zu erkennen. Durch die Domänenbildung sinkt der g_6-Wert von ca. 0.35 (1 Domäne) auf ca. 0.05 (2 Domänen).



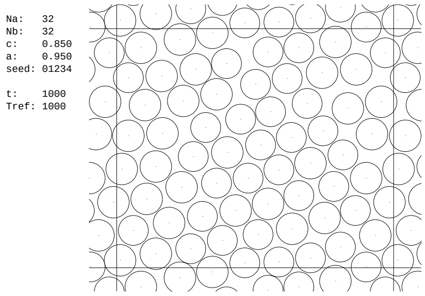


Abbildung 4.5: Links: bei Radienverhältnissen unterhalb von 0.7 findet (wie hier) teilweise Entmischung statt, und der g_6-Wert verschwindet quasi. Rechts: bei sehr ähnlichen Radienverhältnissen ab ≈ 0.9 sind die Teilchen in den meisten Proben (wie hier bei $\alpha = 0.95$) schräg ausgerichtet, was zu Gitterfehlern und zur Absenkung der Kristallinität g_6 führt (s.a. Abschnitt 4.3.4). Diese Beobachtungen gelten für $N = 64$ und für die relative Konzentration von $c = 0.85$.

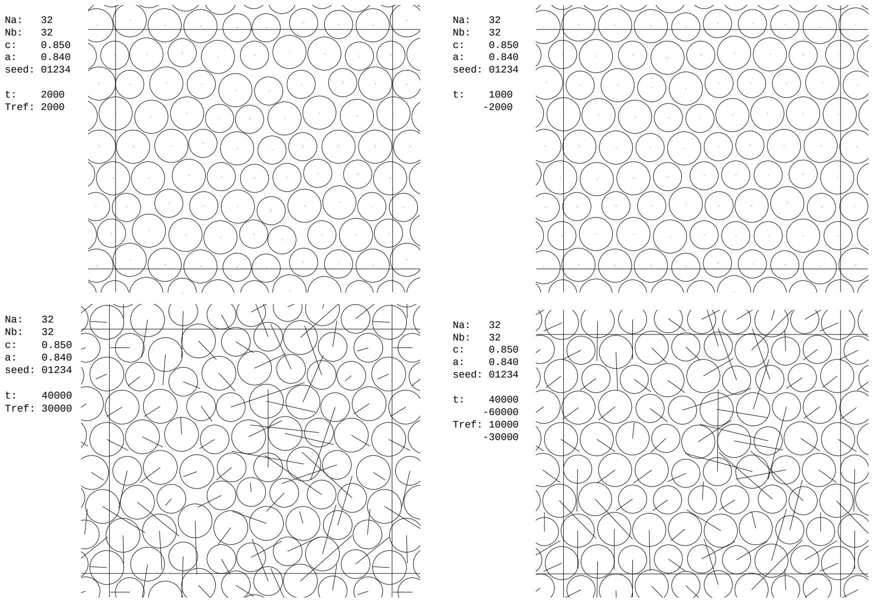


Abbildung 4.6: Vergleich zwischen Momentaufnahme (oben links) und gemittelten Lagen (oben rechts). Auch bei Verschiebungsmustern liefert die Mittelung ein klareres Bild. Unten links ist ein Verschiebungsmuster zwischen zwei Momentaufnahmen zu sehen, unten rechts ist die gleiche Verschiebung als Differenz zwischen zwei gemittelten Konfigurationen zu sehen.

4.1.4 Kompensation der Gitterverschiebung

Neben der Mittelung der Lagen ist die *Kompensation der Gitterverschiebung* ebenfalls ein wichtiges Mittel zur Betrachtung von Verschiebungsmustern. Bei kleinen Systemen kann sich die Lage des gesamten Gitters merklich verschieben. Grund sind Umlagerungen, die sich über das gesamte System erstrecken und über die periodischen Ränder 'springen'. Verschiebt sich beispielsweise eine Kette von 8 Teilchen um einen Platz nach oben, so muß der Rest des Systems leicht nach unten wandern, um den Schwerpunkt zu wahren[4] (s. Abb. 4.7).

Bei der Kompensation wird die Endkonfiguration zurückgeschoben, damit die Lage des Gitters effektiv unverändert bleibt. Der optimale Verschiebungsvektor wird nach folgendem Kriterium ausgewählt. Der Vektor soll:

- die Anzahl der *nicht-springenden Teilchen* maximieren
- dabei das Verschiebungsquadrat der *nicht-springenden Teilchen* minimieren

Das zweite Kriterium ist relevant, wenn mehrere Gitterverschiebungen zur gleichen Anzahl von *nicht-springenden Teilchen* führen[5]. Es dient dazu, die Restvektoren

[4]Der Schwerpunkt ist durch das Umklappen der Teilchen eigentlich keine Erhaltungsgröße. Für obige Überlegung denkt man sich das Umklappen der Teilchen 'kurz' weg. Hingegen ist der Gesamtimpuls des Systems immer konstant 0, da sich der Impuls eines Teilchens beim Umklappen nicht ändert.

[5]Dies ist bei einem kontinuierlichem Spektrum von Gitterverschiebungen eigentlich immer der Fall.

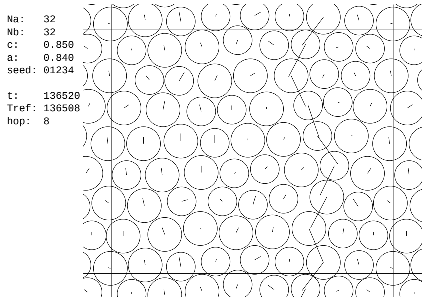


Abbildung 4.7: Die nicht-springenden Teilchen kompensieren die Bewegung der Kette (s. Region links). Dadurch verschiebt sich die Lage des Gitters.

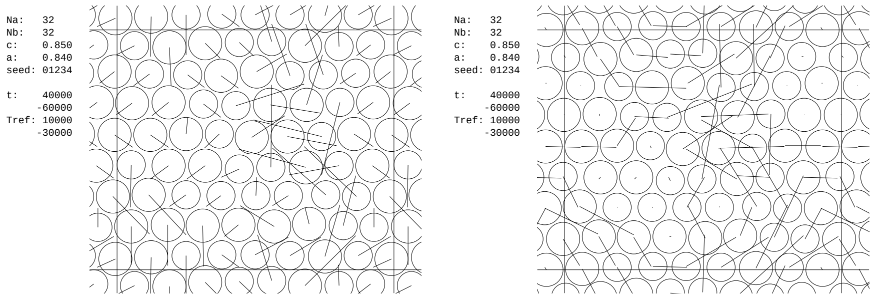


Abbildung 4.8: Vergleich zwischen Verschiebungsmuster ohne Kompensation (links) und mit Kompensation (rechts). Bei beiden Bildern sind die Lagen zeitlich gemittelt (vgl. Abb. 4.6).

der *nicht-springenden Teilchen* möglichst kurz zu halten. Ein Teilchen i wird als *nicht springend* eingestuft, wenn:

$$|\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)| < r_1 \tag{4.8}$$

Die Wirkung der Kompensation wird in Abbildung 4.8 demonstriert. Die Translationsvektoren der einzelnen Teilchen fügen sich nun zu einem klaren Muster zusammen. Man kann jetzt erkennen, daß es sich bei dem Translationsmuster um eine einzige Kette handelt. Dies ist zwingend der Fall, wenn Anfangs- und Endkonfiguration perfekt kristallin sind. Es wären auch *mehrere* in sich geschlossene Ketten möglich. Bei dem gegebenen Beispiel wäre diese Gesetzmäßigkeit ohne die Hilfsmittel der Lagenmittelung und Verschiebungskompensation kaum sichtbar (vgl. Abb. 4.6 unten links und Abb. 4.8 rechts). In der Praxis wurde die Kompensation nur bei Systemen mit 64 und weniger Teilchen verwendet. Bei größeren Systemen war die Gitterverschiebung vernachlässigbar.[6]

[6]Mit zunehmender Systemgröße verteilt sich die zu kompensierende Verschiebung der springenden Teilchen auf immer mehr nicht-springende Teilchen.

4.2 Charakterisierung von Verschiebungen

Es gibt viele Gesichtspunkte zur Beschreibung von Umlagerungen. Die meisten Merkmale werden in den Beispielen nur qualitativ betrachtet. Man gewinnt aber bereits einige Erkenntnisse, wenn man die Tendenz der Größenabhängigkeit erkennt.

4.2.1 Sprungdauer

Die Dauer der Verschiebung ist vom Zeitpunkt t_i des Verlassens der anfänglichen kristallinen Konfiguration bis zum Zeitpunkt t_f des Erreichens der neuen kristallinen Phase. Diese *Dauer* ist also nur definiert, wenn *Anfangs-* und *Endzustand* wohldefiniert sind. Sprungdauern reichen von einigen Zeiteinheiten bei kurzen Ketten bis hin zu mehreren hundert Zeiteinheiten bei sogenannten Sprungkaskaden.[7]

4.2.2 Zeitlicher Verlauf des Verschiebungsquadrates $Q(t)$

Wie bereits erwähnt wurde, verhält sich $Q(t)$ keineswegs wie in Gleichung 4.2 angegeben, schon gar nicht bei einer einzelnen Probe mit beispielsweise nur 64 Teilchen. Die sprunghaften Bewegungen einzelner Teilchen sind durch zeitliche Änderungen im mittleren Verschiebungsquadrat gut zu erkennen.

Die 'Größe' eines Sprungs könnte man durch den Betrag der Änderung von Q bemessen. Man kann das Verschiebungsquadrat zum Zeitpunkt t_f bestimmen, wobei die Konfiguration zum Zeitpunkt t_i als Referenz benutzt wird. Da Q stark schwankt, ist es vorzuziehen, entweder die Differenz der zeitlichen Mittelwerte zu bilden oder das Verschiebungsquadrat zwischen der gemittelten Anfangs- und Endkonfiguration. Diese quantitive Bemessung der 'Größe' eines Sprungs wurde in den folgenden Beispielen jedoch nicht vorgenommen.

Allerdings ist die qualitative Betrachtung einer $Q(t)$-Kurve bereits sehr aufschlußreich. Hierzu betrachten wir beispielsweise die Abbildung 4.9. Statt des üblichen linearen Verhaltens bei Systemen mit normaler Diffusion haben wir hier einen stufenförmigen Verlauf. Dies ist sozusagen der 'Fingerabdruck' solcher Systeme, die wir hier betrachten wollen.

Die Oszillationen um die Ruhelagen finden auf einer Zeitskala von Bruchteilen von Zeiteinheiten statt. Dies wird in Abbildung 4.10 demonstriert. In der ersten zehntel Zeiteinheit sieht man den quadratischen Verlauf des freien Flugs. Der weitere Verlauf beruht auf den Oszillationen der Teilchen um ihre Ruhelage. In diesem System von 64 Teilchen finden ca. 400 Stöße pro Zeiteinheit statt.

Die mittlere Zeitskala von einer bis zu mehreren 100 Zeiteinheiten wird verwendet, um einzelne Verschiebungen aufzulösen. Um dies zu demonstrieren, wird die 'Sprungkaskade' von Abbildung 4.9 mit einer genaueren Zeitauflösung in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Verschiebung beginnt bei ca. 31650 und dauert bis ca. 32700, also insgesamt ca. 1000 Zeiteinheiten. Bei dieser Zeitskala kann man erkennen, daß die Änderung von $Q(t)$ stufenartig geschieht. Zwischen den Sprüngen verweilt $Q(t)$ auf sogenannten *Plateaus*.

[7] Die Sprungkaskade '1-7' aus der 8x8-Probe 1 dauert $\approx$ 1000 Zeiteinheiten, s. Abschnitt 4.3.1.

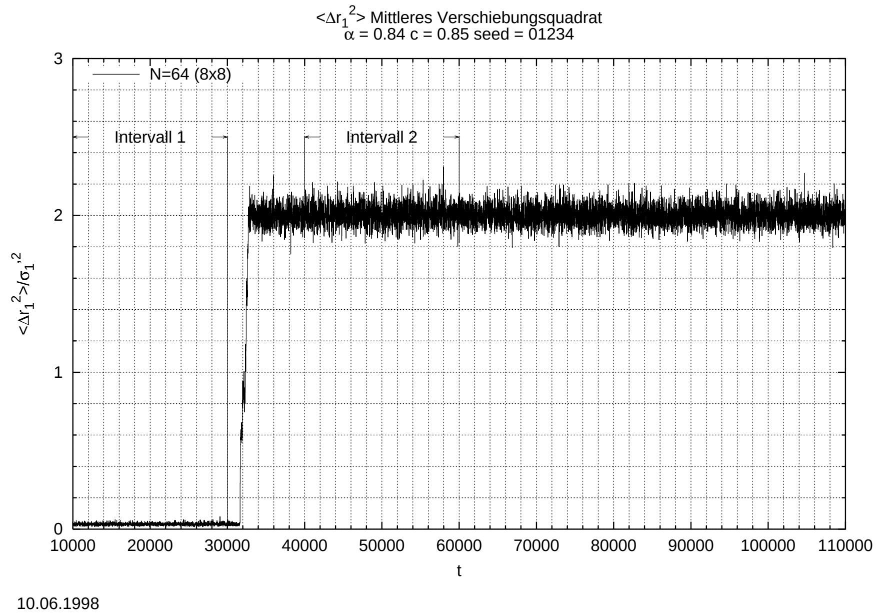


Abbildung 4.9: Zeitlicher Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrates Q einer 8x8-Probe. Bei $\approx$ 32000 findet eine Umlagerung statt. Die sonstigen Schwankungen beruhen auf den Oszillationen der Teilchen um ihre Ruhelage.

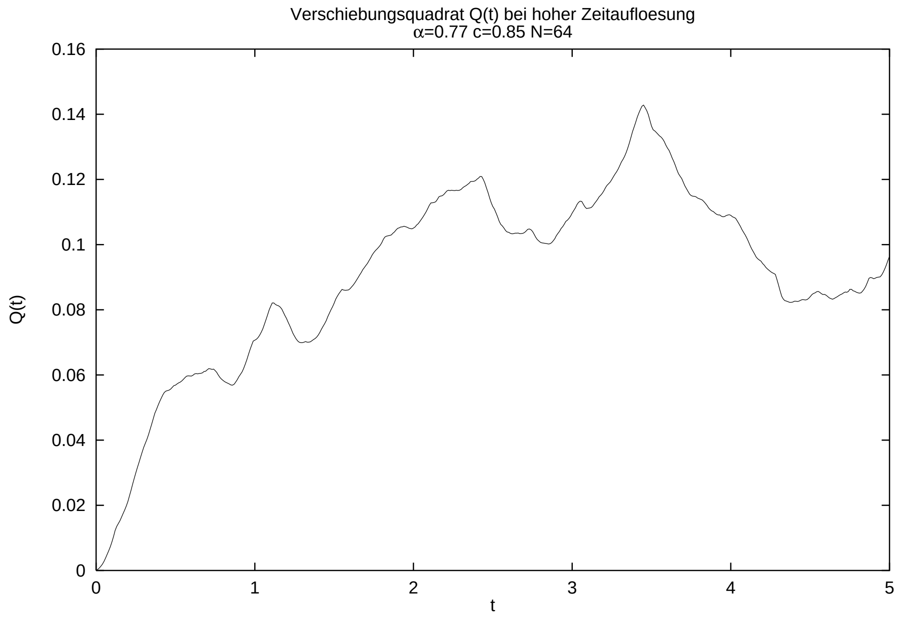


Abbildung 4.10: $Q(t)$ bei hoher Zeitauflösung: der anfängliche quadratische Anstieg ist am Ursprung sichtbar sowie die Oszillationen auf einer Zeitskala von $\approx 10^{-2}$ Zeiteinheiten.

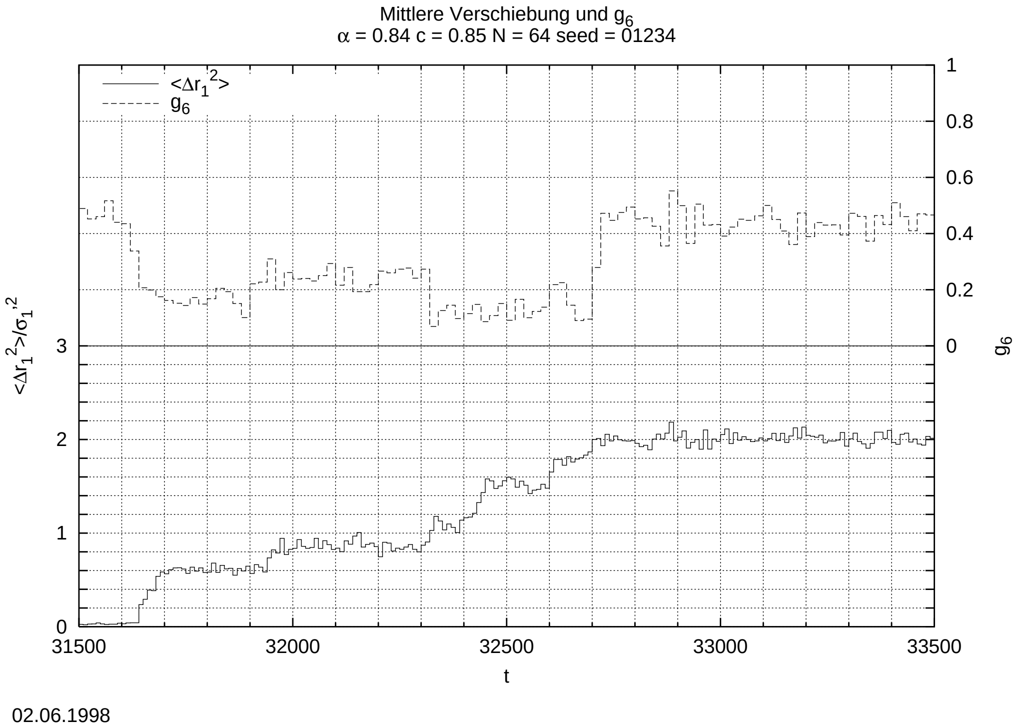


Abbildung 4.11: Mittleres Verschiebungsquadrat $Q(t)$ (unten) und Kristallinität $g_6(t)$ (oben) bei einer 'Sprungkaskade', welche aus 7 Untersprüngen besteht und ca. 1000 Zeiteinheiten andauert.

Charakteristische Zeit	Ereignis
10^{-2}	freier Flug und Oszillationen
1-1000	Sprungdauer
100-10^5	Zeit zwischen zwei Sprüngen

Tabelle 4.1: Charakteristische Zeiten für die verschiedenen Ereignisse. Die Sprungdauer (s. Abschnitt 4.2.1) ist nur definierbar, wenn ein wohldefinierter Anfangs- und Endzustand vorliegt. Die Zeit zwischen zwei Sprüngen kann stark streuen und hängt sehr von den Systemparametern ab. Die Zeiträume wurden anhand der aufgezeichneten Verläufe von $Q(t)$ abgeschätzt.

Die größte Zeitskala liegt im Bereich der mittleren Zeit zwischen zwei Umlagerungen (s. Abb. 4.9). Der zeitliche Rahmen ist bei diesen Systemen zwischen wenigen 100 Zeiteinheiten und mehreren 10.000 Zeiteinheiten. Die verschiedenen Ereignisse mit ihren charakteristischen Zeiten sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Der zeitaufgelöste qualitative Verlauf des Verschiebungsquadrates enthält Aussagen über den Verlauf der Umlagerung. Beispielsweise weisen sogenannte 'Miniplateaus' darauf hin, daß man die Verschiebung in kleine Untersprünge zerlegen kann (sog. Sprungkaskaden).

4.2.3 Verlauf des Ordnungsparameters g_6

Hinsichtlich der Zeitskalen gelten hier die ähnlichen Überlegungen wie für das Verschiebungsquadrat. Die hochfrequenten Schwankungen beruhen ebenfalls auf den Oszillationen um die Ruhelagen. Ansonsten würde man im einfachsten Fall ein im zeitlichen Mittel konstanten Wert erwarten.

Für die Änderung des g_6-Werts durch die Umlagerung bietet sich auch hier die Differenz der zeitlichen Mittel an, eventuell ergänzt durch die Schwankungsquadrate (vorher und nachher) um den jeweiligen Mittelwert. Auch die g_6-Werte der gemittelten Konfigurationen sind eine Möglichkeit. Da die gemittelten Lagen dem perfekten Gitter näherkommen, stellt der g_6-Wert einer gemittelten Konfiguration eine obere Grenze für den momentanen g_6-Wert dar. In den Untersuchungen wurde der g_6-Wert der gemittelten Lagen dem zeitlichen Mittelwert vorgezogen.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf während einer Umlagerung, so ist ein starker Dip[8] ein Indikator für eine vorübergehende nichtkristalline Phase. Diese Dips treten bei allen großen Verschiebungen auf, können aber auch bei Kettensprüngen auftreten. In Abbildung 4.11 ist der Dip in g_6 gut zu erkennen. Vor und nach der Sprungkaskade beträgt der zeitliche Mittelwert ca. 0.5. Während der Umlagerung fällt der Wert auf durchschnittlich 0.2 ab. Folglich muß die Anordnung zu dieser Zeit weitaus weniger kristallin sein als vorher und nachher.

4.2.4 Größe und Geometrie der Umlagerung

Neben der zeitlichen ist auch die räumliche Ausdehnung der Umlagerung von Interesse. Wieviele Teilchen sind an einer Umlagerung beteiligt? Und wie sind diese räumlich angeordnet? Um diese Fragen zu beantworten, analysiert man die Differenzbilder der – eventuell gemittelten – Konfigurationen. Bei kleinen Systemen empfiehlt sich auch die Kompensation der Gitterverschiebung (s. Abschnitt 4.1.4).

Die Zahl der umgelagerten Teilchen kann man objektiv, z.B. nach Gleichung 4.8, bestimmen. Die Geometrie kann man in Worte fassen wie '6er Ring mit eingeschlossenem Teilchen' oder 'offene Kette aus 15 Teilchen mit angelagertem 5er Ring'. In den Beispielen werden wir uns aber vor allem auf Bilder stützen.[9]

4.2.5 Zeitaufgelöste Geometrie der Umlagerung

Nicht nur der Endzustand des Systems ist von Interesse, sondern auch, wie es dazu gekommen ist. Bei 'einfachen' Translationsbildern, wie etwa dem 6er Ring in Abbildung 4.2, scheint der Hergang ein klarer Fall zu sein. Aber ist es wirklich so? Waren noch andere Teilchen an der Umlagerung beteiligt, die am Ende wieder an ihre Ausgangsposition gelangten? An den Beispielen wird man erkennen, daß diese Fragen wesentlich sind.

---

[8] Mit der Bezeichnung 'Dip' ist eine vorübergehende Absenkung der Kurve gemeint.

[9] Es wäre eine *mathematische* Umschreibung notwendig, um die geometrische Anordnung wirklich präzise wiedergeben zu können. Dann könnte man auch eine Statistik der Umlagerungsarten betreiben.

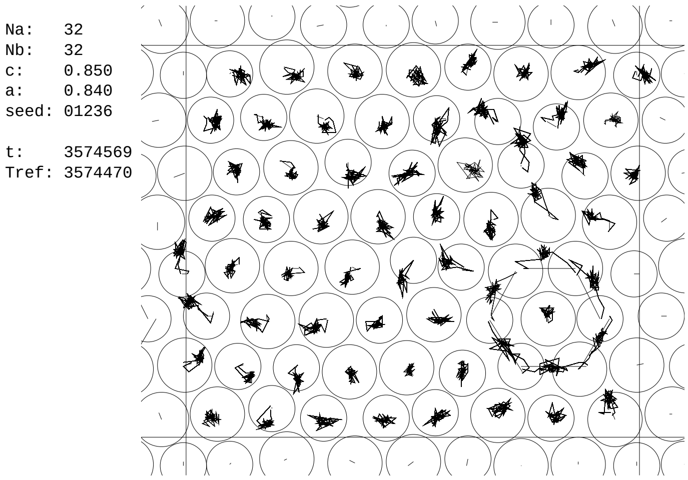


Abbildung 4.12: Translationsmuster eines 6er Rings mit Trajektorien. Die durch die periodischen Randbedingungen duplizierten Teilchen am Rand haben statt der Trajektorie den Translationsvektor. Die sechs 'springenden' Teilchen haben die Trajektorie sowie den Translationsvektor. An den Spuren der Teilchen im Ring kann man erkennen, daß diese Teilchen sich während der Umlagerung eine gewisse Zeit auf einer Zwischenposition aufgehalten haben. Es ist ebenfalls ersichtlich, daß ein paar Teilchen oberhalb des Rings zeitweilig nicht auf ihrem 'Gitterplatz' waren.

Es wurden drei Methoden erarbeitet, um Umlagerungen zeitaufgelöst zu analysieren:

- **Auswertung eines 'Films'**
  Im Zeitraum der Umlagerung wird im regelmäßigen Abstand ein Abbild der Konfiguration 'zwischengespeichert'. Die Ansammlung der Konfigurationen kann man als 'Film' betrachten. Diese Technik wurde zur Analyse der meisten Beispiele verwendet und hat sich gut bewährt.

- **Darstellung der Trajektorien**
  Statt des üblichen Translationsvektors zwischen 'vorher' und 'nachher' wird die Spur des Schwerpunkts des Teilchens verfolgt und als Polylinie aufgezeichnet. Dies gibt Aufschluß über den Aufenthaltsort *während* der Umlagerung. Ein solches Translationsmuster mit Trajektorien ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

- **Darstellung als 'Dauerbelichtung'**
  Wie bei der Erstellung des Films werden Zwischenstände gespeichert, welche aber nicht als Sequenz betrachtet werden. Stattdessen wird über alle Bilder superponiert, so daß der Eindruck einer 'Dauerbelichtung' entsteht. Der Informationsgehalt ist ähnlich wie bei den Trajektorien (s. Abb. 4.13).

4.2.6 Auslenkung aus der Ruhelage

Ruhelagen sind nur in Intervallen definiert, in denen keine Umlagerungen stattfinden. Ein solches Plateau wird durch seine zeitlich gemittelte Konfiguration charakterisiert (s. Abschnitt 4.1.3). Dennoch liegt in diesem Intervall Dynamik in Form von

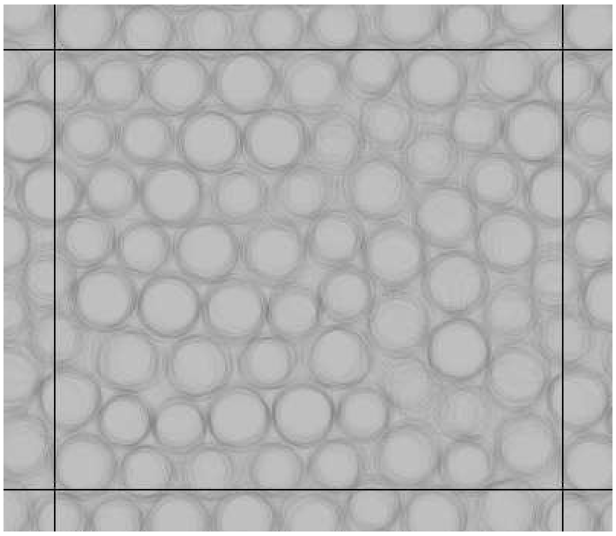


Abbildung 4.13: Die gleiche Umlagerung wie in Abb. 4.12 als Superposition mehrerer Zwischenbilder ('Dauerbelichtung'). Die Interpretation ist analog. Man sieht gut, daß die linke Hälfte weitgehend unbeteiligt war.

Oszillationen vor, die es zu beschreiben gilt. Man kann von den Auslenkungen:

$$\vec{u}_i(t) = \vec{r}_i(t) - \vec{R}_i(t_1, t_2) \tag{4.9}$$

eine *Auslenkungsverteilung* $p(|\vec{u}|^2)$ bilden. Diese Verteilung bietet eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit für Plateauzustände. Die Ergebnisse dieser Analysemethode werden anhand eines Beispiels in Abschnitt 4.3.1 demonstriert.

4.3 Beispiele von Umlagerungen

Anhand der Beispiele soll ein repräsentativer Querschnitt der möglichen Umlagerungen wiedergegeben werden. Von Interesse ist die *Vielfalt* der Umlagerungsarten für eine bestimmte Systemgröße, sowie die *Größenabhängigkeit*. Statistische Aussagen über die Häufigkeitsverteilung von Umlagerungen sind bei der Anzahl der untersuchten Stellen kaum möglich.

Es wurden Systeme mit 64, 256 und 1024 Teilchen simuliert, wobei auch $Q(t)$ und $g_6(t)$ berechnet wurden. Die relative Konzentration beträgt $c = 0.85$ und das Radienverhältnis ist $\alpha = 0.84$. Abstände werden in Einheiten des kleineren Radius r_1 angegeben. Alle Proben wurden nach ihrer Generierung durch den Monte-Carlo-Algorithmus noch über ein zeitliches Intervall der Dauer $t = 10.000$ *thermalisiert*.

Drei 8x8-Konfigurationen (mit unterschiedlichen Zufallszahlen erstellt) wurden im Zeitraum $t = 6 \cdot 10^6$ eingehend untersucht. Das mittlere Verschiebungsquadrat $Q(t)$ und die Kristallinität $g_6(t)$ für diese Proben sind in den Abbildungen 4.14 bis 4.16 aufgetragen. Für das mittlere Verschiebungsquadrat wurde aus praktischen Gründen die Referenzzeit nach jedem Intervall der Dauer $t = 100.000$ neu gesetzt. Da g_6 keine Bezugszeit hat, ist diese Größe davon unbeeinflußt. Weiterhin wurden eine

16x16-Probe untersucht und drei 32x32-Proben, mit $Q(t)$ und $g_6(t)$ in Zeiträumen von 10^6 (für 16x16) und $5 \cdot 10^5$ Zeiteinheiten.

Die Beispiele sind so ausgewählt, daß das Spektrum der Umlagerungsmöglichkeiten möglichst repräsentativ wiedergegeben wird. Weitere Beispiele sind in [15] zu finden.

4.3.1 7-fache Sprungkaskade mit Miniplateaus (8x8)

Diese Umlagerung kann als *Sprungkaskade* bezeichnet werden, da sie aus einer 'schnellen' Abfolge von 7 kleineren Verschiebungen besteht. Dies wird ersichtlich, wenn man den Verlauf von $Q(t)$ in Abbildung 4.17 betrachtet. Der im Vergleich zu anderen Umlagerungen sehr lange Ablauf ist anhand des stufenartigen Verlaufs von $Q(t)$ in 7 Untersprünge unterteilbar (in der Abbildung mit den Ziffern '1' bis '7' beschriftet). Auch die Kristallinität $g_6(t)$ hat einen stufenartigen Verlauf, was auf unterschiedliche 'Zwischenzustände' schließen läßt.

Die Gesamtumlagerung ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Anfangs- und Endzustand sind perfekt kristallin. Die Translationsvektoren bilden *eine* geschlossene Kette.

Na: 32
Nb: 32
c: 0.850
a: 0.840
seed: 01234

t: 40000
-60000
Tref: 10000
-30000

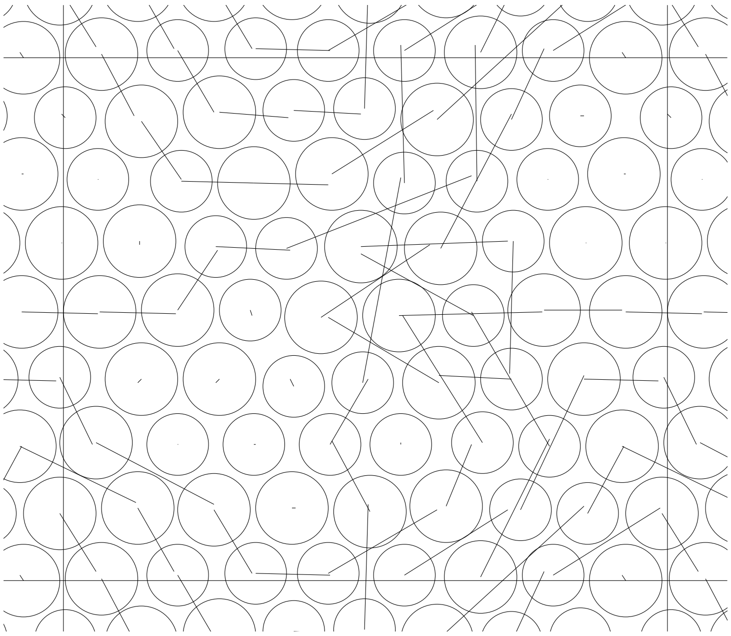


Abbildung 4.18: Die Aneinanderreihung der Translationsvektoren bildet (topologisch gesehen) eine einzige in sich geschlossene Kette, da Anfangs- und Endzustand perfekt kristallin sind (Darstellung unter Verwendung von Lagenmittelung und Kompensation der Gitterverschiebung, s. Abschn. 4.1.3 und 4.1.4).

Die einzelnen Abschnitte sollen anhand der Translationsbilder 4.19 bis 4.26 ersichtlich gemacht werden. Das rechte Bild der jeweiligen Verschiebung ist der Zustand nach der Umlagerung. Links ist die Bezugskonfiguration kurz vor der Umlagerung. Auf diese Weise sind die einzelnen Sprünge in ihre eigenständigen Bewegungsabläufe aufgeschlüsselt.

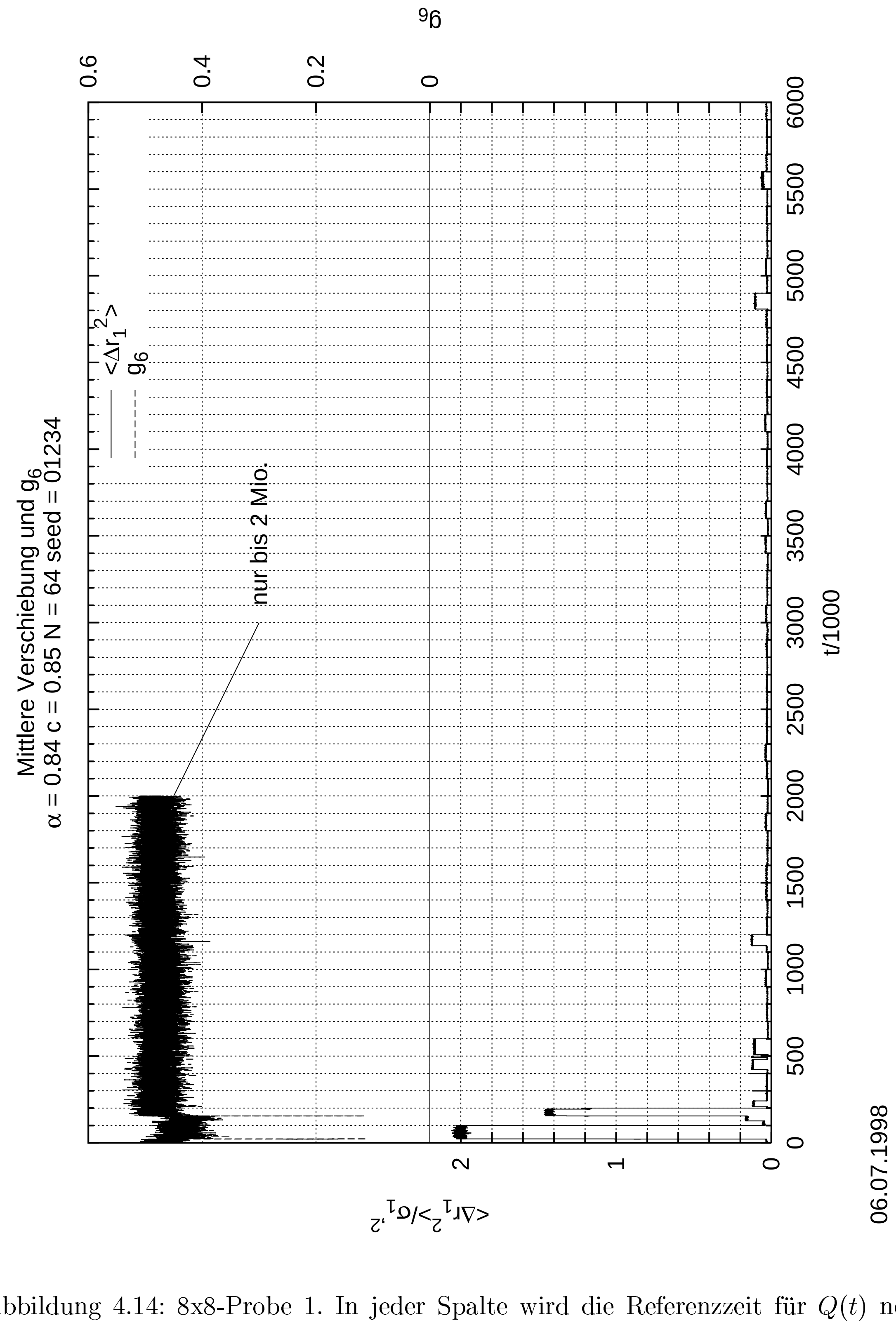


Abbildung 4.14: 8x8-Probe 1. In jeder Spalte wird die Referenzzeit für $Q(t)$ neu gesetzt. Die Kristallinität g_6 wurde nur bis $t = 2 \cdot 10^6$ berechnet.

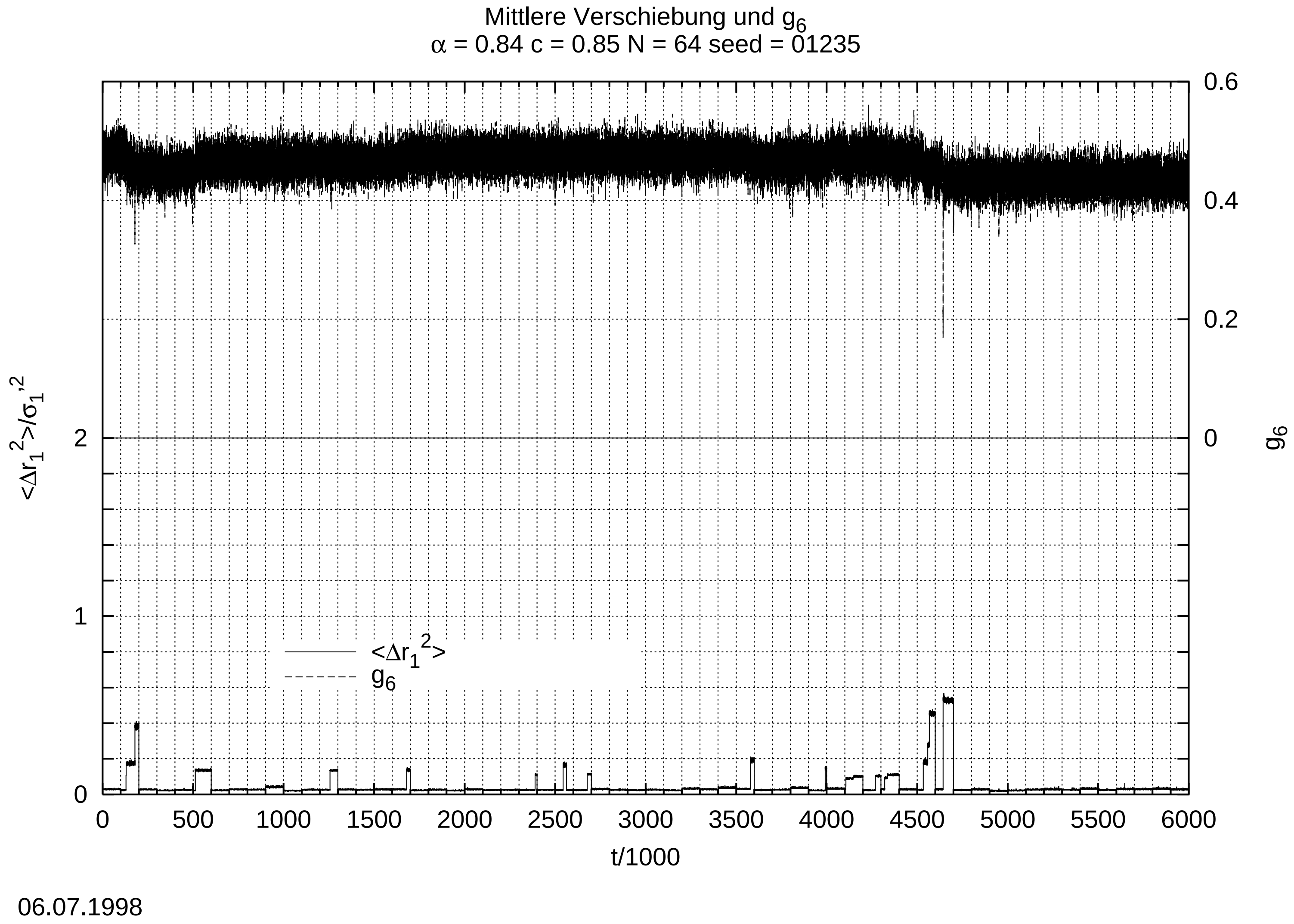


Abbildung 4.15: 8x8-Probe 2

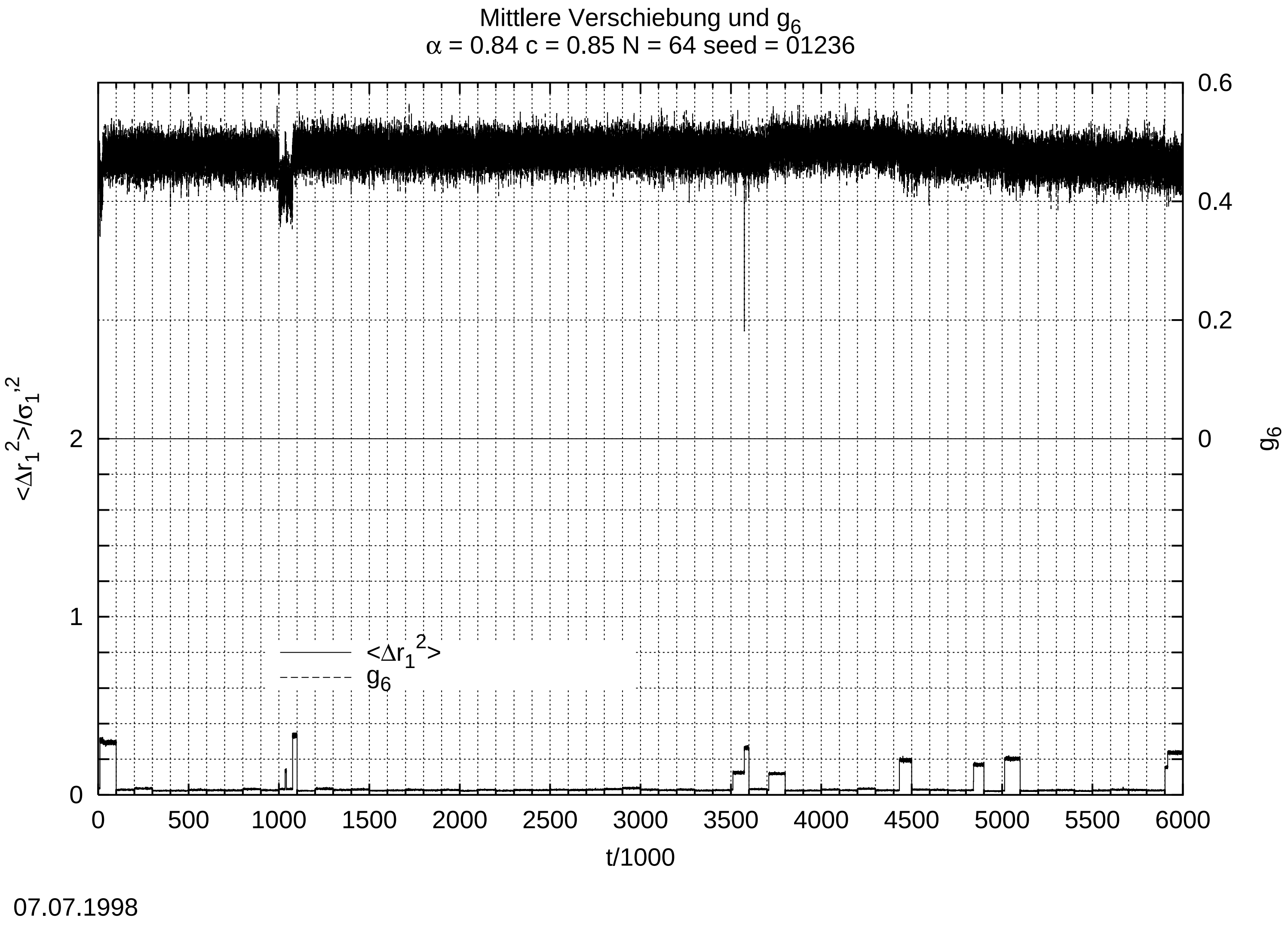


Abbildung 4.16: 8x8-Probe 3

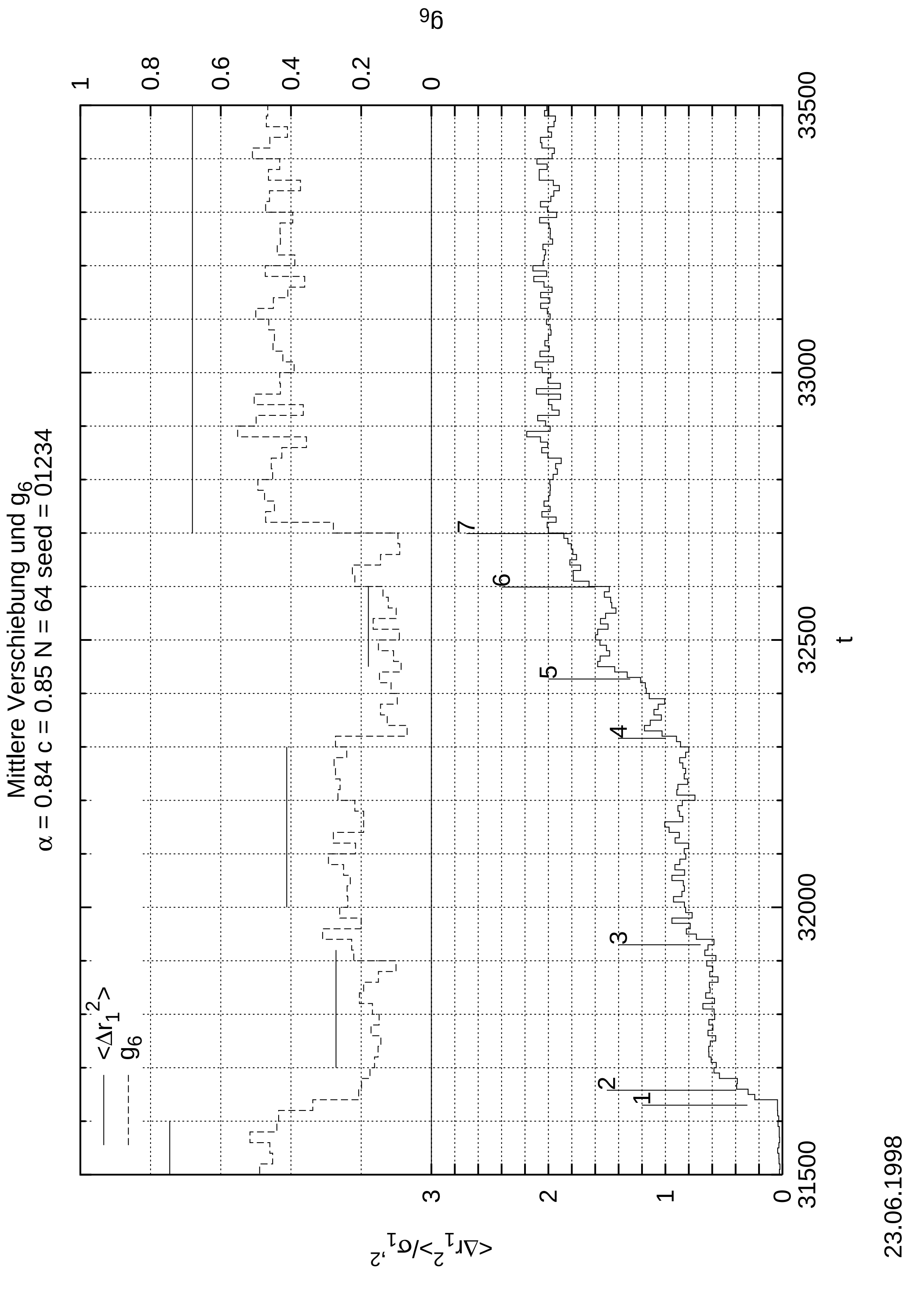


Abbildung 4.17: Die große Sprungkaskade in der 8x8-Probe 1. Die 7 Ziffern bezeichnen die Zeitpunkte der einzelnen Verschiebungen. Die Querbalken sind die g_6-Werte der in diesen Intervallen gemittelten Konfigurationen (Plateaus 'vorher' und 'nachher' sowie drei 'Miniplateaus').

Die Translationsmuster kann man etwa wie folgt umschreiben:

- Verschiebung 1
  Man sieht eine 'Verwirbelung' mit Zentrum links oben. Durch die periodischen Randbedingungen kommt der Wirbel mit sich selbst in Berührung und es bilden sich starke Scherbewegungen, beispielsweise mitte oben und links unten, bzw. rechts unten.

- Verschiebung 2
  Hierbei handelt es sich um einen geschlossenen 9er Ring mit zwei eingeschlossenen Teilchen.

- Verschiebung 3
  Mehrere Domänen bewegen sich geschlossen in verschiedene Richtungen.

- Verschiebung 4
  Das System ist stark gestört. Oben haben sich 'halbe' Ketten nach links und rechts bewegt. Ein 4er Ring ist entstanden.

- Verschiebung 5
  Eine offene Kette ist entstanden.

- Verschiebung 6
  Eine recht lange Kette mit 14 Teilchen und 4 eingeschlossenen Teilchen hat sich verschoben.

- Verschiebung 7
  Dies ist wieder eine Verwirbelung ähnlich wie in Verschiebung 1. Das Zentrum ist oben links und man sieht gut, wie der Wirbel unten links wieder auf sich selber trifft, so daß es zu einer Scherung kommt.

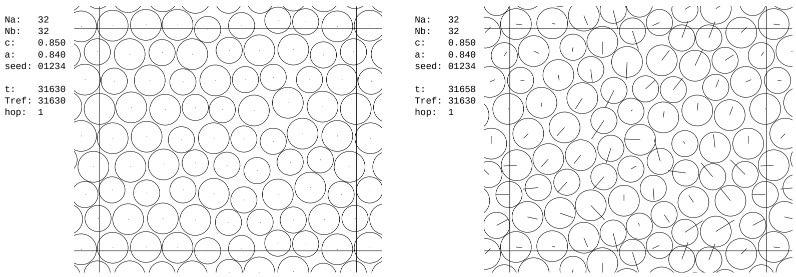


Abbildung 4.19: 7er Kaskade - Teilverschiebung 1

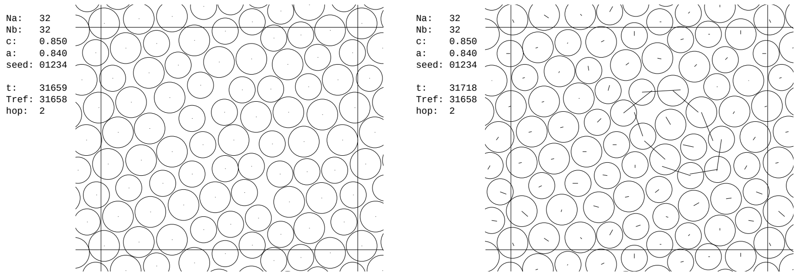


Abbildung 4.20: 7er Kaskade - Teilverschiebung 2

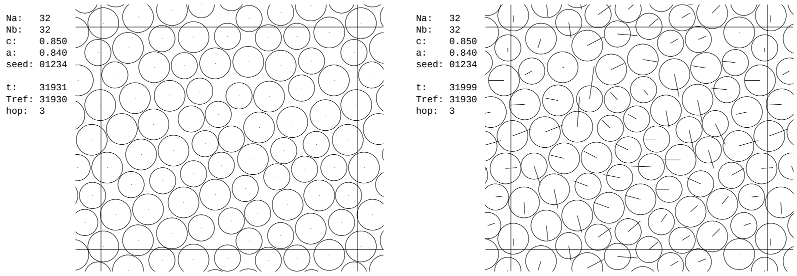


Abbildung 4.21: 7er Kaskade - Teilverschiebung 3

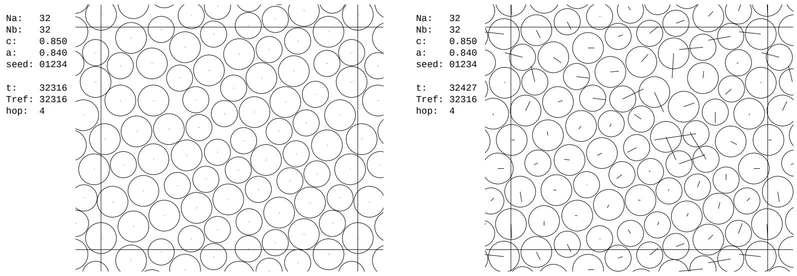


Abbildung 4.22: 7er Kaskade - Teilverschiebung 4

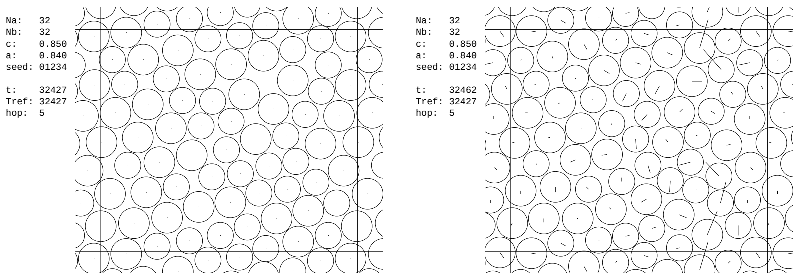


Abbildung 4.23: 7er Kaskade - Teilverschiebung 5

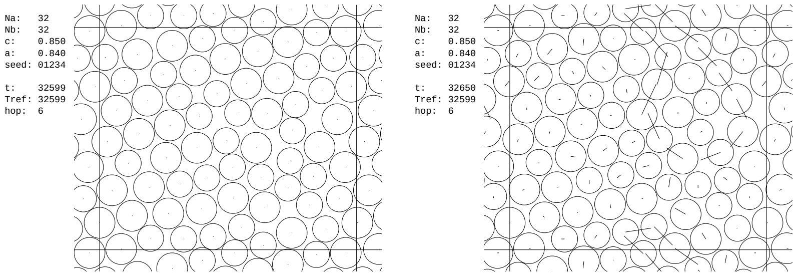


Abbildung 4.24: 7er Kaskade - Teilverschiebung 6

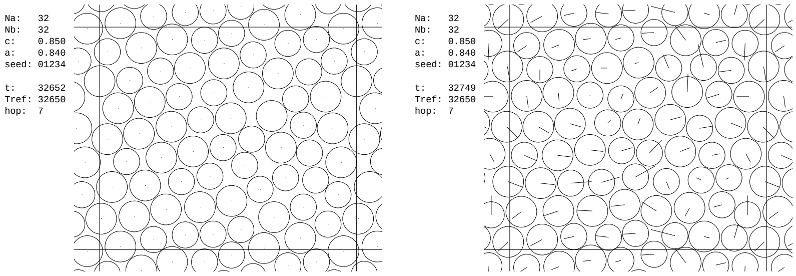


Abbildung 4.25: 7er Kaskade - Teilverschiebung 7

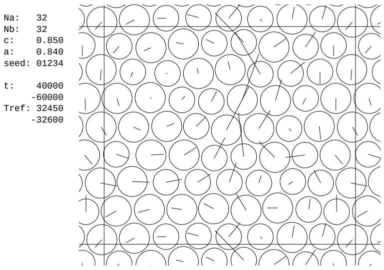


Abbildung 4.26: 7er Kaskade - Differenz zwischen Miniplateau 3 und Plateau 'rechts' (entspricht Sprung 6 und 7). Hier ist die Wirbelbildung noch besser erkennbar (siehe Text).

Anhand dieser 7 Umlagerungen kann man bereits die Vielfalt der Prozesse erkennen. Manche Verschiebungen sind schwer umschreibbar, da die Topologie zwischenzeitlich stark gestört ist. Dennoch treten sogenannte *Miniplateaus* auf, die einen metastabilen Zwischenzustand darstellen. Drei dieser Zwischenplateaus wurden näher untersucht, wie zum Beispiel durch Mittelung der Lagen. Anfangs- und Endzustand sind perfekt kristallin (s. Abb. 4.27), aber die drei untersuchten Zwischenzustände (s. Abb. 4.28) sind mit Gitterfehlern behaftet. Man erkennt, daß das Gitter während der Kaskade gedreht ist.

Der stufenartig abgesenkte Verlauf der Kristallinität g_6 bestätigt die verminderte Ordnung in den Zwischenzuständen. Die g_6-Werte der gemittelten Plateaus sind ebenfalls in Abbildung 4.17 als Balken aufgetragen. Wie in Abschnitt 4.2.3 besprochen, bildet dieser Wert eine obere Grenze von $g_6(t)$ in dem jeweiligen Intervall und dient somit der Charakterisierung des Zustands durch einen einzelnen Zahlenwert.

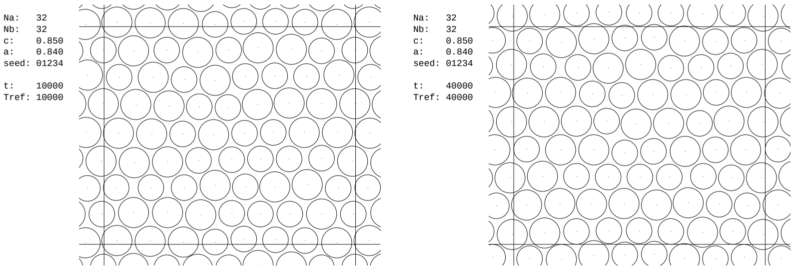


Abbildung 4.27: Anfangs- (links) und Endzustand (rechts) gemittelt. Beide sind am Rahmen ausgerichtet und frei von Gitterfehlern.

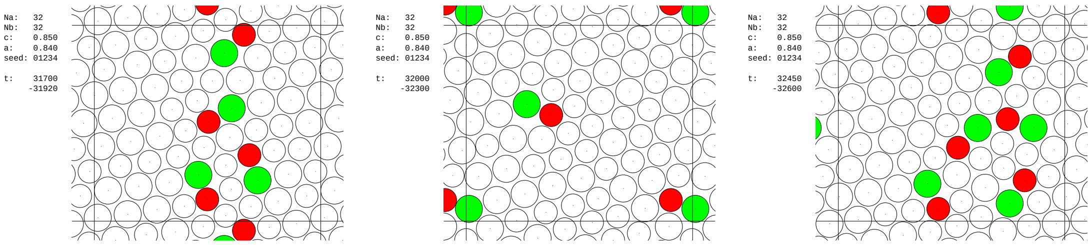


Abbildung 4.28: Links: Miniplateau 1 (gemittelt $t = 31700..31920$); Mitte: Miniplateau 2 (gemittelt $t = 32000..32300$); Rechts: Miniplateau 3 (gemittelt $t = 32450..32600$). Die Lage des Gitters ist verdreht und es sind Gitterfehler vorhanden. Die markierten Teilchen sind fehlkoordiniert (dunkelgrau: 5-fach, hellgrau: 7-fach). Interessanterweise sind es immer die kleinen, die 5-fach koordiniert sind.

Eine weitere Charakterisierung der Plateaus – wie in Abschnitt 4.2.6 besprochen – ist die Verteilung der Auslenkungen aus der Ruhelage. Bezüglich der gemittelten Plateaus wurde die Verteilung der *Auslenkungsquadrate* u^2 ermittelt:

$$p(u^2) \quad \text{mit} \quad \vec{u}_i = \vec{r}_i - \vec{R}_i \tag{4.10}$$

Die Verteilung wird an eine normierte Funktion gefittet, die eine Abweichung von der Gaußverteilung durch einen Exponenten $\gamma \neq 1$ zuläßt (auch als Kohlrauschfunktion bekannt):

$$p(u^2) = \alpha e^{-\beta u^{2\gamma}} \qquad \alpha = \gamma \beta^{1/\gamma} \frac{1}{\Gamma(1/\gamma)} \tag{4.11}$$

Um das mittlere Auslenkungsquadrat zu bestimmen, kann man die gefittete Funktion mit u^2 gewichtet analytisch integrieren:

$$\overline{u^2} = \int_0^\infty \mathrm{d}(u^2) u^2 \alpha e^{-\beta u^{2\gamma}} \tag{4.12}$$

$$\overline{u^2} = \beta^{-1/\gamma} \frac{\Gamma(2/\gamma)}{\Gamma(1/\gamma)} \tag{4.13}$$

Plateau	β	γ	$\overline{u^2}$ (Daten)	$\overline{u^2}$ (Fit)	Abweichung
'Links' r_1	13.81	0.9249	0.06608	0.06585	0.3%
'Links' r_2	19.74	0.8945	0.04277	0.04242	0.8%
'Mini 1' r_1	9.61	0.8511	0.09672	0.09104	5.9%
'Mini 1' r_2	12.33	0.8410	0.07474	0.06705	10.3%
'Mini 2' r_1	9.91	0.7977	0.08630	0.08320	3.6%
'Mini 2' r_2	9.56	0.7497	0.09090	0.08302	8.7%
'Mini 3' r_1	10.21	0.8637	0.09079	0.08595	5.3%
'Mini 3' r_2	11.38	0.7986	0.07286	0.07001	3.9%
'Rechts' r_1	14.28	0.9457	0.06532	0.06533	0.0%
'Rechts' r_2	18.31	0.8951	0.04646	0.04619	0.6%

Tabelle 4.2: Fitwerte der Auslenkungsverteilung

Die relative Abweichung der analytischen Integration von 0 bis ∞ der gefitteten Funktion zur numerischen Integration im Intervall 0 bis $(L_y/2)^2$ der gefitteten Funktion betrug etwa 10^{-5}. Die relative Abweichung zwischen numerischer Integration der reinen Daten und analytischer Integration der Fitfunktion betrug bis zu 10%. Die starke Abweichung ist auf den schlechten Fit im auslaufenden Bereich zurückzuführen. Die numerischen Werte der Fitparameter sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Eine Beispielverteilung ist in Abbildung 4.29 dargestellt.

Mit γ haben wir ein Maß für die Abweichung von der Gaußverteilung. Die unterschiedlichen Fitparameter γ sind in Abbildung 4.30 graphisch aufgetragen. Die mittleren Auslenkungen $U = \sqrt{\overline{u^2}}$ für die einzelnen Plateaus sind in Abbildung 4.31 abgebildet.

In diesem Beispiel haben wir das mittlere Verschiebungsquadrat $Q(t)$ sowie die Kristallinität $g_6(t)$ verwendet, um den Ablauf in mehrere Untersprünge zu unterteilen. Die Translationsmuster haben uns die Vielfalt der Umlagerungsarten demonstriert. Mit Hilfe der Lagenmittelung und der Kompensation der Gitterverschiebung konnte anhand des Gesamtverschiebungsmusters die Geschlossenheit der Sprungkette demonstriert werden, wie es aufgrund des perfekt kristallinen Anfangs- und Endzustandes zu erwarten war. Mit dem g_6-Wert der gemittelten Plateaus, dem Fitparameter γ der Auslenkungsverteilung und der mittleren Auslenkung U haben wir drei Mittel zur Charakterisierung von Plateauzuständen angewandt.

Wie wir auch in weiteren Beispielen sehen werden, führte die Schräglage des Gitters im Zwischenzustand mit den damit verbundenen Gitterfehlern zu einer stark erhöhten Beweglichkeit und damit zu dieser 'Kaskade'.

4.3.2 Direkter und indirekter Übergang (8x8)

Anhand des Vergleichs zweier Beispiele von geschlossenen Ringen soll gezeigt werden, daß der *Hergang* einer im Resultat gleichwertigen Umlagerung sehr unterschiedlich sein kann. Im ersten Fall haben wir einen 8er-Ring, dessen Umlagerung *direkt* erfolgt, und im zweiten Fall einen 6er-Ring, dessen Verschiebung *indirekt* stattfindet.

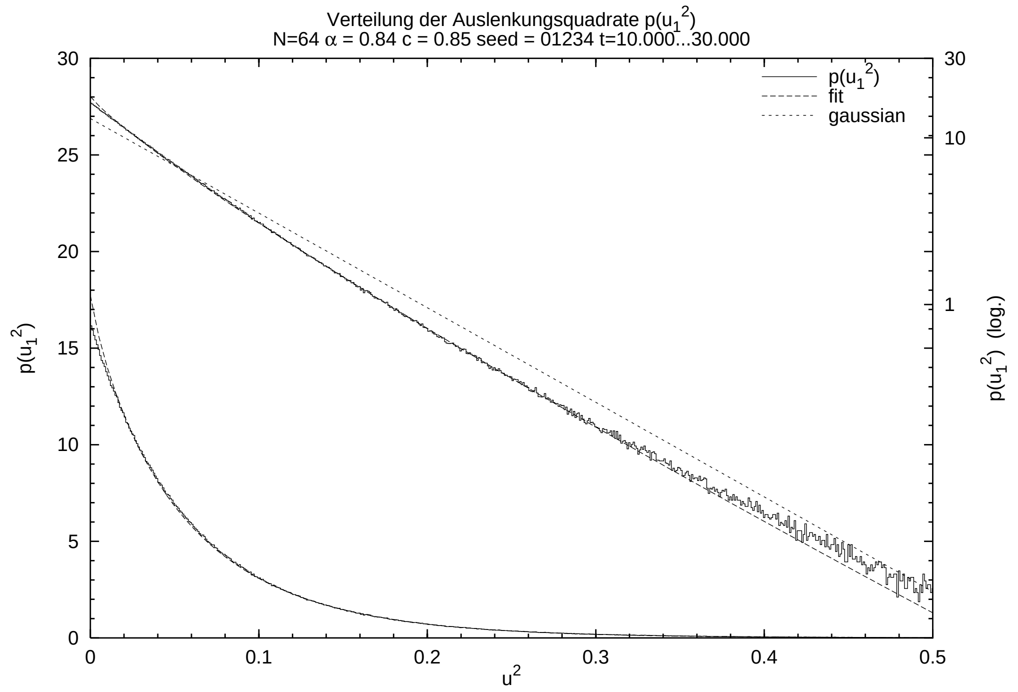


Abbildung 4.29: Verteilung des Auslenkungsquadrats $p(u^2)$ der kleinen Teilchen während des Anfangsplateaus. Die Auftragung ist über u^2 (links linear, rechts logarithmisch) um die Form der Verteilung zu verdeutlichen. Zum Vergleich ist die Gaußform als fein gestrichelte Kurve aufgezeichnet, die in dieser Auftragung eine lineare Darstellung hat. Die Krümmung nach oben wird durch $\gamma < 1$ bewirkt (sog. *stretched exponential*). In diesem Plot wurde an $u^2 \cdot p(u^2)$ gefittet, um den auslaufenden Bereich stärker zu gewichten. Allerdings entsteht dadurch auch eine Abweichung bei $u = 0$ (s. links oben).

Zur Beurteilung der *Sprungdauer* (s.a. Abschnitt 4.2.1) betrachten wir wieder $Q(t)$ und $g_6(t)$ in den Abbildungen 4.32 für den schnellen 8er-Ring und 4.33 für den indirekten 6er-Ring. Anhand dieser Kurven ergibt sich eine *Sprungdauer* von höchstens 10 Zeiteinheiten für den 'direkten' Übergang und ca. 90 Zeiteinheiten für den 'indirekten' Übergang.

Um nun näher zu verstehen, wie es zu diesem Unterschied kommt, werden die Translationsmuster betrachtet. Um hier nicht den Rahmen zu sprengen, wird nur jeweils ein Zwischenbild gezeigt, was zur Veranschaulichung jedoch ausreicht. Abbildungen 4.34 und 4.35 zeigen jeweils einen Zwischenzustand und den Endzustand. Beim schnellen Ring zeigt das Zwischenbild, daß an der Bewegung im wesentlich nur die Teilchen beteiligt sind, die auch effektiv umgelagert werden. Beim 'langsamen' Ring sieht man, daß vorübergehend mehr Teilchen beteiligt sind.

An diesem Beispiel haben wir gesehen, daß der *Hergang* einer Umlagerung sehr unterschiedlich sein kann.

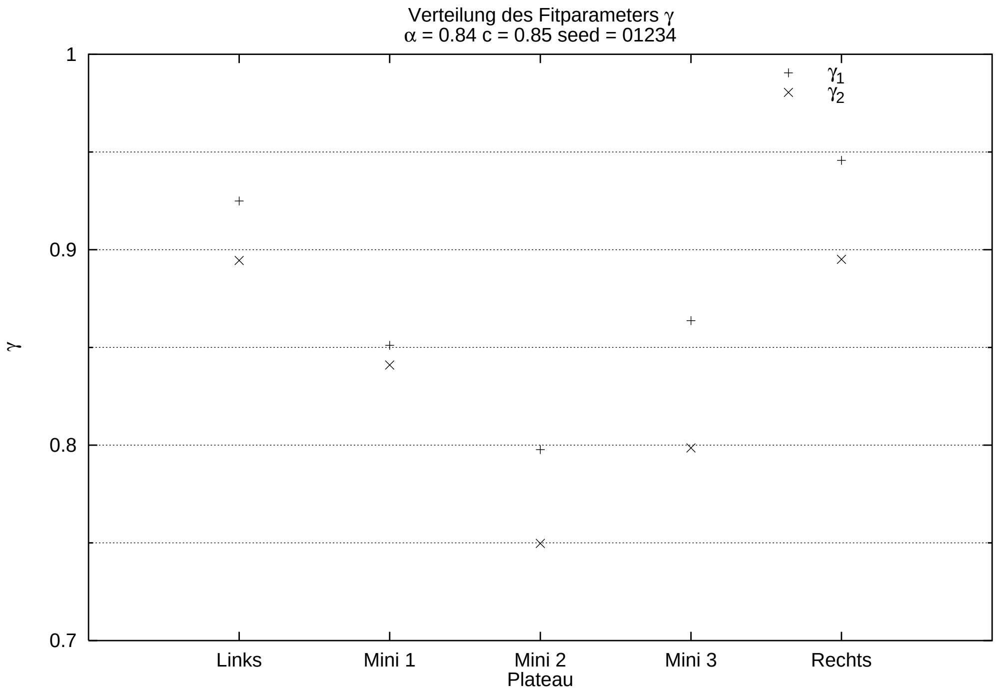


Abbildung 4.30: Verteilung des Fitparameters γ. Der Index bezeichnet die Teilchenart. Die Abweichung von der Gaußverteilung ist in den Übergangszuständen stärker, wie man am abfallenden γ erkennen kann (vgl. hierzu den Verlauf der g_6-Werte der gemittelten Plateaus in Abb. 4.17).

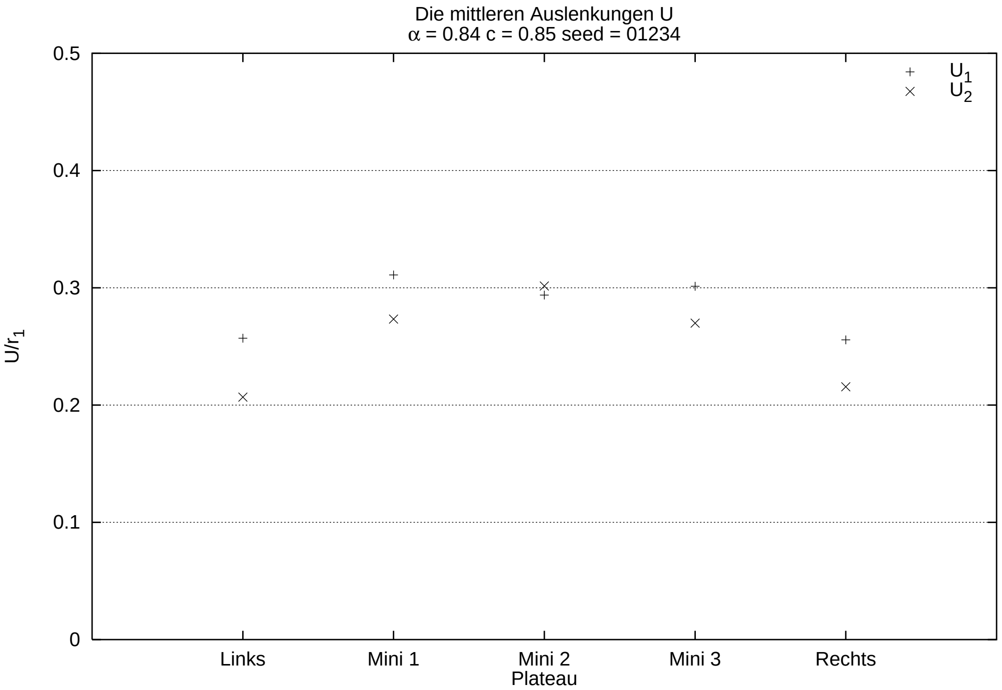


Abbildung 4.31: Die mittleren Auslenkungen U. Der Index bezeichnet die Teilchenart. Hier ist der qualitative Verlauf im Vergleich zu γ umgekehrt, das heißt, daß ungeordnetere Zustände größere mittlere Auslenkungen haben.

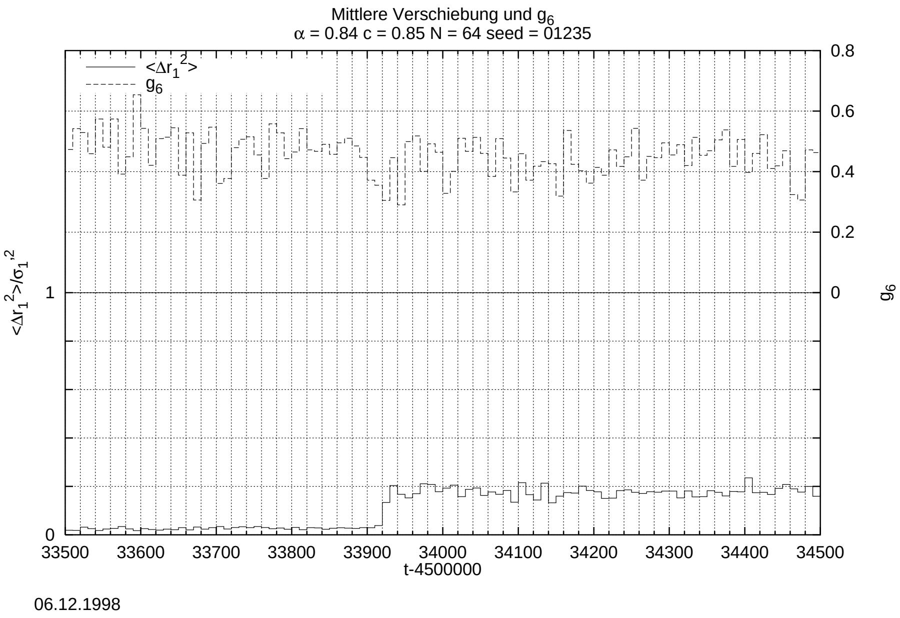


Abbildung 4.32: Zeitlicher Verlauf des 8er Rings. Der Übergang ist im Rahmen der zeitlichen Auflösung von 10 Zeiteinheiten 'direkt'. Dies entspricht im Mittel ca. 120 Stößen pro Teilchen.

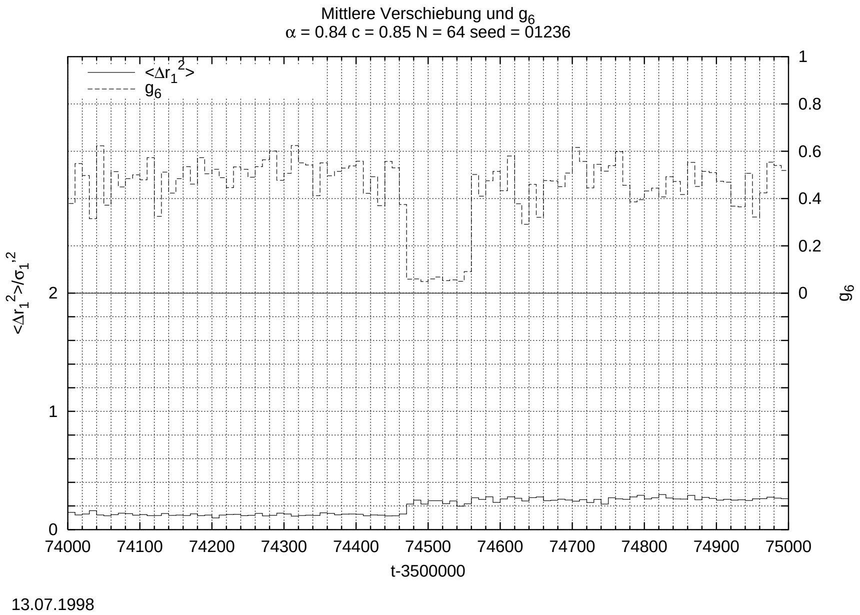


Abbildung 4.33: Zeitlicher Verlauf des 6er Rings. Der Dip in g_6 zeigt, daß der Übergang ca. 90 Zeiteinheiten benötigt (evtl. ist auch noch eine Stufe in $Q(t)$ bei $t = 74560$).

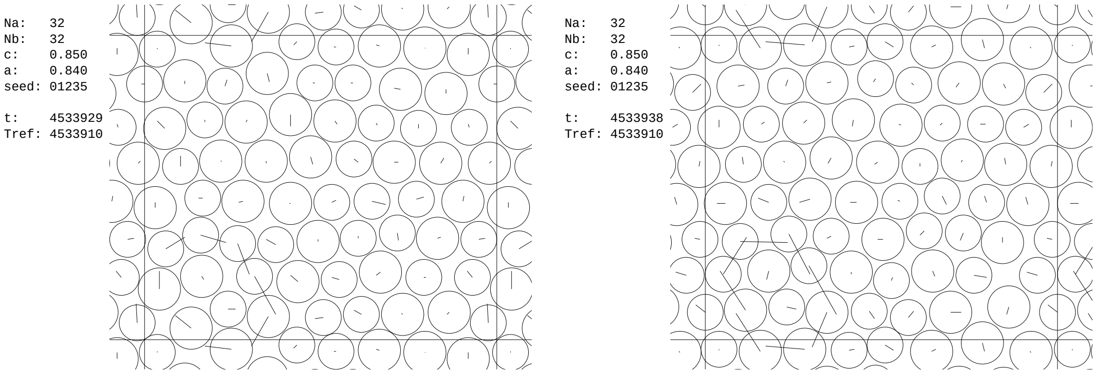


Abbildung 4.34: An der Umlagerung des 8er Rings sind die umliegenden Teilchen kaum beteiligt.

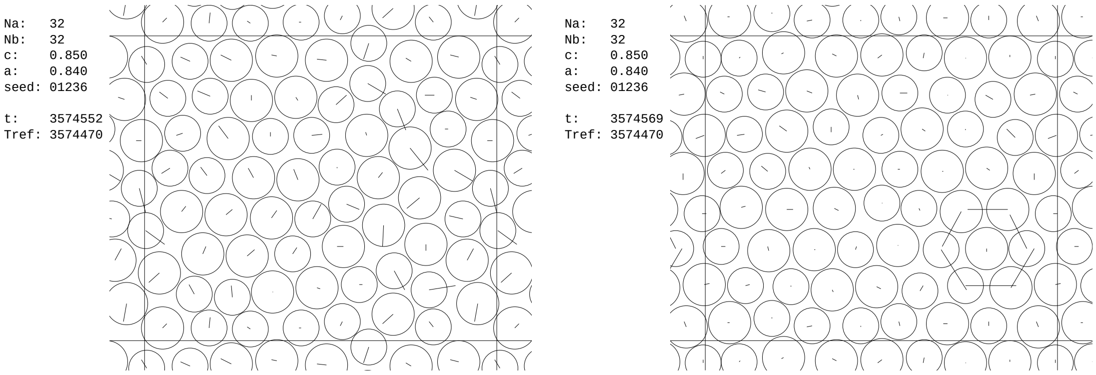


Abbildung 4.35: Der Hergang des *indirekten* 6er Ringtausches. Im Zwischenbild (links) ist in der rechten Hälfte eine gedrehte Domäne zu sehen. Diese sorgt für den Dip in g_6, welcher in Abbildung 4.32 zu sehen ist.

4.3.3 Große 'Verwirbelung' (16x16)

Ähnlich der Sprungkaskade im 8x8-System soll der Verlauf einer Verwirbelung in einem 16x16-System gezeigt werden. Anhand des durchgehenden Dips in g_6 in Abbildung 4.36 kann man ablesen, daß die *Sprungdauer* ca. 2050 Zeiteinheiten beträgt. Der Verschiebungsablauf ist in Abbildung 4.37 skizziert und erläutert.

Dieses Beispiel zeigt, daß erstaunlich regelmäßige Verschiebungsmuster in Form von Verwirbelungen möglich sind. Wie das Endmuster aber zeigt, bilden sich diese Verwirbelungen teilweise wieder zurück. Die Regel, daß das Translationsmuster bei perfektem Anfangs- und Endzustand einen *geschlossen* Weg bildet, hat sich nochmals bestätigt.

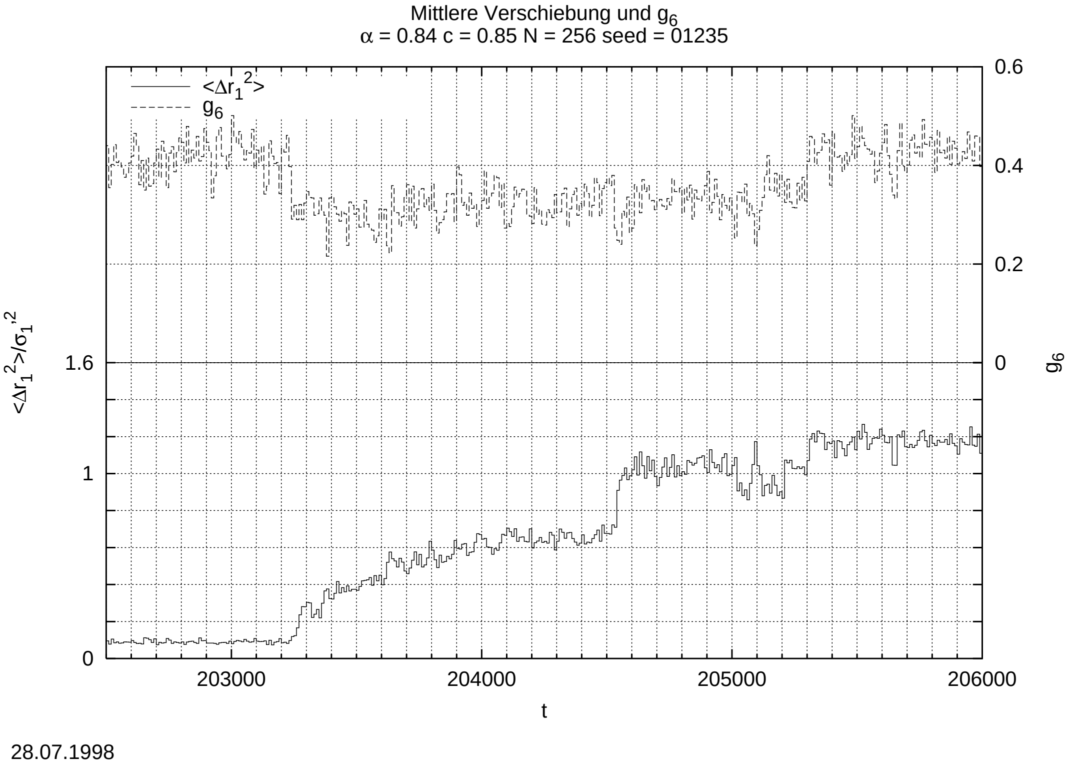


Abbildung 4.36: $Q(t)$ und $g_6(t)$ der großen Verwirbelung im 16x16-System. Der graduelle Anstieg von $Q(t)$ in den ersten 800 Zeiteinheiten deutet auf eine kontinuierliche Verschiebung.

4.3.4 Defekttransport (32x32)

Ein weiteres Phänomen soll hier behandelt werden, nämlich der Transport von *Defekten*. Bei einer 32x32-Probe wurden im Zeitraum von $t = 10.000$ bis $t = 50.000$ die Größen $Q(t)$ und $g_6(t)$ gemessen (s. Abbildung 4.38).

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Gitterlage der Konfiguration nicht an den Randbedingungen ausgerichtet ist. Dies hat zur Folge, daß die periodische Kachel [10], die man in das Gitter legen kann, statt der 1024 Plätze einen weiteren,

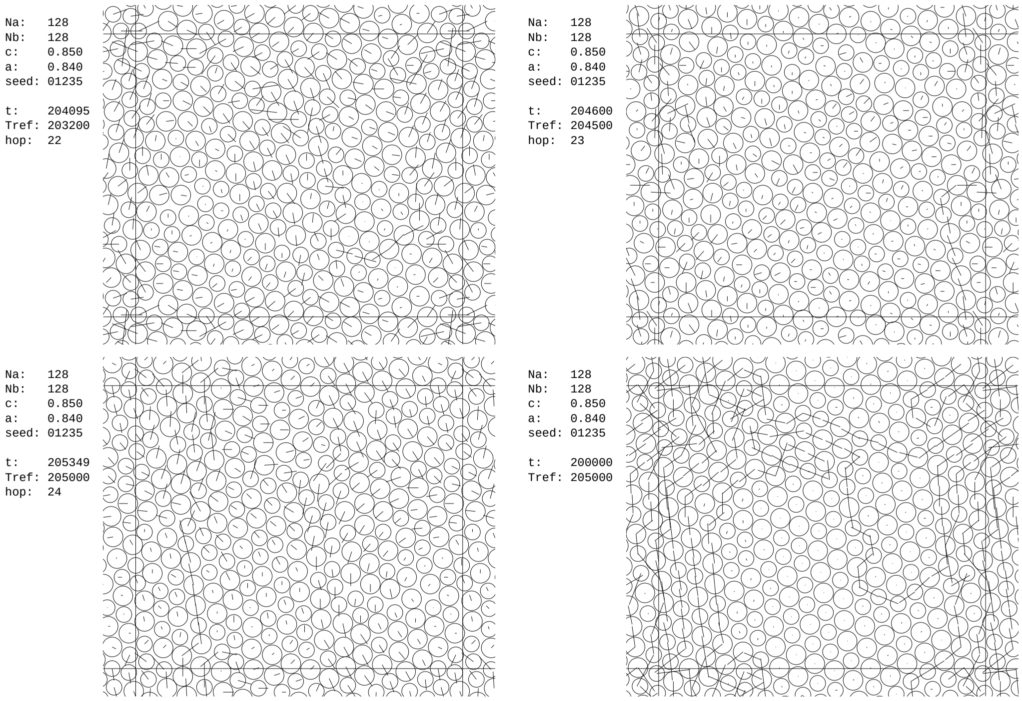


Abbildung 4.37: Die große Verwirbelung im 16x16-System. Oben Links: nach den ersten 895 Zeiteinheiten hat sich ein großer Wirbel mit Zentrum unten links ausgebildet. Sehr starke Verscherungen sind oben links und in der Mitte zu sehen. Oben Rechts: Bei $t = 204540$ findet ein 'scharfer' Sprung in Form einer von oben nach unten laufenden periodischen Kette statt. Unten Links: In den letzten 350 Zeiteinheiten bilden sich erstaunlich regelmäßige Verschiebungsmuster aus. Unten Rechts: Das gesamte Translationsmuster als Differenz der gemittelten Lagen zwischen dem Anfangs- und Endzustand. Hier gilt wieder: die Aneinanderreihung der Translationsvektoren bildet eine geschlossene Kette. Erstaunlich viele Teilchen bleiben effektiv unverschoben (vgl. Verschiebungsvektoren unten links und rechts).

nämlich 1025 Plätze aufweist. Das Schema der Kachelung ist in Abbildung 4.39 skizziert.

Die Anzahl der Gitterplätze N_a ergibt sich aus der Kachelfläche in Einheiten der Gittervektoren:

$$\begin{aligned} N_a &= x \cdot y - a \cdot b \qquad \text{Variablen s. Abb. 4.39} \\ &= 36 \cdot 29 - 3 \cdot 16 \\ &= 1025 \\ &\Rightarrow 1 \text{ permanentes Loch!} \end{aligned}$$

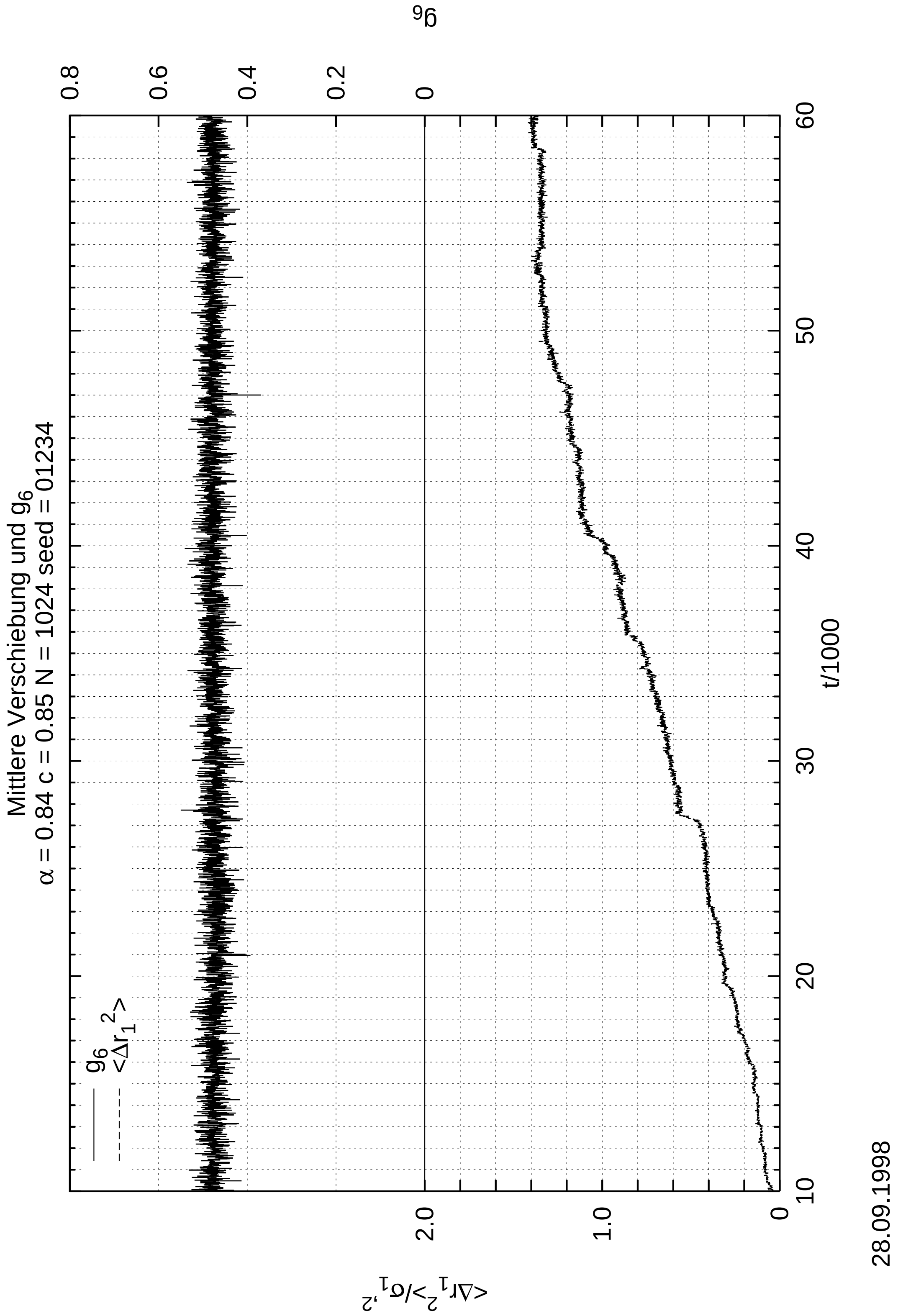
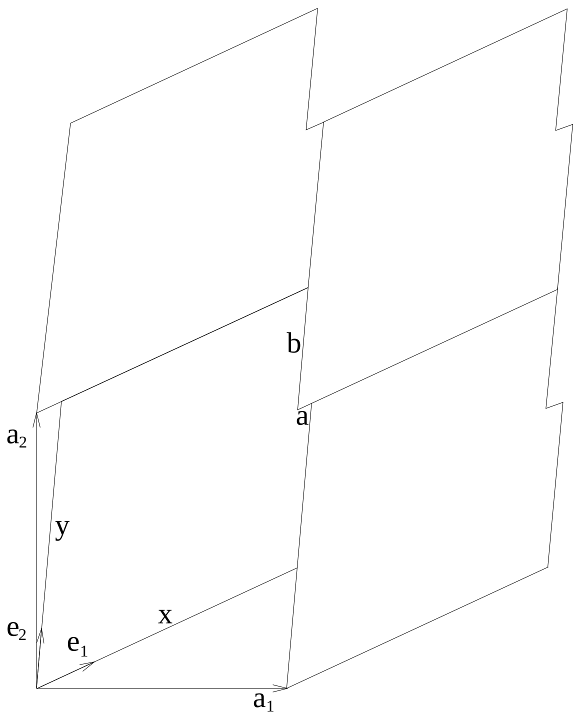


Abbildung 4.38: Zeitlicher Verlauf von g_6 (oben) und Q (unten) einer Probe mit 1024 Teilchen (32x32). Im Vergleich zu kleineren Proben ist die Rate der Umlagerungen wesentlich höher. Allerdings beruht dies auf einem permanenten Defekt (s. Text).



Schematische Darstellung der Kachelung. $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_2$ sind die Gittervektoren, $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ bezeichnen die Translationsvektoren der periodischen Randbedingungen. x, y, a und b stehen für die Kantenlängen der Kachel in Einheiten der Gittervektoren. Diese Kachel ist nicht die einzig mögliche, sondern wurde nach praktischen Gesichtspunkten gewählt. Alle Kachelformen führen zu den gleichen Gittervektoren und zu den 1025 Plätzen.

Abbildung 4.39: Kachelung

Die Deformation und Lage des Gitters (mit den Basisvektoren $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_2$) ergibt sich aus der Bedingung, daß die Kachel kommensurabel mit den Translationsvektoren der Randbedingungen $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ ist:

$$\begin{aligned}
\vec{a}_1 &= 37 \cdot \vec{e}_1 - 16 \cdot \vec{e}_2 \\
\vec{a}_2 &= 29 \cdot \vec{e}_1 - 3 \cdot \vec{e}_2 \\
\text{wobei} & \\
\vec{a}_1 &= (L_x, 0) \\
\vec{a}_2 &= (0, L_y)
\end{aligned}$$

Daraus ergeben sich leicht gestreckte Gittervektoren (jeweils um ≈ 1.004) und der Zwischenwinkel beträgt nicht $60°$ sondern $\approx 59°$. Warum die Teilchen der Probe sich nicht zum perfekten Gitter ausrichten, ist unklar. Solange das Gitter sich nicht dreht, bleiben die 1025 Plätze und somit das eine Loch, welches in Abbildung 4.40 zu sehen ist, bestehen. Alle Umlagerungen, die in einem Zeitraum von ca. 10.000 Zeiteinheiten untersucht wurden, beinhalteten eine *Lochbewegung*. Das heißt, bei allen Translationsmustern – zwischen zwei Plateaus – war der wesentliche Bestandteil eine *offene Kette*, die vom Ausgangsort des Lochdefekts zum Zielort reichte. Dies ist an einem Beispiel in Abbildung 4.41 demonstriert. Die zentrale Rolle von Defekten wurde gestärkt durch die Untersuchungsergebnisse von zwei weiteren Proben. Die zweite der drei Proben hatte ebenfalls eine schräge Lage, welches Gitterfehler zur Folge hatte. Die Kachelung war derart, daß gleich mehrere Liniendefekte vorhanden waren, welche dann – ähnlich dem Lochdefekt in der ersten Probe – wanderten. Die dritte der drei Proben wurde nicht nach der Monte-Carlo-Simulation erstellt, sondern die Teilchen wurden auf die Positionen des hexagonalen Gitters gesetzt,

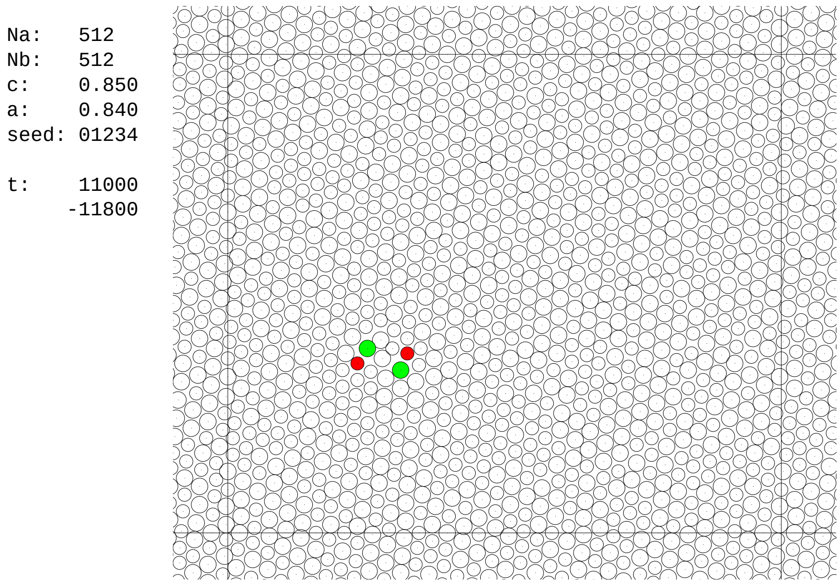


Abbildung 4.40: Im gemittelten Bild ist die Schräglage des Gitters entsprechend der Kachelung in Abbildung 4.39 zu erkennen. Das Loch macht sich durch zwei Paare von 5-7-Fehlkoordinationen bemerkbar. Man erkennt, daß ein Teilchen fehlt, indem man ein kleines, auf das Gitter passende Parallelogramm (etwa 7 auf 7 Gittereinheiten) um den Defekt legt, und dann 'nachzählt', ob die Gitterplätze im Parallelogramm tatsächlich alle belegt sind.

um ein perfektes, ausgerichtetes Gitter zu erzwingen. Diese Probe erwies sich als wesentlich weniger 'beweglich', wie man nach dem Verlauf von Q urteilen konnte. Die Umlagerungen bestanden *nicht* wie bei den schrägen Proben aus offenen Ketten, sondern konsequenterweise aus den üblichen geschlossenen Ketten (Ringen).

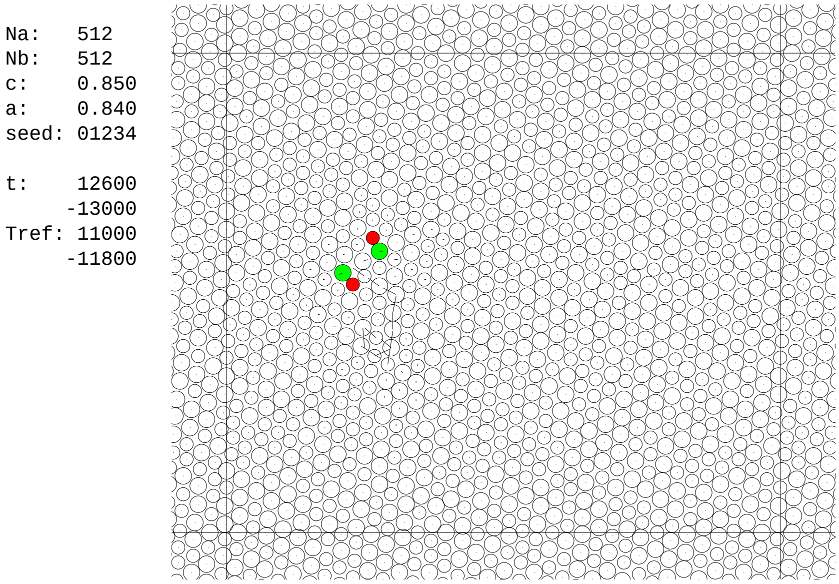


Abbildung 4.41: Zu einem späteren Zeitpunkt besteht das Verschiebungsmuster aus einem 5er Ring und einer 7 Teilchen langen *offenen Kette*. Das Loch ist im Vergleich zu Abbildung 4.40 nach oben gewandert und hat somit die offene Kette gebildet. An den kleinen Translationsvektoren der umliegenden Teilchen wird klar, daß sich Verzerrungen im Gitter gelöst (um den ursprünglichen Ort) bzw. gebildet haben (um den neuen Ort). Hieraus kann man grob ablesen, daß die Reichweite von Verzerrungen, die durch ein Lochdefekt bedingt sind, etwa 5 Teilchen beträgt.

4.4 Zusammenfassung

Bei einem Radienverhältnis von $a = 0.84$ und einer relativen Konzentration $c = 0.85$ liegt eine kristalline Anordnung vor, die bei Systemgrößen von $N = 64$ und $N = 256$ die meiste Zeit *perfekt* kristallin ist und bei $N = 1024$ aufgrund einer Schräglage Gitterfehler beinhaltet.

Bei allen Konfigurationen ist der Verlauf von $Q(t)$ *stufenartig*, welches ein Charakteristikum für diese Dynamik ist. Es gibt *sprungartige* Verschiebungen in Form von geschlossenen Ketten (Ringen) und offenen Ketten (bei Gitterfehlern), sowie *Verwirbelungen*, welche sich meist wieder zurückbilden und nur in den stark gescherten Regionen Umlagerungen hinterlassen. Es existieren metastabile, gestörte Zustände in Form von *Miniplateaus*, mit denen eine *Kaskade* von Umlagerungen einhergeht. Gitterfehler tragen stark zur Mobilität bei.

4.4.1 Beschreibung von Plateaus

Zur *Charakterisierung* von anhaltenden Zuständen ohne Umlagerung (Plateaus) wurden folgende Mittel erarbeitet:

- Gemittelte Lagen mit Koordinationszahl
  Die Topologie der Ruhelagen gibt Aufschluß, ob etwaige stabile Gitterfehler vorhanden sind.

- Der zeitliche Mittelwert von g_6 oder der g_6-Wert der gemittelten Lagen
  Diese Werte zeigen den Grad der Kristallinität an. Plateaus können aufgrund unterschiedlicher Ordnung verschiedene Werte annehmen.

- Länge des Plateaus
  Die Länge eines Plateauzustandes vermittelt ein Maß für die Stabilität der Anordnung.

- 'Gauß-Abweichung' bei der Auslenkungsverteilung
  Bei der Verteilung der Auslenkungen aus der Ruhelage zeigt eine erhöhte Gauß-Abweichung (abgesenkter Exponent $\gamma < 1$) eine stärkere Unordnung an.

- Mittlere Auslenkung aus der Ruhelage
  Ähnlich der 'Gauß-Abweichung' steht eine *erhöhte* mittlere Auslenkung für ein gestörteres System.

4.4.2 Beschreibung von Verschiebungen

Zur Beschreibung von Umlagerungen gibt es folgende Größen:

- Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrates $Q(t)$
  Die Kurve gibt Aufschluß über die *Dauer* sowie die *Größe* der Umlagerung. Miniplateaus weisen auf eine *Kaskade*, ein gradueller Anstieg auf eine Verwirbelung und ein sprunghafter Anstieg auf eine Kette hin.

- Dip in der Kristallinität g_6
  Ein Abfall der Kurve während der Umlagerung ist ein Indikator für eine gestörte Konfiguration.

- Translationsmuster
  Die Abbildung der Verschiebungsvektoren gibt die Größe und geometrische Anordnung der Umlagerung wieder.

- Film, Trajektorien und Superposition
  Sie geben Aufschluß über den *Verlauf* der Umlagerung.

4.4.3 Umlagerungsarten

Der Vollständigkeit halber sind hier nochmal alle Klassifizierungen von Umlagerungen aufgeführt:

- Periodische Ketten
  Sogenannte periodische Ketten sind solche, die durch Ausnutzung der Randbedingungen eine geschlossene Kette bilden, wie es z.B. in Abbildung 4.7 zu sehen ist. In allen 8x8-Proben verliefen diese ausschließlich vertikal, d.h. über die kurze Kante, dafür aber 'durch' die horizontalen Ebenen.[10] In einigen Fällen war diese Kette '2 Teilchen breit', d.h. zwei vertikale Ketten sind parallel zueinander gleichzeitig gesprungen. Bei diesen breiten Ketten war auch ein Dip in g_6 erkennbar. Diese als 'Artefakt der periodischen Randbedingungen' zu bezeichnenden Ketten verschwinden bei hinreichend großen Konfigurationen.

- Ringe
  Ringe, sind Ketten, die ohne Verwendung der periodischen Randbedingung geschlossen sind. Das Spektrum der Längen ging über 3,4,5,6 und 8 Teilchen. Häufig springen kleine Ketten immer wieder hin und zurück.[11] Bei manchen Ringbewegungen ist in 8x8-Systemen auch ein Dip in g_6 vorhanden, was auf eine größere Unordnung während der Umlagerung schließen läßt (s. Beispiel in Abschnitt 4.3.2). Solche Ringe wurden auch in drei Dimensionen gefunden [6].

- Große Umlagerungen
  Diese Umlagerungen zeichnen sich durch einen starken Dip in g_6 und eine lange Dauer aus. Sie sind mit großen Verwirbelungen verbunden, die sich großteils zurückbilden und nur an den Stellen starker Scherung effektive Platzwechsel hinterlassen. Manchmal handelt es sich um eine Kaskade von Umlagerungen, die durch kleine, metastabile 'Miniplateaus' getrennt sind (s. Beispiel 4.3.1).

[10] Bei *vertikalen* periodischen Ketten müssen weniger benachbarte Teilchen ausweichen, was diese Richtung vermutlich begünstigt.

[11] Es wäre interessant, die charakteristischen Eigenschaften der Umgebung des Rings zu ermitteln, die eine solche Ringbewegung immer wieder begünstigen.

4.4.4 Größeneffekte

Die erarbeiteten Methoden haben es ermöglicht, die Vielfalt der Umlagerungen aufzuzeigen und zu charakterisieren. Die teils quantitativen Beschreibungen weisen auf verschiedene Größeneffekte hin. Mit zunehmender Systemgröße sind folgende Tendenzen zu verzeichnen:

- Plateaus werden unregelmäßiger
  Ein Plateau steht für eine stabile (und meist perfekte) Konfiguration. In dem Zeitintervall, in dem ein Plateau existiert, verläßt im Idealfall kein Teilchen zu keinem Zeitpunkt seine mittlere Position – abgesehen von den üblichen 'Schwingungen'. Je größer das System, desto eher wird aufgrund der erhöhten Beweglichkeit von diesem Idealfall abgewichen. Es entstehen reversible Auslenkungen, die Verschiebungen einschließen, welche teilweise größer als der halbe Teilchenabstand sind. Diese kurzzeitigen Auslenkungen sind im Verschiebungsquadrat als Unregelmäßigkeit mit zunehmender Systemgröße immer stärker sichtbar.

- Plateaus sind kürzer
  Es ist bei zunehmender Systemgröße eine Umlagerung immer wahrscheinlicher, so daß folglich die Intervalle ohne Umlagerung (Plateaus) immer kürzer werden, bis hin zu der Größe, bei der immer 'irgendwo' eine Umlagerung stattfindet.

- Übergänge dauern länger
  Dies liegt an der Art der Übergänge. Wie man am 32x32-Beispiel sehen kann, handelt es sich nicht um einfache Ringe oder periodische Ketten, sondern meist um offene Ketten, die sich nach und nach fortpflanzen. Dieser Vorgang nimmt mehr Zeit in Anspruch.

- Verwirbelungen sind häufiger
  Bei größeren Systemen sind Verwirbelungen häufiger, obwohl diese auch bei 8x8-Systemen beobachtet wurden (s. Beispiel in 4.3.1). Bei 4x4-Systemen wurden keine Verwirbelungen beobachtet.

- Periodische Ketten sind seltener
  Periodische Ketten (s.a. 4.4.3) werden aufgrund der steigenden Kantenlänge immer seltener, da längere Ketten unwahrscheinlicher sind, wie beispielsweise in [6] in 3 Dimensionen gezeigt wurde. Bei sehr kleinen Systemen wie 4x4, dominieren sie bezüglich der Häufigkeit gegenüber normalen Ringen.

- Dips in g_6 sind schwächer
  Konsequenterweise sind Dips in der Kristallinität in großen Systemen weniger ausgeprägt, da – zum Zeitpunkt der Umlagerung – der *ungeordnete Anteil*, welcher zur Absenkung beiträgt, immer kleiner wird.

4.4.5 Ausblick

Viele Methoden zur Beschreibung der Dynamik wurden bereits erarbeitet und erfolgreich angewendet. Interessant wären quantitativere Beschreibungen – die sich durch das Simulationsprogramm automatisieren ließen – um statistische Aussagen machen zu können, wie etwa ein Häufigkeitsverteilung von Kettenlängen [6]. Mit einer automatisierten Auswertung könnten auch Größeneffekte genauer untersucht werden.

Wieviel Platz braucht eine Umlagerung? Dieses Problem könnte man auch mit festen Randbedingungen untersuchen, indem man etwa einen 'Kranz' von Teilchen am Rand fixiert hält [13]. Unterhalb einer bestimmten Größe sind dann bestimmte Prozesse nicht mehr möglich. Dies hängt natürlich stark von der Konzentration ab. Bei festen Randbedingungen würden die – bei kleinen Systemen störenden – periodischen Ketten wegfallen.

Wie ist die Abhängigkeit vom Radienverhältnis und von der Konzentration? Sicherlich wären ähnliche Prozesse auch bei monodispersen Systemen mit entsprechend geringerer Konzentration möglich. Für eine genauere Untersuchung wären auch hier automatisierte Auswertungen vorteilhaft.

Ein weiteres Gebiet, daß sich eröffnet, ist die Diffusion an *Domänengrenzen*. Im Verlaufe der Untersuchung wurden Konfigurationen gefunden, die mehrere Domänen aufwiesen (wie etwa in Abbildung 4.4, S. 51). Die Grenzbereiche begünstigen Umlagerungen, die es zu charakterisieren gälte. Außerdem stellt sich die Frage nach der Stabilität der Domänen.

Schließlich kann man das Modell in die dritte Dimension erweitern, wobei sich wieder eine Fülle von neuen Phänomenen bietet. Vergleiche zwischen 2 und 3 Dimensionen könnten weitere Aufschlüsse geben.[12]

[12] Die Übertragung des Simulationsprogramms in 3 Dimensionen ist in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Jäckle bereits in Arbeit.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden molekulardynamische Simulationen der Selbstdiffusion in einfachen Modellflüssigkeiten aus binären Mischungen harter Scheiben bei hoher Dichte durchgeführt. Diese Modellstudien interessieren vor allem im Hinblick auf die Frage nach der räumlichen und zeitlichen Organisation (*Kollektivität*, *Kooperativität*, *dynamische Heterogenität*) der Diffusionsbewegung in unterkühlten glasbildenden Flüssigkeiten in der Nähe des Glasübergangs. Die Simulationen, welche alle mikroskopischen Daten liefern, bieten eine Fülle von Untersuchungsmöglichkeiten, von denen hier einige erarbeitet und verwendet wurden.

Die Organisation der Selbstdiffusion

In Abschnitt 2.3.1 wurde die *Organisation* der Diffusion in der *ungeordneten Phase* untersucht, dessen Verschiebungsverteilung Aufgrund der starken gegenseitigen Behinderung von der Gaußverteilung abweicht (Abb. 2.7, S. 18). Die Abweichung wurde mit dem *Non-Gaussian-Parameter* als Funktion der Zeit quantifiziert (Abb. 2.6, S. 17), woraus sich eine charakteristische Zeit τ_2 ergibt, bei der die sogenannte 'Gaußabweichung' maximal wird. Die zu diesem Zeitpunkt zugehörige charakteristische mittlere Verschiebung ist nur schwach von der Dichte abhängig.

Ferner wurde die räumliche Verteilung 'schneller' Teilchen (Gleichung 2.6, S. 20) in Abschnitt 2.3.2 betrachtet. Die Bilder haben eine Clusterung gezeigt, dessen charakteristische Länge durch den Abfall der Paarverteilung 'schneller' Teilchen $f_{11}(r)$ abgeschätzt wurde. Allerdings ist die Einteilung in 'langsam' und 'schnell' durch die Wahl des Mindestabstandes r_{min} willkürlich, da die Verteilung der Teilchenverschiebungen r monoton mit r abfällt.

Außerdem wurde die Klasse der 'Teilchen mit gebrochenen Bindungen' betrachtet (Abschnitt 2.3.3). Diese Teilchen zeichnen sich dadurch aus, daß einer ihrer nächsten Nachbarn sich in einem Zeitraum t auf einen Abstand $1.7\sigma_{ab}$ entfernt hat. Die gebrochenen Bindungen bilden Cluster, wie anhand langwelliger Anteile im Strukturfaktor der Teilchen mit gebrochenen Bindungen nachgewiesen werden konnte. Zudem sind 'schnelle' und 'gebrochene' Teilchen untereinander korreliert, wie anhand von Beispielkonfigurationen festgestellt wurde. Dies ist plausibel, da z.B. am Rand von schnellen Clustern große Verscherungen auftreten.

Um der Frage nach der Beständigkeit schneller oder langsamer Bereiche nachzugehen, wurde die 'Persistenz' schneller Teilchen gemessen (Abschnitt 2.3.4). Die Wahrscheinlichkeit $p_f(t)$, daß ein schnelles Teilchen nach der Zeit t immer noch schnell ist, fällt bereits nach ca. $t = 10$ (150 Stößen) auf die Hälfte ab ($c = 0.85$). Nach der Zeit $t = 100$, die auch der Länge des Intervalls zur Beurteilung der Geschwindigkeit entspricht, ist keine signifikant erhöhte Wahrscheinlichkeit mehr vorhanden. Die schnelle Relaxation spricht gegen die Idee von langlebigen Regionen unterschiedlicher Mobilität.

Die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion

In Abschnitt 3.2 wurde die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion als Funktion der Dichte untersucht. Das Verhalten konnte gut mit der Theorie des freien Volumens beschrieben werden (Gl. 3.3). Die dabei ermittelte maximale ungeordnete Packungsdichte φ_{rcp} war nahezu unabhängig von N und stimmte gut mit dem Literaturwert überein.

Die Diffusion als Funktion der Systemgröße (Abschnitt 3.3) war im Rahmen des untersuchten Spektrums von N mit der logarithmischen Divergenz vereinbar, welche sich aus der Theorie der thermodynamischen Fluktuationen ergibt.

Kleine Systeme mit 16 Teilchen wurden in Abschnitt 3.4 auf Blockierung untersucht. Im Scharmittel setzt die Blockierung kontinuierlich mit zunehmender Dichte ein.

Sprungdiffusion in der kristallinen Phase

Die unterschiedlichen Diffusionsprozesse, die in der kristallinen Phase auftreten können, wurden in Kapitel 4 untersucht. Das mittlere Verschiebungsquadrat und die Kristallinität g_6 sind zentrale Größen, um *Plateaus* und *Umlagerungen* zu charakterisieren. *Plateaus* sind metastabile, meist perfekt kristalline Zustände, in denen die Teilchen nur um ihre Ruhelagen oszillieren. *Umlagerungen* sind unterschiedlicher Natur: geschlossene Ketten von einem perfekten Zustand in den anderen, offene Ketten mit Transport von Defekten, oder 'Verwirbelungen' bestehend aus kollektiven Auslenkungen.

Der bemerkenswerteste Größeneffekt ist die Tendenz zu mehr Gitterfehlern bei größeren Systemen. Das größere System läßt stärkere Schwankungen und damit auch mehr Fehlkoordinationen zu. Die Plateaus sind unregelmäßiger und – aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit einer Umlagerung – kürzer.

Ausblick

Zu den bereits in den Kapiteln erwähnten Aspekten kommt als wichtiger Punkt die Übertragung des Modells in drei Dimensionen. In der Tat ist dies in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jäckle bereits in Arbeit. Viele Phänomene stehen in einem ganz anderen Licht, wenn man den *Vergleich* zwischen den Dimensionen hat. Unter Umständen kann der gleiche Prozess *qualitative* Unterschiede aufweisen, was zu einem näheren Verständnis des Vorgangs führen kann.

Zweidimensionale Systeme haben den Vorteil, daß die Phänomene – auf die man vielleicht erst im Laufe der Untersuchung aufmerksam wird – leicht zu visualisieren sind. Sind die Prozesse erst mal 'entdeckt', kann man diese auch in drei Dimensionen untersuchen. Dabei ist es wichtig, aussagekräftige *quantitative* Größen zu haben.

Danksagung

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die intensive Betreuung, die mir zugekommen ist, möchte ich mich bei Prof. Dr. J. Jäckle sowie Dr. K. Froböse bedanken. In den vielen Sitzungen haben wir viele Ideen hervorgebracht und einiges zusammen 'ausgeknobelt'. Die ursprüngliche Implementierung des Simulationsprogramms stammt von Dr. K. Froböse.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich in Allem unterstützt haben.

Literaturverzeichnis

[1] ALDER, B. J. und T. E. WAINWRIGHT: *Decay of the Velocity Autocorrelation Function.* Physical Review A, 1(1):18–21, Januar 1970.

[2] BERRYMAN: *Random Close Packing of Hard Spheres and Disks.* Physical Review A, 27(2):1053–1061, Februar 1983.

[3] BIBEN, T. und J. P. HANSEN: *Phase Separation of Asymmetric Binary Hard-Sphere Fluids.* Physical Review Letters, 66(17):2215–2218, April 1991.

[4] BONNEMAIER, F.: *Thermodynamische Eigenschaften eines Gittergases von Dreiecksmolekülen auf einem Quadratgitter.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1992.

[5] COHEN, M. H. und D. TURNBULL: *Molecular Transport in Liquids and Glasses.* Journal of Chemical Physics, 31(5):1164–1169, November 1959.

[6] DONATI, DOUGLAS, KOB, PLIMPTON, POOLE und GLOTZER: *Stringlike Cooperative Motion in a Supercooled Liquid.* Physical Review Letters, 80(11):2338–2341, März 1998.

[7] DOOLITTLE, A.: *Studies in Newtonian Flow. II. The Dependance of the Viscosity of Liquids on Free-Space.* Journal of Applied Physics, 49(12):1471–1475, Dezember 1951.

[8] FROBÖSE, KLAUS: *Voronoi-Polygone.* Unveröffentlichte Notiz, Oktober 1997.

[9] FROBÖSE, KLAUS: g_6 *und* ψ_6. Unveröffentlichte Notiz, Januar 1998.

[10] GRÜNBAUM und SHEPHARD: *Tilings and Patterns.* W. H. Freeman and Company, 1987.

[11] HANSEN, J. P. und I. R. MCDONALD: *Theory of simple liquids.* Academic Press, 1986.

[12] HURLEY, M. M. und P. HARROWELL: *Kinetic structure of a two-dimensional liquid.* Physical Review E, 52(2):1694–1698, August 1995.

[13] JÄCKLE, J.: *Models of cooperative dynamics near the glass transition.* Journal of Non-Crystalline Solids, Seiten 104–107, 1994.

[14] Jäckle, J., K. Froböse und D. Knödler: *Size Dependance of Self-Diffusion in the Hard-square Lattice Gas.* Journal of Statistical Physics, 63:249–260, April 1991.

[15] Jäckle, J., F. Kolbe und K. Froböse: *On the mechanism of jump diffusion in a two-dimensional crystal.* Arbeitsbericht AG Jäckle, Universität Konstanz, 1998.

[16] Kob, Donati, Plimpton, Poole und Glotzer: *Dynamical Heterogeneities in a Supercooled Lennard-Jones Liquid.* Physical Review Letters, 79(15):2827–2830, Oktober 1997.

[17] Kolbe, F.: *AG Jäckle.* http://www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/Jaeckle/.

[18] Krönig, A.: *Ein Gittergasmodell mit kinetischer Behinderung auf dem Dreiecksgitter.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1993.

[19] Németh, Z. T. und H. Löwen: *Freezing in finite systems: hard discs in circular cavities.* Quelle unbekannt.

[20] Nolting, W.: *Statistische Physik*, Band 6 der Reihe *Grundkurs: Theoretische Physik.* Verlag Zimmermann-Neufang, 1994.

[21] Odagaki und Hiwatari: *Gaussian-to-non-Gaussian transition in supercooled fluids.* Physical Review A, 43(2):1103–1106, Januar 1991.

[22] Rahman: *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon.* Physical Review A, 136(2):405–411, Oktober 1964.

[23] Sappelt, D.: *Bestimmung der Kooperativiätslänge in kinetischen Ising-Modellen...* Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1992.

[24] Vesely, F.: *Computerexperimente an Flüssigkeitsmodellen.* Physik Verlag, 1978.

[25] Yamamoto und Onuki: *Kinetic Heterogeneities in a Highly Supercooled Liquid.* Journal of the Physical Society of Japan, 66(2):2545–2548, September 1997.

[26] Yamamoto und Onuki: *Nonlinear Rheology of a Highly Supercooled Liquid.* Europhysics Letters, 40(1):61–66, Oktober 1997.