



# Masterarbeit

Getriebener Transport Brownscher Teilchen mit adhäsiver  
Kontaktwechselwirkung

**Sören Schweers**<sup>id</sup>

9. Oktober 2022

**Erstprüfer:** Prof. Dr. Philipp Maaß<sup>id</sup>  
**Zweitprüfer:** Alexander P. Antonov<sup>id</sup>

Fachbereich Physik  
Universität Osnabrück



## Abstract

The driven transport of hard spheres was already studied in detail, for this purpose the so-called "Brownian asymmetric simple exclusion process"(BASEP) was introduced as a reference model. Many particles in nature experience attractive interactions: for example Van der Waals forces or hydrogen-bonding. To study the influence of attractive particle interactions on Brownian motion and associated transport processes, the BASEP is extended to include an adhesive contact interaction. When analyzing the physical properties of this model, computer simulations as well as density functional theory (DFT) are being employed.

**Keywords:** Brownian motion, transport processes, Baxter's model, computer simulations, density functional theory (DFT)

## Zusammenfassung

Der getriebene Transport harter Teilchen wurde bereits ausführlich untersucht, insbesondere wurde dazu das Referenzmodell des sogenannten „Brownian asymmetric simple exclusion process“ (BASEP) entwickelt. Bei vielen verschiedenen Teilchen in der Natur treten allerdings attraktive Wechselwirkungen auf, z. B. in Form von Van-der-Waals-Kräften oder auch Wasserstoffbrückenbindung. Um den Einfluss attraktiver Wechselwirkungen auf die Brownsche Bewegung und damit verknüpfte Transportprozesse zu erforschen, wird der BASEP um eine adhäsive Kontaktwechselwirkung erweitert. Bei der Bestimmung physikalischer Eigenschaften dieses Modells kommen sowohl Computersimulationen als auch die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zum Einsatz.

**Stichpunkte:** Brownsche Bewegung, Transportprozesse, Baxters Modell, Computersimulationen, Dichtefunktionaltheorie (DFT)



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meiner Forschung und der Erstellung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Philipp Maaß für die Betreuung dieser Arbeit und die vielen Vorschläge und Anregungen bezüglich der Forschung danken.

Außerdem möchte ich mich bei Alexander P. Antonov und Artem Ryabov für die ausführlichen Diskussionen zum aktuellen Stand der Forschung bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich auch bei den Mitgliedern der Forschungsgruppe „Statistische Physik“ der Universität Osnabrück für die gute Zusammenarbeit und deren Hilfsbereitschaft.

Abschließend möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt und alle meine Interessen gefördert haben.

Sören Schweers  
Osnabrück, 9. Oktober 2022



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Der Brownian asymmetric simple exclusion process (BASEP)</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlegendes Prinzip . . . . .	4
2.2	Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	6
2.2.1	Numerische Optimierung . . . . .	7
2.2.2	Modellfreie Iteration . . . . .	8
2.2.3	Dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT) . . . . .	9
2.3	Simulationen . . . . .	11
2.3.1	Fiktionale Geschwindigkeiten $v_f$ (Strating/Scala) . . . . .	11
2.3.2	Aristotelische Bewegung . . . . .	13
2.4	Strom-Dichte-Relationen . . . . .	20
2.4.1	Exakte Berechnung . . . . .	20
2.4.2	Small-Driving Approximation (SDA) . . . . .	21
2.5	Vergleichbarkeit: Kanonisches Ensemble & Großkanonisches Ensemble	22
2.5.1	Ensembles bei der DDFT . . . . .	23
2.5.2	Vergleich von Dichteprofilen . . . . .	23
2.6	Experimente . . . . .	25
<b>3</b>	<b>BASEP mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung</b>	<b>27</b>
3.1	Grundlegendes Prinzip . . . . .	27
3.2	Zu erwartende Veränderungen der Eigenschaften des BASEPs bei Einführung der Kontaktwechselwirkung . . . . .	28
3.2.1	Überlegungen zu den Gleichgewichtsdichteprofilen . . . . .	29
3.2.2	Einfluss von Clusterbildung auf den Teilchenstrom $j$ . . . . .	31
3.3	Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	33
3.4	Simulationen . . . . .	36
3.4.1	Ad-hoc Modifikation der BASEP Simulation . . . . .	36
3.4.2	Aristotelische Bewegung mit Separationskraft $f_{\text{sep}}$ . . . . .	38
3.4.3	Simulation im Gleichgewicht . . . . .	40
3.4.4	Simulationen unter Verwendung einer bestimmten Darstellung der $\delta$ -Funktion . . . . .	44
3.5	Zweipunktdichte im Kontakt . . . . .	52
3.6	Strom-Dichte-Relationen . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>55</b>

<b>A</b>	<b>Bestimmung der Dichten in den Simulationen</b>	<b>57</b>
A.1	Dichteprofile . . . . .	57
A.2	Zweipunktdichten im Kontakt . . . . .	57
<b>B</b>	<b>Effiziente Methode zum Ziehen neuer Positionen bei der Implementierung von Millers Algorithmus</b>	<b>58</b>
<b>C</b>	<b>Effiziente Implementation des Aristotelischen Algorithmus</b>	<b>59</b>
<b>D</b>	<b>Verwendete Pakete</b>	<b>61</b>
	<b>Literatur</b>	<b>63</b>

# Kapitel 1

## Einführung

Die Brownsche Bewegung von Kolloidteilchen ist ein grundlegendes physikalischen Phänomen, welches bereits vor fast 200 Jahren erstmals beobachtet [1] und später unter anderem von Albert Einstein weiter untersucht und erstmals erklärt wurde [2]. Sie spielt eine entscheidende Rolle in vielen physikalischen, chemischen, biologischen und technischen Prozessen, daher ist das Verständnis der Brownschen Bewegung von grundlegendem Interesse. Sie ist einer der zentralen Prozesse der statistischen Physik und deren Beschreibung findet von Transportprozessen in biologischen Membranen [3] bis hin zur Modellierung von Börsenkursen Verwendung [4–6].

Ein häufig betrachtetes Modell ist der sogenannte „Brownian Asymmetric simple exclusion process“ (BASEP) in Analogie zum ASEP. Beim ASEP handelt es sich um ein Gitter-Modell, d. h. es existiert eine feste Anzahl an Gitterplätzen, die unbesetzt oder von einem Teilchen besetzt sein können. Des Weiteren werden Sprungraten für Sprünge nach rechts und links definiert, die die Dynamik des Systems festlegen. Dieses System wurde in der Vergangenheit detailliert in vielen verschiedenen Ausführungen untersucht: So wurden unter anderem analytische Rechnungen zu der ursprünglichen Form des ASEP durchgeföhrt [7], nur Sprünge in eine Richtung zugelassen (TASEP) und der TASEP später unter Verwendung von Glauber-Raten um eine repulsive Nächster-Nachbar-Wechselwirkung erweitert [8–12]. Jedoch basiert der ASEP auf einer groben Diskretisierung des Raumes. Der BASEP ist in dieser Hinsicht eine Weiterentwicklung des ASEP: Die Gitterplätze des ASEP werden durch Potentialmulden in einem periodischen, externen Potential ersetzt und die Diskretisierung des Raumes aufgehoben. Dies ermöglicht es nun stochastische Prozesse detaillierter und im direkten Vergleich mit Experimenten zu untersuchen [13–15].

Bei den bisherigen Betrachtungen des BASEPs wurden lediglich Hardcore-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eingeföhrt, d. h. die Teilchen können sich nicht überlappen, abgesehen davon tritt jedoch keine Wechselwirkung auf. Bei den meisten physikalischen Systemen treten allerdings in der einen oder anderen Form attraktive Wechselwirkungen auf. Dabei kann es sich unter anderem um Van-der-Waals Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen handeln [16]. Eine Erweiterung des BASEPs um naheliegende, etablierte Wechselwirkungsmodelle wie z. B. das Lennard-Jones-Potential ist zwar grundsätzlich möglich, jedoch sind in diesem Fall analytische Berechnungen relevanter Größe wie z. B. Dichteprofile bisher nicht möglich. Stattdessen bietet sich Baxters Modell [17] einer adhäsiven Kontaktwechselwirkung an. Für dieses Modell wurden für den eindimensionalen Fall bereits analytische Ergebnisse erzielt [18], die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie verwendet werden können. Außerdem basiert

das Modell auf einem einzigen Parameter, welcher die Wechselwirkungsstärke angibt, dies vereinfacht den Umgang mit diesem Modell, so ist z. B. beim Vergleich mit experimentellen Daten kein aufwändiges Fitten vieler Parameter erforderlich. In der Vergangenheit wurde Baxters Modell bereits zur Modellierung vieler anderer physikalischer Phänomene eingesetzt: So wurde das Modell vielfach zur Untersuchung von Perkolation verwendet [19–21] und bietet dabei gegenüber anderen Modellen den Vorteil, nicht auf ein Gitter beschränkt zu sein, sondern kontinuierliche Teilchenpositionen zuzulassen [22]. Außerdem wurde das Modell häufig bei der Interpretation von experimentellen Resultaten der Streuung von Neutronen und Röntgenstrahlung an Kolloidteilchen zu Rate gezogen [23, 24] und lässt so Rückschlüsse auf die gebildeten Strukturen innerhalb einer Probe zu [25–30]. Des Weiteren wurde Baxters Modell häufig als Näherung des Lennard-Jones-Potentials betrachtet und in diesem Rahmen zur Analyse von Lennard-Jones-Flüssigkeiten eingesetzt [31–34]. Außerdem wurden auch Phasenübergänge zwischen flüssigen und glasartigen Zuständen untersucht [35–38]. Auch die Gerinnung von Milch unter Einsatz von Lab wurde bereits mithilfe von Baxters Modell beschrieben [39–42]. Jedoch wurden die Einflüsse der Kontaktwechselwirkung auf dynamische Systeme und insbesondere Transportprozesse, die in vielen Bereichen vom Transport an Aktinfilamenten [43, 44] in der Biologie über den Ladungstransport in Solarzellen [45, 46] bis zum Straßenverkehr [47, 48] eine große Rolle spielen [9, 12, 15], bisher nicht detailliert untersucht.

Wie in vielen anderen Bereichen der statistischen Physik stellen Computersimulationen auch bei dem BASEP mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung eine sinnvolle Erweiterung zu analytischen Rechnungen dar. So können zwar einige Gleichgewichtseigenschaften analytisch bestimmt werden, jedoch sind die Möglichkeiten solcher Rechnungen im Nichtgleichgewicht sehr begrenzt. Hier spielen dann Simulationen, die anhand von Gleichgewichtseigenschaften verifiziert wurden, eine entscheidende Rolle: Sie können z. B. dazu verwendet werden, um Teilchenströme in stationären Zuständen zu bestimmen. Die Implementation einer Simulation, die Baxters Modell korrekt wieder gibt, ist jedoch nicht trivial, da hier etablierte Methoden wie z. B. das Euler-Verfahren aufgrund von Singularitäten in Baxters Wechselwirkungspotential an ihre Grenzen stoßen. Bereits vorhandene Simulationen, die auf diesem Modell basieren, sind hauptsächlich auf die Untersuchung des Gleichgewichts ausgelegt und daher z. B. für die Bestimmung von Teilchenströmen ungeeignet. Solche Simulationen wurden bereits vor mehreren Jahrzehnte entwickelt [49] und im Laufe der Zeit wurden weitere Simulationen [50] vorgeschlagen. Einzig ein Ansatz für eine dynamische Simulation, der auf einer modifizierten Monte-Carlo-Simulation, die jedem Simulationsschritt eine effektive, physikalische Zeit zuweist und die Kontaktwechselwirkung durch eine feste Wahrscheinlichkeit, nahe beieinander liegende Teilchen gemeinsam zu bewegen, basiert, wurde bisher präsentiert [51]. Aufgrund der unterschiedlichen Repräsentationen der Kontaktwechselwirkung besteht dabei allerdings keine direkte Vergleichbarkeit mit analytischen Ergebnissen. Außerdem wird die physikalische Zeitskala erst im Nachhinein eingeführt, somit handelt es sich nicht um eine vollwertige dynamische Simulation. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Näherung für Baxters Wechselwirkungspotential entwickelt, in dynamischen Simulationen implementiert und anhand von bekannten Gleichgewichtsgrößen überprüft [52]. Schließlich wird unter Verwendung einer solchen Simulation das System auch im Nichtgleichgewicht betrachtet.

Zunächst wird in [Kapitel 2](#) der BASEP ohne Kontaktwechselwirkung vorgestellt

---

und einige Methoden an diesem Modell getestet: So werden verschiedenen Ansätze zur Lösung von Dichtefunktionalen verglichen und unterschiedliche Algorithmen für dynamische Simulationen eingesetzt. Auch ein Experiment, welches eine direkte Gegenüberstellung zum Modell zulässt, wird vorgestellt. Anschließend wird in [Kapitel 3](#) Baxters Modell präsentiert und mittels Dichtefunktionaltheorie werden Gleichgewichtsdichteprofile bestimmt. Zusätzlich werden auch theoretische Überlegungen bezüglich der Auswirkungen der Kontaktwechselwirkung auf Dichteprofile und Teilchenströme präsentiert. Daraufhin wird eine neue Methode zur Implementation dynamischer Simulation unter Berücksichtigung von Baxters Modell entwickelt. Schließlich werden die daraus erhaltenen Resultate vor dem Hintergrund analytischer Ergebnisse und theoretischer Überlegungen diskutiert. In [Kapitel 4](#) werden schlussendlich die Ergebnisse zusammengefasst und mögliche Ansätze für zukünftige Fortsetzungen der Forschung in diesem Gebiet sowie Erweiterungsmöglichkeiten der verwendeten Algorithmen präsentiert. Im [Anhang](#) werden Methoden zur Bestimmung der Ein- und Zweipunktdichteprofile während der laufenden Simulation dargelegt und mögliche Verbesserungen der Simulationen zur Reduktion der Rechenzeit vorgestellt.

# Kapitel 2

## Der Brownian asymmetric simple exclusion process (BASEP)

Der sogenannte „Brownian asymmetric simple exclusion process“ (BASEP) ist ein Modell für einen single-file Transportprozess von Teilchen, die eine Brownsche Bewegung ausführen. Als single-file Transportprozess werden Prozesse bezeichnet, bei denen die bewegten Teilchen ihre Reihenfolge beibehalten. Dementsprechend können sich die Teilchen in einem solchen System nicht gegenseitig überholen. Es werden harte Stäbe betrachtet, die in einem periodischen Potential eine Brownsche Bewegung ausführen. Zusätzlich werden die Teilchen von einer äußeren, konstanten Triebkraft durch das System getrieben. Üblicherweise werden periodische Randbedingungen angenommen, es können jedoch stattdessen auch Systeme betrachtet werden, die an ihren Enden an Reservoirs gekoppelt sind [13–15].

### 2.1 Grundlegendes Prinzip

Im Folgenden wird zunächst der typische Aufbau des BASEPs beschrieben, einige Aspekte dieses Systems wurden bereits in der Vergangenheit untersucht [13–15]. Insgesamt gibt es  $N$  Teilchen, die häufig auch als Stäbe bezeichnet werden. Das betrachtete System ist eindimensional und hat eine Länge  $L$ . Die Teilchen haben eine Größe bzw. Länge  $\sigma$  und sind einem periodischen Potential

$$U(x) = U(x + \lambda) \quad (2.1)$$

mit der Periodizität  $\lambda$  ausgesetzt [13–15]. Außerdem wirkt eine konstante Triebkraft  $f_{\text{trieb}}$  auf alle Teilchen. Die Wechselwirkung zwischen den Stäben wird durch die Wechselwirkungskraft

$$f_i^{\text{int}} = \sum_{j \neq i} f^{(2)}(x_i, x_j), \quad (2.2)$$

beschrieben, welche auf das  $i$ -te Teilchen wirkt.  $f^{(2)}(x_i, x_j)$  ist die Wechselwirkungskraft, die das  $j$ -te auf das  $i$ -te Teilchen ausübt [13–15].

Im Falle einer überdämpften Brownschen Bewegung lässt sich die Dynamik des  $i$ -ten Teilchens durch die folgende Langevin-Gleichung beschreiben:

$$\frac{dx_i}{dt} = \mu \left( f_{\text{trieb}} + f_i^{\text{int}} - \left. \frac{dU(x)}{dx} \right|_{x=x_i} \right) + \sqrt{2D} \xi_i(t), \quad (2.3)$$

wobei  $D = \mu k_B T$  die Diffusionskonstante ist,  $\mu$  ist die Mobilität der Teilchen,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  ist die absolute Temperatur. Bei  $\xi_i(t)$  handelt es sich um  $\delta$ -korreliertes weißes Rauschen mit  $\langle \xi_i(t) \rangle = 0$  und  $\langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = \delta_{ij} \delta(t - t')$  [13–15].

Es kann ein offenes oder ein geschlossenes System betrachtet werden. Für einen offenen BASEP wird das System an beiden Enden an Reservoirs mit konstanten Dichten  $\varrho_{1,2}$  gekoppelt. D. h. es gibt ein Reservoir 1 bei  $x = 0$  mit der Dichte  $\varrho_1$  und ein Reservoir 2 bei  $x = L$  mit der Dichte  $\varrho_2$  [13–15]. Der offene BASEP ist nicht Thema dieser Arbeit und wird daher nicht genauer betrachtet.

Andererseits gibt es den geschlossenen BASEP. In diesem Fall werden periodische Randbedingungen angenommen, d. h. ein Teilchen, welches das System bei  $x = L$  verlässt, betritt das System wieder bei  $x = 0$  und umgekehrt. Daher ist die Anzahl an Teilchen  $N$  im System konstant, ebenso ist der Füllfaktor

$$\bar{\varrho} = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L \varrho(x) = \frac{N}{L} \quad (2.4)$$

konstant [13–15]. Bei der Dichte  $\varrho(x)$  handelt es sich um eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, d. h.  $\varrho(x) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i(t)) \right\rangle$ , wobei  $\langle \cdot \rangle$  einen Ensemble- und Zeitmittelwert beschreibt. Als Potential, das im Einklang mit Gleichung (2.1) steht, wird üblicherweise ein Kosinus-Potential

$$U(x_i) = \frac{U_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi x_i}{\lambda}\right) \quad (2.5)$$

verwendet [13–15]. Die Kraft, die durch das Potential auf die Teilchen ausgeübt wird, ist dann

$$-\left. \frac{dU(x)}{dx} \right|_{x=x_i} = \frac{U_0 \pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi x_i}{\lambda}\right). \quad (2.6)$$

Um Teilchensprünge von einer Potentialmulde zur nächsten zu beobachten, also eine Dynamik, die der des ASEP's ähnelt, müssen die Triebkraft und thermische Energie klein gegenüber den Potentialbarrieren sein:  $f_{\text{trieb}} \ll U_0$  und  $k_B T \ll U_0$  [13–15].

Als Wechselwirkungskraft  $f^{(2)}(x_i, x_j)$  zwischen den Teilchen wird häufig die sogenannte Hardcore-Wechselwirkung gewählt. Eine solche Wechselwirkung hindert die Teilchen daran, sich gegenseitig zu überlappen, abgesehen davon tritt keine Wechselwirkungskraft auf. Teilchen, die dieser Wechselwirkung unterliegen, werden in diesem Zusammenhang häufig auch als harte Stäbe („hard rods“ bzw. in höheren Dimensionen „hard spheres“) bezeichnet. Für diesen Fall ist ein exaktes Dichtefunktional bekannt [14, 53].

Baxter hat bereits im Jahr 1968 die Möglichkeit diskutiert, die Hardcore-Wechselwirkung um einen zusätzlichen attraktiven Teil zu erweitern, dabei hat er vorgeschlagen, dies in Form einer Kontaktwechselwirkung umzusetzen. Dies kann als starke Idealisierung eines Lennard-Jones-Potentials verstanden werden [17]. Der BASEP mit dieser zusätzlichen Kontaktwechselwirkung ist der Fokus dieser Arbeit und wird in Kapitel 3 ausführlich behandelt.

Alle Längen werden in Einheiten der Periodizität  $\lambda$  und alle Energien in Einheiten der thermischen Energie  $k_B T$  angegeben ( $\lambda = 1$ ,  $k_B T = 1$ ,  $\beta = \frac{1}{k_B T} = 1$ ). Außerdem werden  $U_0 = 6$ ,  $\mu = 1$  und somit  $D = \mu k_B T = 1$  festgelegt. Bei dynamischen Simulationen werden System der Länge  $L = 100$  mit Zeitschritten

von  $\Delta t = 10^{-7}$  verwendet. Diese Angaben gelten für die gesamte Arbeit.

## 2.2 Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Zunächst wird der BASEP im Gleichgewicht betrachtet, d. h. die Triebkraft wird auf  $f_{\text{trieb}} = 0$  gesetzt. Gleichgewichtsdichteprofile  $\varrho_{\text{eq}}(x)$  lassen sich mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnen. Dabei wird üblicherweise das Großkanonische Potential als Funktional des Dichteprofiles  $\Omega[\varrho]$  minimiert [54, 55].  $\Omega[\varrho]$  wurde bereits zuvor berechnet, insbesondere hat Percus eine entscheidende Rolle bei der Berechnung gespielt [14, 15, 53]:

$$\Omega[\varrho] = \int_0^\lambda \varrho(x) \left\{ U(x) - \mu_{\text{ch}} - k_{\text{B}}T \left[ 1 - \ln \left( \frac{\varrho(x)}{1 - \eta(x)} \right) \right] \right\} dx \quad (2.7)$$

mit

$$\eta(x) = \int_{x-\sigma}^x \varrho(y) dy. \quad (2.8)$$

Bei  $\mu_{\text{ch}}$  handelt es sich um das chemische Potential. Da das Gleichgewichtsdichteprofil  $\varrho_{\text{eq}}$ , für welches  $\Omega[\varrho]$  minimal wird, gesucht ist, muss  $\Omega[\varrho]$  zur Bestimmung des gesuchten Profils minimiert werden. Daher wird die Funktionalableitung von  $\Omega[\varrho]$  nach  $\varrho$  für  $\varrho = \varrho_{\text{eq}}$  gleich null gesetzt [14, 15]:

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\delta \Omega[\varrho]}{\delta \varrho} \right|_{\varrho = \varrho_{\text{eq}}} \\ &= k_{\text{B}}T \ln \left( \frac{\varrho_{\text{eq}}(x)}{1 - \eta_{\text{eq}}(x)} \right) + k_{\text{B}}T \int_x^{x+\sigma} \frac{\varrho_{\text{eq}}(y)}{1 - \eta_{\text{eq}}(y)} dy + U(x) - \mu_{\text{ch}}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Analog zu [54] kann Gleichung (2.9) zu

$$\varrho_{\text{eq}}(x) = \exp \left( \frac{\delta \beta F_{\text{ex}}[\varrho]}{\delta \varrho_{\text{eq}}(x)} + \frac{\delta \beta F_{\text{id}}[\varrho]}{\delta \varrho_{\text{eq}}(x)} \right) \quad (2.10)$$

umgeformt werden. Dabei wird zwischen einem idealen Gasanteil

$$\frac{\delta \beta F_{\text{id}}[\varrho]}{\delta \varrho_{\text{eq}}(x)} = \beta (\mu_{\text{ch}} - U(x)), \quad (2.11)$$

der bei praktisch allen Systemen in dieser Form auftritt, und dem überschüssigen Anteil Freier Energie

$$\frac{\delta \beta F_{\text{ex}}[\varrho]}{\delta \varrho_{\text{eq}}(x)} = \ln(1 - \eta_{\text{eq}}(x)) - \int_x^{x+\sigma} \frac{\varrho_{\text{eq}}(y)}{1 - \eta_{\text{eq}}(y)} dy \quad (2.12)$$

unterschieden [54]. Aufgrund der periodischen Randbedingungen und des periodischen Potentials kann  $\varrho_{\text{eq}}(x) = \varrho_{\text{eq}}(x + \lambda)$  angenommen werden [14]. Es gibt verschiedene Ansätze, wie aus diesen Gleichungen Dichteprofile gewonnen werden können.

### 2.2.1 Numerische Optimierung

Ein naheliegender Ansatz besteht darin,  $\Omega[\varrho]$  und somit die rechte Seite von [Gleichung \(2.7\)](#) numerisch zu minimieren, dies kann z. B. mithilfe von Simulated Annealing oder ähnlichen Verfahren umgesetzt werden. Für eine solche Optimierung wird ein Satz von Parametern benötigt, die im Laufe der Optimierung angepasst werden. Eine Möglichkeit bestünde darin,  $\varrho$  zu diskretisieren und dann die einzelnen Werte von  $\varrho$  an den verschiedenen Stellen als Parameter zu verwenden. Dies würde bei einer angemessenen Diskretisierung aber zu sehr vielen Parametern und somit zu einem hohen Rechenaufwand führen.

Zur Reduktion der Anzahl der Parameter kann ein Modell eingesetzt werden. Dann handelt es sich nicht länger um einen modellfreien Ansatz und die möglichen Resultate sind auf die Möglichkeiten des gewählten Modells beschränkt [\[54\]](#). Aufgrund der zu erwartenden Periodizität des Dichteprofiles  $\varrho_{\text{eq}}(x) = \varrho_{\text{eq}}(x + \lambda)$  ist eine Fourierreihe ein naheliegendes Modell. Da das Potential punktsymmetrisch  $U(x) = U(-x)$  ist, ist bei den Gleichgewichtsdichteprofilen auch eine Punktsymmetrie  $\varrho_{\text{eq}}(x) = \varrho_{\text{eq}}(-x)$  zu erwarten. Daher können die Sinusanteile vernachlässigt werden und es kann stattdessen eine reine Kosinusreihe betrachtet werden:

$$\varrho(x; \mathbf{\Gamma}) = \frac{\Gamma_0}{2} + \sum_{j=1} \Gamma_j \cos\left(\frac{2\pi x j}{\lambda}\right) \approx \frac{\Gamma_0}{2} + \sum_{j=1}^{k-1} \Gamma_j \cos\left(\frac{2\pi x j}{\lambda}\right). \quad (2.13)$$

Werden nur die ersten  $k$  Elemente dieser Reihe verwendet, verbleiben lediglich  $k$  Parameter  $\Gamma_j$ , die es wie zuvor beschrieben so zu optimieren gilt, dass  $\Omega[\varrho(x; \mathbf{\Gamma})]$  minimal wird.

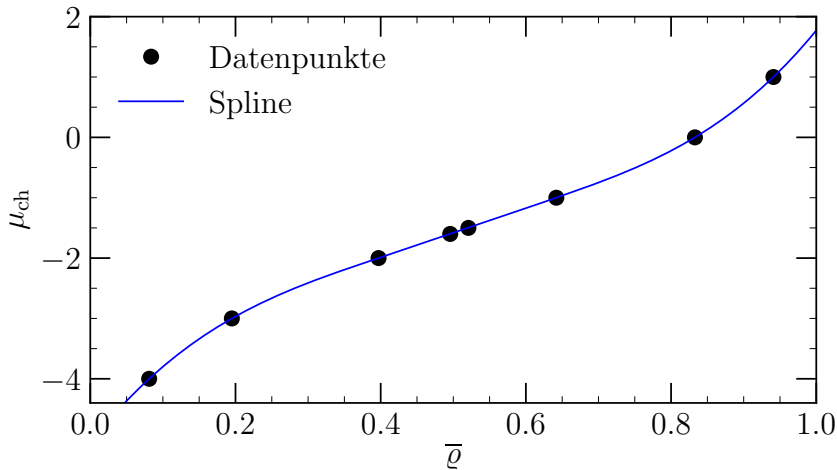


Abbildung 2.1: Interpolation zur Bestimmung des zu einem gesuchten Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$  zugehörigen chemischen Potentials  $\mu_{\text{ch}}$  für  $\sigma = 0,5$ .

Da der Füllfaktor  $\bar{\varrho}(\mu_{\text{ch}})$  eine Funktion des chemischen Potentials ist, lässt sich  $\bar{\varrho}$  nicht direkt festlegen. Soll das Dichteprofil für einen festgelegten Füllfaktor  $\bar{\varrho}(\mu_{\text{ch}})$  bestimmt werden, muss zunächst das zugehörige chemische Potential  $\mu_{\text{ch}}$  gefunden werden. Dies kann rein numerisch erfolgen, indem wiederholt für verschiedene  $\mu_{\text{ch}}$  die zugehörigen Dichteprofile und daraus die Füllfaktoren  $\bar{\varrho}(\mu_{\text{ch}})$  berechnet werden. Dann kann  $\mu_{\text{ch}}$  gegen  $\bar{\varrho}$  aufgetragen werden. Eine Interpolation liefert einen guten Schätzwert für das gesuchte  $\mu_{\text{ch}}$ , sofern hinreichend viele Datenpunkte in der Umgebung des gesuchten

$\mu_{\text{ch}}$  vorhanden sind. Eine solche Interpolation ist beispielhaft in [Abbildung 2.1](#) dargestellt. Da  $\mu_{\text{ch}}(\bar{\varrho})$  im betrachteten Intervall streng monoton steigend ist, kann das Bisektionsverfahren erfolgreich eingesetzt werden, um die Suche nach geeigneten  $\mu_{\text{ch}}$  zu automatisieren.

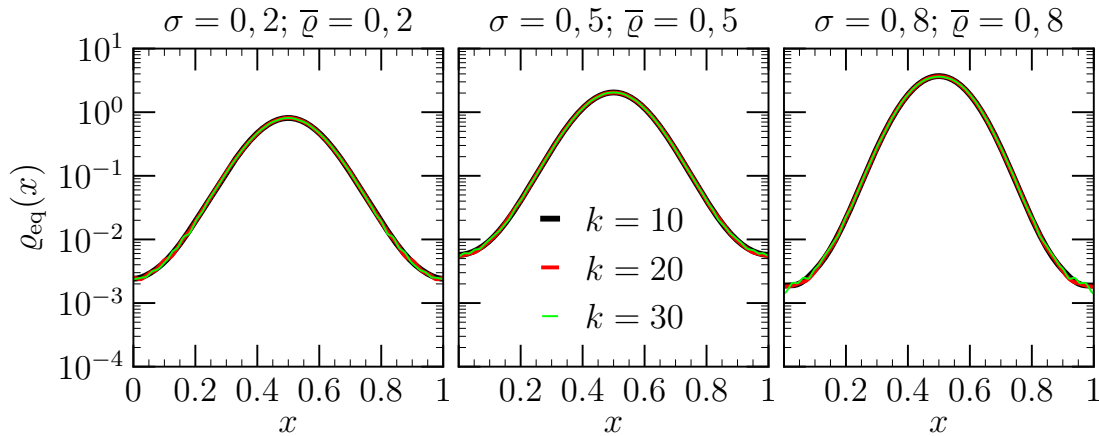


Abbildung 2.2: Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$ , Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$  und Anzahlen von Parametern  $k$ .

In [Abbildung 2.2](#) sind mithilfe dieser Methode bestimmte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für verschiedene  $k$ , Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$  dargestellt. Die Gleichgewichtsdichteprofile ändern sich kaum, wenn  $k$  erhöht wird. Bereits bei einer geringen Zahl von Parametern ( $k = 10$ ) lassen sich gute Resultate erzielen. Da jeweils dieselbe Anzahl an Optimierungsschritten durchgeführt wurde und die Schrittweiten für alle Parameter identisch gewählt wurden, treten bei größeren  $k$  sogar leichte Fluktuationen auf, was bei niedrigeren  $k$  nicht der Fall ist. Die Verwendung großer  $k$  würde also mehr und kleinere Schritte bei der Optimierung erfordern und somit den Rechenaufwand erhöhen, ohne die Qualität der Resultate signifikant zu verbessern.

## 2.2.2 Modellfreie Iteration

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, [Gleichung \(2.10\)](#) zu iterieren, dabei handelt es sich um einen modellfreien Ansatz. Das Verfahren wird mit einem Startprofil  $\varrho(x) = \bar{\varrho}$  initialisiert. Dieses Profil wird dann in [Gleichung \(2.10\)](#) eingesetzt, um ein neues Profil  $\varrho(x)$  zu erhalten, dieses neue  $\varrho(x)$  wird dann wieder in diese Gleichung eingesetzt. Dieses Prozedere wird wiederholt bis es zum Gleichgewichtsdichteprofil  $\rho_{\text{eq}}(x)$  konvergiert [\[54\]](#). Das für die gewählte mittlere Besetzung  $\bar{\varrho}$  passende chemische Potential wird auf die in [Abschnitt 2.2.1](#) beschriebene Weise durch wiederholte Durchführung dieses Verfahrens bestimmt.

Gegebenenfalls kann es sinnvoll sein,  $\varrho(x)$  aus verschiedenen Iterationsschritten zu vermischen [\[54\]](#). Bei dem vorliegenden System ist dies sinnvoll, da dieses Verfahren ansonsten in bestimmten Fällen (insbesondere bei hohen Systemabdeckungen  $\bar{\varrho}\sigma$ ) divergiert. Bei den in [Abbildung 2.3](#) dargestellten Dichteprofilen wird im  $i$ -ten Schritt immer über die Dichteprofile der letzten 100 Schritte gemittelt. Bei den hier präsentierten Systemabdeckungen  $\bar{\varrho}\sigma$  hat diese Umsetzung dazu geführt, dass das Verfahren zuverlässig konvergiert.

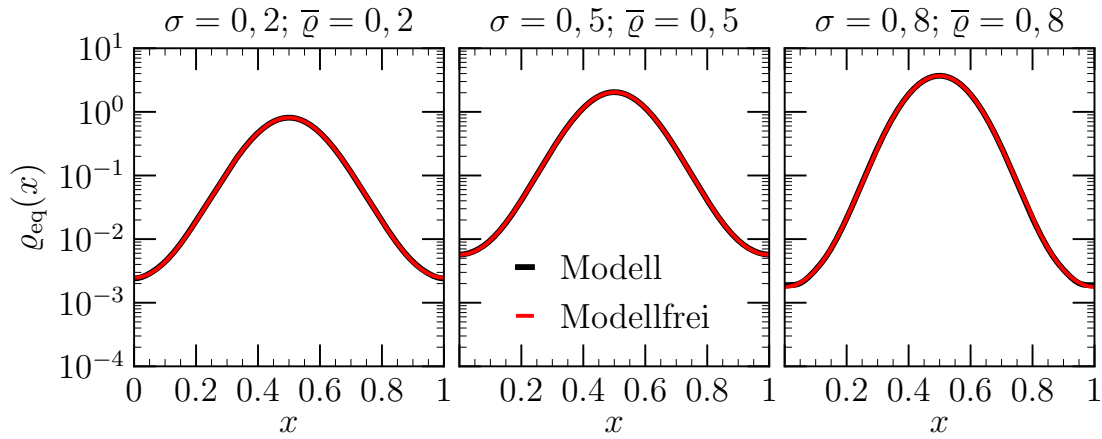


Abbildung 2.3: Mithilfe des modellbasierten und modellfreien Ansatzes bestimmte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  im Vergleich für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ .

In [Abbildung 2.3](#) werden mit diesem Ansatz bestimmte Dichteprofile mit denen verglichen, die mit dem zuvor diskutierten modellbasierten Ansatz für  $k = 10$  bestimmt wurden. Es ist eine fast perfekte Übereinstimmung erkennbar. Beide Ansätze liefern bei dem hier betrachteten System gleichwertige Resultate. Dennoch sollten die Unterschiede zwischen diesen Ansätzen nicht vernachlässigt werden: Der modellfreie Ansatz wird bei der Mittelung über zu wenige frühere Iterationsschritte instabil und läuft dann Gefahr, zu divergieren. Dieses Problem trat bei dem modellbasierten Ansatz nicht auf. Andererseits werden bei der Wahl eines Modells bereits Annahmen getroffen, die dann von allen Ergebnissen zwangsläufig erfüllt werden. Dagegen können bei dem modellfreien Ansatz dieselben Annahmen im Anschluss überprüft werden und somit zur Verifikation der Resultate eingesetzt werden.

### 2.2.3 Dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT)

Die Dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT) stellt ebenfalls eine Möglichkeit dar, das Gleichgewichtsdichteprofil  $\rho_{\text{eq}}(x)$  zu bestimmen [\[55–57\]](#). Auch hierbei handelt es sich um einen modellfreien Ansatz. Ausgehend von der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.14)$$

lässt sich mit der Stromdichte

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\rho(\mathbf{r}, t) \nabla \left. \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (2.15)$$

die Zeitentwicklung des Dichteprofiles

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \rho(\mathbf{r}, t) \nabla \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r}, t)]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right) \quad (2.16)$$

beschreiben [\[56\]](#). Diese Gleichung kann solange iterative gelöst werden, bis das Dichteprofil  $\rho(\mathbf{r}, t)$  gegen das Gleichgewichtsdichteprofil  $\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r})$  konvergiert. Dabei ist  $F[\rho]$  das Freie-Energie-Funktional. Die Verwendung der Kontinuitätsgleichung legt bereits

nahe, dass es sich hierbei um ein Theorie für Kanonische Ensembles handelt. Dennoch wird dieser Ansatz auch häufig für Großkanonische Ensembles bzw. Großkanonische Potentiale eingesetzt [55, 56, 58]. Der BASEP mit periodischen Randbedingungen stellt zwar auch eigentlich ein Kanonisches Ensemble dar, jedoch ist das vorliegende Dichtefunktional  $\Omega[\varrho]$  ein Großkanonisches Potential. Trotzdem wird die DDFT in solchen Fällen oft erfolgreich eingesetzt [55]. Ein ausführlichere Diskussion diese Themas ist in [Abschnitt 2.5](#) zu finden.

Für das hier betrachtete System lässt sich jedoch auch die Freie Energie

$$F = \Omega + \mu_{\text{ch}}N \quad (2.17)$$

mithilfe von [Gleichung \(2.7\)](#) berechnen:

$$F[\varrho] = \Omega[\varrho] + \mu_{\text{ch}} \int_0^\lambda \varrho(x) dx \quad (2.18)$$

$$= \int_0^\lambda \varrho(x) \left\{ U(x) - \mu_{\text{ch}} - k_{\text{B}}T \left[ 1 - \ln \left( \frac{\varrho(x)}{1 - \eta(x)} \right) \right] \right\} dx + \mu_{\text{ch}} \int_0^\lambda \varrho(x) dx \quad (2.19)$$

$$= \int_0^\lambda \varrho(x) \left\{ U(x) - k_{\text{B}}T \left[ 1 - \ln \left( \frac{\varrho(x)}{1 - \eta(x)} \right) \right] \right\} dx. \quad (2.20)$$

Daraus folgt die Funktionalableitung der Freien Energie

$$\frac{\delta F[\varrho(x, t)]}{\delta \varrho(x, t)} = k_{\text{B}}T \ln \left( \frac{\varrho(x)}{1 - \eta(x)} \right) + k_{\text{B}}T \int_x^{x+\sigma} \frac{\varrho(y)}{1 - \eta(y)} dy + U(x), \quad (2.21)$$

welche in [Gleichung \(2.16\)](#) eingesetzt wird. Als Startprofil wird  $\varrho(x) = \bar{\varrho}$  gewählt. Da dieser Ansatz auf der Kontinuitätsgleichung basiert, bleibt  $\bar{\varrho}$  erhalten. Das chemische Potential spielt keine Rolle und muss nicht separat bestimmt werden. Durch iteratives Lösen von [Gleichung \(2.16\)](#) nähert sich das Dichteprofil  $\varrho(x, t)$  dem Gleichgewichtsdichteprofil  $\lim_{t \rightarrow \infty} \varrho(x, t) = \varrho_{\text{eq}}(x)$  an.

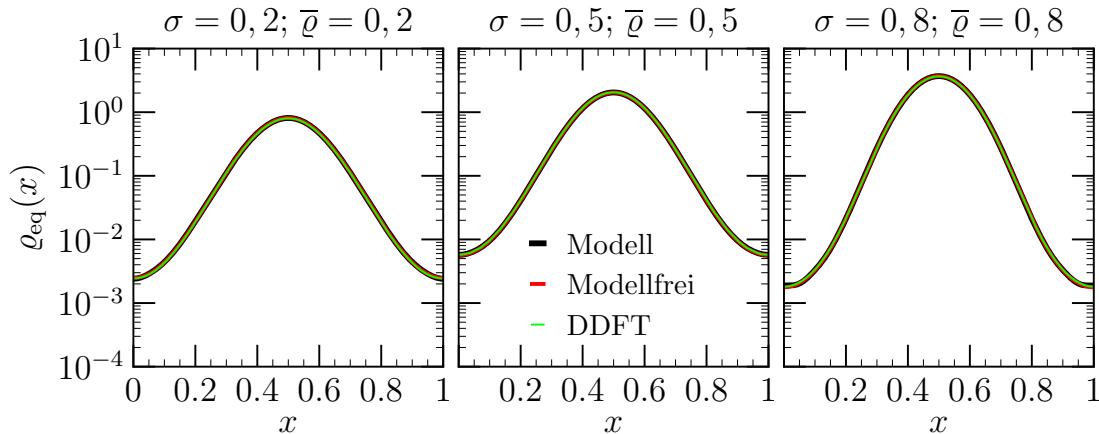


Abbildung 2.4: Mithilfe von drei verschiedenen Ansätzen bestimmte Gleichgewichtsdichteprofile  $\varrho_{\text{eq}}(x)$  im Vergleich für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$ .

In [Abbildung 2.4](#) werden mittels DDFT bestimmte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  mit den mithilfe der zuvor beschriebenen Methoden bestimmten Profilen verglichen. Die Ergebnisse der DDFT stimmen gut mit denen der anderen Methoden überein. Für hohe Abdeckungen  $\bar{\rho}\sigma$  (rechtes Panel von [Abbildung 2.4](#)) ist erkennbar, dass die Ergebnisse der DDFT und die der modellfreien Iteration nahe der Potentialmaxima geringfügig besser übereinstimmen als mit denen des modellbasierten Ansatzes. Demnach ist davon auszugehen, dass die Verwendung der DDFT oder der modellfreien Iteration zu minimal besseren Resultaten führt. Außerdem sind bei dem Einsatz der DDFT keine Probleme dabei aufgetreten, Konvergenz zu erreichen und es kann auf die Bestimmung des chemischen Potentials  $\mu_{\text{ch}}$  verzichtet werden, somit ist die DDFT bei Untersuchungen des hier betrachteten Systems den anderen Ansätzen vorzuziehen. Die in den folgenden Abschnitten gezeigten, mittels DFT bestimmten Gleichgewichtsdichteprofile wurden alle mittels DDFT berechnet.

## 2.3 Simulationen

Die Dichtefunktionaltheorie kann zwar sehr erfolgreich eingesetzt werden, um einige Gleichgewichtseigenschaften des BASEPs wie z. B. Gleichgewichtsdichteprofile zu bestimmen. Soll der BASEP jedoch im Nichtgleichgewicht untersucht werden, um z. B. Strom-Dichte-Relationen zu bestimmen, sind Computersimulationen unumgänglich. Zwar gibt es analytische Näherungen und Ansätze, die DDFT im Nichtgleichgewicht einzusetzen, jedoch geben diese Methoden im Gegensatz zu Computersimulationen nicht die vollständig korrekte Dynamik wieder [\[14\]](#).

Im Folgenden werden mögliche Umsetzungen solcher Simulationen präsentiert und im Gleichgewicht anhand bekannter analytischer Eigenschaften verifiziert. Anschließend finden diese Simulationen in [Abschnitt 2.4](#) auch im Nichtgleichgewicht Verwendung. Die numerische Integration der [Langevin-Gleichung \(2.3\)](#), die die Dynamik des Systems beschreibt, ist für die Hardcore-Wechselwirkung nicht trivial. Dies ist der Fall, da sich bei Kollisionen von Teilchen die Wechselwirkungskraft  $f^{(2)}(x_i, x_j)$  instantan ändert.

Es gibt verschiedene Ansätze, um dieses Problem zu lösen [\[52, 59–62\]](#). Üblicherweise wird zunächst ein Integrationsschritt  $\Delta t$  der Langevin-Gleichung so berechnet als gäbe es überhaupt keine Wechselwirkung. Die neue Konfiguration der Teilchen wird dann mit der Alten verglichen und Kollisionen bzw. Überlappungen gesucht. Diese Kollisionen werden dann je nach Ansatz unterschiedlich behandelt, um letztendlich die Konfiguration nach der Zeit  $\Delta t$  bei korrekter Beachtung der Hardcore-Wechselwirkung zu erhalten.

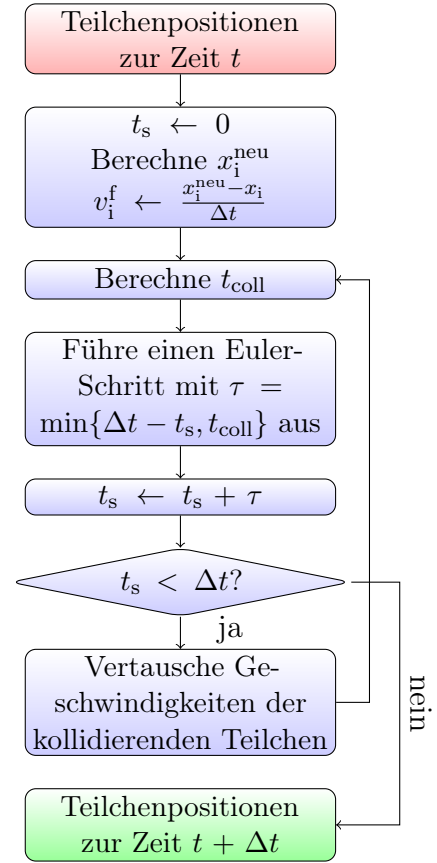
### 2.3.1 Fiktionale Geschwindigkeiten $v_f$ (Strating/Scala)

Ein häufig verwendeter Ansatz basiert auf der Einführung sogenannter fiktionaler Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_f$ . Zunächst werden basierend auf der stochastischen Bewegung der Teilchen mithilfe der Langevin-Gleichung neue Positionen für alle Teilchen berechnet, ohne dabei Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Da diese neuen Positionen aufgrund der vernachlässigten Wechselwirkung Überlappungen beinhalten können, werden diese Positionen nicht sofort akzeptiert, stattdessen werden zunächst fiktionale Geschwindigkeiten für alle Teilchen berechnet. Diese Geschwindigkeiten werden unter der Annahme, dass sich alle Teilchen während des Zeitschritts  $\Delta t$  gleichförmig

bewegen, berechnet. Basierend auf den alten Teilchenpositionen und den fiktionalen Geschwindigkeiten wird nun der Zeitschritt  $\Delta t$  tatsächlich ausgeführt. Dabei werden alle auftretenden Kollisionen als elastische Kollisionen behandelt [59, 60]. Die Grundlegende Idee dieses Vorgehens wird in [Algorithmus 1](#) dargestellt.

**Algorithmus 1** Berechnung eines Zeitschritts  $\Delta t$  bei der Zeitentwicklung des BASEPs unter Verwendung von Stratings und Scalas Algorithmus [59, 60].

- 1: Ziehe neue Zufallszahlen
- 2:  $t_s \leftarrow 0$
- 3: Berechne neue Teilchenpositionen  $x_i^{\text{neu}}$  nach einem Integrationsschritt der [Langevin-Gleichung \(2.3\)](#) ohne Hardcore-Wechselwirkung
- 4:  $v_i^f \leftarrow \frac{x_i^{\text{neu}} - x_i}{\Delta t}$
- 5: *top*:
- 6: Berechne die Zeit bis zur nächsten Kollision  $t_{\text{coll}}$
- 7: Führe einen Euler-Schritt mit  $\tau = \min\{\Delta t - t_s, t_{\text{coll}}\}$  aus
- 8:  $t_s \leftarrow t_s + \tau$
- 9: **if**  $t_s < \Delta t$  **then**
- 10:     Vertausche die fiktionalen Geschwindigkeiten  $v_i^f$  der zusammengestoßenen Teilchen
- 11:     **goto** *top*.
- 12: **end if**



Mithilfe dieses Algorithmus generierte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  sind in [Abbildung 2.5](#) dargestellt. Zum Vergleich sind außerdem mittels DFT bestimmte Dichteprofile eingezeichnet.

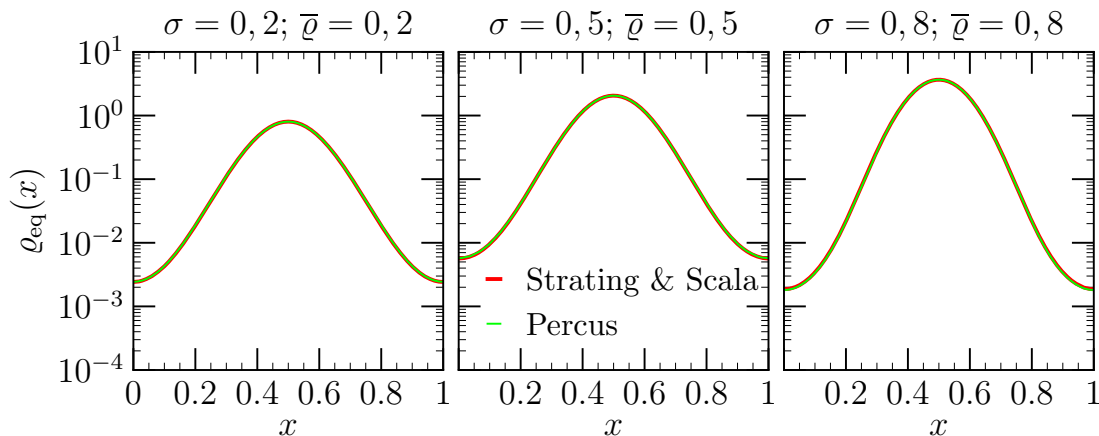


Abbildung 2.5: Mithilfe von Stratings/Scalas Algorithmus und DFT generierte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  im Vergleich für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ .

Die mit beiden Methoden bestimmten Gleichgewichtsdichteprofile stimmen sehr

gut überein. Dies kann als Verifizierung des verwendeten Simulationsalgorithmus verstanden werden.

### 2.3.2 Aristotelische Bewegung

Ein neuerer Ansatz, die Aristotelische Bewegung [52, 63], basiert auf der Idee, für jeden Zeitschritt zunächst die Kräfte, die auf jedes Teilchen wirken, zu berechnen und dabei wie zuvor die Hardcore-Wechselwirkung zu vernachlässigen. Diese Kräfte haben dann die folgende Form:

$$f_i = - \left. \frac{dU(x)}{dx} \right|_{x=x_i} + \sqrt{\frac{2D}{\mu^2 \Delta t}} \mathcal{N}_i + f_{\text{trieb}}, \quad (2.22)$$

wobei die  $\mathcal{N}_i$  aus der Standardnormalverteilung gezogene Zufallszahlen sind. Die Bezeichnung „Aristotelisch“ stammt daher, dass sich die Zeitentwicklung für ein überdämpftes System in der Form  $v_i = \mu f_i$  ausdrücken lässt. Solange keine Teilchen in Kontakt sind und im Zeitschritt  $\Delta t$  auch keine Zusammenstöße stattfinden, können diese  $v_i$  direkt dazu verwendet werden, die Zeitentwicklung des Systems zu berechnen. Bis zu diesem Punkt ähnelt dieser neue Algorithmus den meisten anderen, die für solche Simulationen eingesetzt werden könnten.

Der entscheidende Unterschied ist der Umgang mit Kollisionen. Treten im aktuellen Zeitschritt Kollisionen auf, wird die Zeit zunächst nur bis zum Auftreten der ersten Kollision entwickelt. Nun berühren sich also zwei oder mehr Teilchen im System. Aus den sich berührenden Teilchen werden nun ein oder mehr Cluster aus beliebig vielen einzelnen Teilchen gebildet, sodass diese Cluster durch die auf die einzelnen Teilchen wirkenden Kräfte von sich aus stabil sind [52, 63]. Angenommen, die in [Abbildung 2.6](#) dargestellte Konfiguration tritt auf, dann können die Teilchen 1 und 7 zunächst vernachlässigt werden, da diese keine anderen Teilchen berühren.

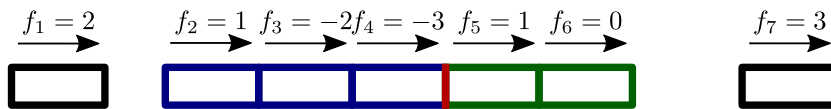


Abbildung 2.6: Cluster bestehend aus fünf Teilchen in Kontakt. Bei diesem Beispiel ergibt sich aus den Kräften, dass der Cluster entlang der roten Linie in zwei Untercluster mit drei und zwei Teilchen aufgeteilt wird.

Zunächst kann ganz allgemein ein  $n$ -Cluster bestehend aus  $n$  Teilchen betrachtet werden. Wenn  $x_1$  die Position des ersten Teilchens im Cluster ist, ergeben sich die Positionen der folgenden Teilchen wie folgt:  $x_i = x_1 + (i - 1)\sigma$ . Lassen sich die Wechselwirkungskräfte zwischen allen Teilchen bestimmen, können diese in [Gleichung \(2.22\)](#) eingefügt werden. Die Kraft  $F_{i,i+1}$ , die das  $i$ -te Teilchen auf das  $(i+1)$ -te Teilchen ausübt, kann aufgrund der reinen Hardcore-Wechselwirkung nicht negativ sein:  $F_{i,i+1} \geq 0$ . Außerdem gilt aufgrund der Newtonschen Gesetze  $F_{i,i+1} = -F_{i+1,i}$ . Die Bewegungsgleichungen für alle Teilchen im Cluster lassen sich dann wie folgt schreiben [52, 63]:

$$\dot{x}_1 = \mu(f_1 - F_{1,2} = F_1^{\text{tot}}), \quad (2.23)$$

$$\dot{x}_i = \mu(f_i + F_{i-1,i} - F_{i,i+1} = F_i^{\text{tot}}), \quad i = 2, \dots, n-1, \quad (2.24)$$

$$\dot{x}_n = \mu(f_n + F_{n-1,n} = F_n^{\text{tot}}), \quad (2.25)$$

wobei  $F_i^{\text{tot}}$  die gesamte Kraft ist, die auf das Teilchen  $i$  wirkt.

Der  $n$ -Cluster kann sich als Ganzes weiterbewegen oder in zwei oder mehr Untercluster zerfallen, die sich unterschiedlich weiterbewegen. Es sind auch Untercluster der Größe 1, d. h. einzelne Teilchen, möglich. Insgesamt gibt es  $2^{n-1}$  mögliche Zerfallskonfigurationen  $\{m_1, \dots, m_s\}$ , mit  $1 \leq m_j \leq n$ ,  $\sum_{j=1}^s m_j = n$ . Im Falle eines 3-Clusters gibt es somit  $2^2 = 4$  mögliche Zerfälle [52, 63]:

- $\{1, 1, 1\}$ : Der Cluster zerfällt in 3 einzelne Teilchen.
- $\{2, 1\}$ : Das letzte Teilchen trennt sich vom Cluster, die ersten beiden bleiben in Kontakt.
- $\{1, 2\}$ : Das erste Teilchen trennt sich vom Cluster, die letzten beiden bleiben in Kontakt.
- $\{3\}$ : Der Cluster bewegt sich als Ganzes fort.

Der Untercluster  $k$  in der Zerfallskonfigurationen  $\{m_1, \dots, m_k, \dots, m_s\}$  besteht aus  $m = m_k$  Teilchen an den Positionen  $y_i = x_l + (i-1)\sigma$ ,  $i = 1, \dots, m$  mit  $l = 1 + \sum_{j=1}^{k-1} m_j$ . Da sich alle Teilchen in einem Untercluster in gleicher Weise fortbewegen, gilt  $\dot{y}_1 = \dots = \dot{y}_m$ . Bei der Berechnung der Geschwindigkeit des Unterclusters können die Wechselwirkungskräfte aufgrund der Newtonschen Gesetze vernachlässigt werden [52, 63]:

$$\dot{y}_1 = \dots = \dot{y}_m = \mu \bar{f} = \frac{\mu}{m} (f_1 + \dots + f_m). \quad (2.26)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (2.23) bis (2.25) ergeben sich dann die folgenden Wechselwirkungskräfte [52, 63]:

$$F_{s,s+1} = \sum_{j=1}^s f_j - s\bar{f} = \frac{m-s}{m} \sum_{j=1}^s f_j - \frac{s}{m} \sum_{j=s+1}^m f_j, \quad s = 1, \dots, m-1. \quad (2.27)$$

Da die Wechselwirkungskräfte nicht negativ sind, gilt

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i f_j \geq \frac{1}{m-i} \sum_{j=i+1}^m f_j, \quad i = 1, \dots, m-1 \quad (2.28)$$

für den betrachteten  $m$ -Untercluster, sofern dieser nicht zerfällt [52, 63].

Damit ein Untercluster aus drei Teilchen bestehen bleibt, muss auf das erste Teilchen eine größere Kraft als die mittlere Kraft der letzten beiden Teilchen wirken. Außerdem muss die mittlere Kraft auf die ersten beiden Teilchen größer als die auf das letzte Teilchen sein. Verallgemeinert lässt sich das so formulieren: Die mittlere Kraft auf jede Teilchengruppe auf der linken Seite muss über der mittleren Kraft der verbleibenden Teilchen auf der rechten Seite liegen [52, 63].

Damit sich ein Untercluster unabhängig von anderen Clustern bewegt, muss auf ihn eine größere mittlere Kraft als auf den nächsten Untercluster auf der linken Seite  $m_{k-1}$  und eine niedrigere mittlere Kraft als auf den nächsten Untercluster auf der rechten Seite  $m_{k+1}$  wirken. Wenn ein Untercluster auf einer Seite keinen weiteren Untercluster berührt (erster und letzter Untercluster  $m_1$  und  $m_s$ ), ist die entsprechende Bedingung nicht zu beachten [52, 63].

Sämtliche Bedingungen dafür, dass ein  $n$ -Cluster entsprechend der Zerfallskonfigurationen  $\{m_1, \dots, m_s\}$  zerfällt, lassen sich wie folgt zusammenfassen [52, 63]:

$$\bar{f}_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} f_{k,j} < \frac{1}{m_{k+1}} \sum_{j=1}^{m_{k+1}} f_{k+1,j} = \bar{f}_{k+1}, \quad k = 1, \dots, s-1, \quad (2.29)$$

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i f_{k,j} \geq \frac{1}{m_k - i} \sum_{j=i+1}^{m_k} f_{k,j}, \quad i = 1, \dots, m_k - 1, \quad k = 1, \dots, s, \quad (2.30)$$

wobei  $f_{k,i}$  die Kraft (2.22) ist, welche auf das  $i$ -te Teilchen im  $k$ -ten Untercluster wirkt.

Auf dieser Basis lässt sich der folgende Algorithmus implementieren: Zunächst werden die auf die einzelnen Teilchen wirkenden Kräfte mithilfe von Gleichung (2.22) bestimmt. Durch die geänderten Kräfte kann es sein, dass einzelne bereits bestehende Cluster im Folgenden zerfallen. Mithilfe der Gleichungen (2.23) bis (2.25) werden die Gesamtkräfte  $F_i^{\text{tot}}$  berechnet, daraus lässt sich die Zeit bis zur nächsten Kollision berechnen [52, 63]:

$$t_{\text{coll}} = \min_i \{t_i\} \quad (2.31)$$

mit

$$t_i = \begin{cases} \frac{x_{i+1} - x_i - \sigma}{\mu(F_i^{\text{tot}} - F_{i+1}^{\text{tot}})}, & \text{für } \frac{x_{i+1} - x_i - \sigma}{\mu(F_i^{\text{tot}} - F_{i+1}^{\text{tot}})} \geq 0 \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.32)$$

Sofern diese Zeit die Länge des Zeitschritts  $\Delta t$  nicht unterschreitet ( $t_{\text{coll}} \geq \Delta t$ ), wird direkt ein Euler-Schritt mit  $\tau = \Delta t$  ausgeführt [52, 63]:

$$x_i(t + \tau) = x_i(t) + \tau \mu F_i^{\text{tot}}. \quad (2.33)$$

Ansonsten wird der Schritt nur für  $\tau = t_{\text{coll}}$  ausgeführt und kollidierende Cluster vereinigt. Anschließend werden die Geschwindigkeiten der Teilchen entsprechend der Gleichungen (2.23) bis (2.25) neu berechnet. Die für die Vervollständigung des aktuellen Zeitschritts fehlende Zeit  $t_r = \Delta t - t_{\text{coll}}$  wird berechnet und anschließend die Zeit bis zur nächsten Kollision  $t_{\text{coll}}$  aktualisiert. Gilt  $t_{\text{coll}} \geq t_r$ , wird ein Euler-Schritt für die verbleibende Zeit  $t_r$  ausgeführt. Ansonsten wird der Schritt für die neue Kollisionszeit ausgeführt und diese Vorgehensweise wiederholt. Dieser Ablauf ist in Algorithmus 2 zusammengefasst [52, 63]. Eine C++ Implementation dieses Algorithmus ist unter [64] zu finden.

Bei der Implementation werden die Bedingungen (2.29) und (2.30) immer wieder überprüft und sofern nötig Korrekturen an der Clusteraufteilung vorgenommen, bis alle Bedingungen erfüllt sind.

**Beispiel**

Hier soll die Gültigkeit der [Bedingungen \(2.29\) und \(2.30\)](#) für die in [Abbildung 2.6](#) dargestellte beispielhafte Aufteilung gezeigt werden. Für [Bedingung \(2.29\)](#) ergibt sich

$$\bar{f}_1 = \frac{1}{3}(f_2 + f_3 + f_4) < \frac{1}{2}(f_5 + f_6) = \bar{f}_2$$

$$\frac{1 - 2 - 3}{3} < \frac{1 + 0}{2}$$

$$-\frac{4}{3} < \frac{1}{2},$$

somit ist diese Bedingung erfüllt. Aus [Bedingung \(2.30\)](#) ergibt sich für  $k = 1$ :

$$\frac{1}{1}f_2 = 1 \geq -\frac{5}{2} = \frac{1}{3-1}(f_3 + f_4)$$

$$\frac{1}{2}(f_2 + f_3) = -\frac{1}{2} \geq -3 = \frac{1}{3-2}(f_4)$$

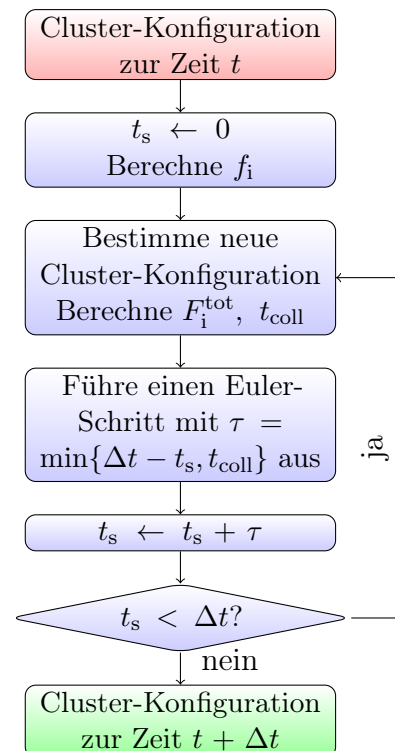
und für  $k = 2$ :

$$\frac{1}{1}(f_5) = 1 \geq 0 = \frac{1}{2-1}(f_6).$$

Demnach sind für die dargestellte Aufteilung alle Bedingungen erfüllt.

**Algorithmus 2** Berechnung eines Zeitschritts  $\Delta t$  bei der Zeitentwicklung des BASEPs unter Verwendung der Aristotelischen Bewegung [\[52, 63\]](#).

- 1: Ziehe neue Zufallszahlen
- 2:  $t_s \leftarrow 0$
- 3: Berechne  $f_i$  mit [Gleichung \(2.22\)](#)
- 4: Zerlege die letzte bekannte Cluster-Konfiguration mit den [Gleichungen \(2.29\) und \(2.30\)](#)
- 5: *top*:
- 6: Berechne  $F_i^{\text{tot}}$  mit [Gleichungen \(2.23\) bis \(2.25\)](#)
- 7: Berechne  $t_{\text{coll}}$  mit den [Gleichungen \(2.31\) und \(2.32\)](#)
- 8: Führe einen [Euler-Schritt \(2.33\)](#) mit  $\tau = \min\{\Delta t - t_s, t_{\text{coll}}\}$  aus
- 9:  $t_s \leftarrow t_s + \tau$
- 10: **if**  $t_s < \Delta t$  **then**
- 11:     Vereinige zusammengestoßene Cluster
- 12:     **goto** *top*.
- 13: **end if**



Mithilfe dieses Algorithmus generierte Gleichgewichtsdichteprofile  $\varrho_{\text{eq}}(x)$  für ver-

schiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  werden in [Abbildung 2.7](#) mit den Dichteprofilen verglichen, welche mithilfe des auf fiktionalen Geschwindigkeiten basierenden Algorithmus (Stratings & Scalas Algorithmus) und DFT bestimmt wurden.

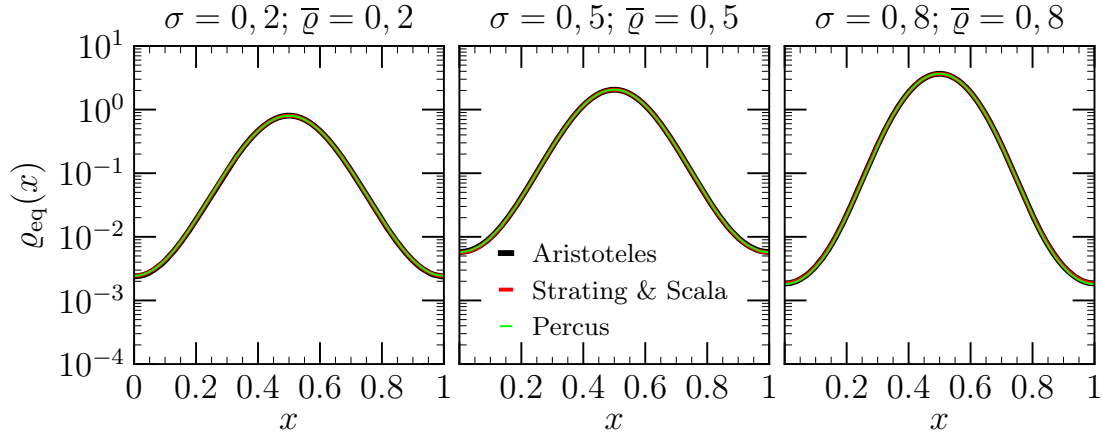


Abbildung 2.7: Mithilfe von unterschiedlichen Simulationen und DFT generierte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  im Vergleich für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ .

Die mit den verschiedenen Simulationen generierten Gleichgewichtsdichteprofile stimmen für alle betrachteten Parameter sehr gut miteinander und mit den Resultaten der DFT überein.

### **Beweis: Der Aristotelische Algorithmus entspricht Stratings & Scalas Algorithmus mit vollständig inelastischen Kollisionen**

Die Bedingungen für die Aristotelische Bewegung ([Gleichungen \(2.29\) und \(2.30\)](#)) können wie folgt modifiziert werden, ohne die Dynamik der Teilchen zu verändern:

$$\bar{f}_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} f_{k,j} \leq \frac{1}{m_{k+1}} \sum_{j=1}^{m_{k+1}} f_{k+1,j} = \bar{f}_{k+1}, \quad k = 1, \dots, s-1, \quad (2.34)$$

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i f_{k,j} > \frac{1}{m_k - i} \sum_{j=i+1}^{m_k} f_{k,j}, \quad i = 1, \dots, m_k - 1, \quad k = 1, \dots, s. \quad (2.35)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, dass sich berührende Cluster, auf welche identische mittlere Kräfte  $\bar{f}_k = \bar{f}_{k+1}$  wirken, als separate Cluster erhalten bleiben und nicht vereinigt werden. Dennoch verhalten sich alle Teilchen genauso, als wenn die Cluster vereinigt würden. Durch Multiplikation mit der Mobilität  $\mu$  ergeben sich die folgenden Bedingungen für die fiktiven Geschwindigkeiten (im Sinne von Strating und Scala):

$$\bar{v}_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} v_{k,j} \leq \frac{1}{m_{k+1}} \sum_{j=1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j} = \bar{v}_{k+1}, \quad k = 1, \dots, s-1, \quad (2.36)$$

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k,j} > \frac{1}{m_k - i} \sum_{j=i+1}^{m_k} v_{k,j}, \quad i = 1, \dots, m_k - 1, \quad k = 1, \dots, s. \quad (2.37)$$

Im Folgenden wird die Kollision der Cluster  $k$  und  $k+1$  betrachtet, beide Cluster erfüllen dabei [Bedingung \(2.37\)](#). Damit es zu einer Kollision kommen kann, muss Folgendes gelten:

$$\frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} v_{k,j} = \bar{v}_k > \bar{v}_{k+1} = \frac{1}{m_{k+1}} \sum_{j=1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j}. \quad (2.38)$$

[Bedingung \(2.36\)](#) ist nur dann relevant, wenn sich die beteiligten Cluster berühren. Demnach wird diese Bedingung erst im Moment der Kollision relevant und wird nach Berücksichtigung der vollständig inelastischen Kollision erfüllt. Beginnend von [Ungleichung \(2.37\)](#) ergibt sich unter Verwendung der [Ungleichung \(2.38\)](#) Folgendes:

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k,j} > \frac{1}{m_k - i} \sum_{j=i+1}^{m_k} v_{k,j} \quad (2.39)$$

$$> \bar{v}_k > \bar{v}_{k+1} = \frac{1}{m_{k+1}} \sum_{j=1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j}. \quad (2.40)$$

Aus der Multiplikation von [Ungleichung \(2.39\)](#) mit  $\frac{m_k - i}{m_k + m_{k+1} - i}$  und [Ungleichung \(2.40\)](#) mit  $\frac{m_{k+1}}{m_k + m_{k+1} - i}$  folgt:

$$\frac{m_k - i}{m_k + m_{k+1} - i} \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k,j} > \frac{m_k - i}{m_k + m_{k+1} - i} \frac{1}{m_k - i} \sum_{j=i+1}^{m_k} v_{k,j}, \quad (2.41)$$

$$\frac{m_{k+1}}{m_k + m_{k+1} - i} \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k,j} > \frac{m_{k+1}}{m_k + m_{k+1} - i} \frac{1}{m_{k+1}} \sum_{j=1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j}. \quad (2.42)$$

Durch Addition der [Ungleichungen \(2.41\) und \(2.42\)](#) ergibt sich:

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k,j} > \frac{1}{m_k + m_{k+1} - i} \left( \sum_{j=i+1}^{m_k} v_{k,j} + \sum_{j=1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j} \right), \quad i = 1, \dots, m_k. \quad (2.43)$$

Wird erneut bei [Ungleichung \(2.37\)](#) begonnen und [Ungleichung \(2.38\)](#) eingesetzt ergibt sich:

$$\frac{1}{m_{k+1} - i} \sum_{j=i+1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j} < \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k+1,j} \quad (2.44)$$

$$< \bar{v}_{k+1} < \bar{v}_k = \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} v_{k,j}. \quad (2.45)$$

Wird [Ungleichung \(2.44\)](#) mit  $\frac{i}{m_k + i}$  multipliziert und [Ungleichung \(2.45\)](#) mit  $\frac{m_k}{m_k + i}$  multipliziert, ergibt sich:

$$\frac{i}{m_k + i} \frac{1}{m_{k+1} - i} \sum_{j=i+1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j} < \frac{i}{m_k + i} \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{k+1,j}, \quad (2.46)$$

$$\frac{m_k}{m_k + i} \frac{1}{m_{k+1} - i} \sum_{j=i+1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j} < \frac{m_k}{m_k + i} \frac{1}{m_k} \sum_{j=1}^{m_k} v_{k,j}. \quad (2.47)$$

Aus der Addition der [Ungleichungen \(2.46\) und \(2.47\)](#) folgt:

$$\frac{1}{m_k + i} \left( \sum_{j=1}^i v_{k+1,j} + \sum_{j=1}^{m_k} v_{k,j} \right) > \frac{1}{m_{k+1} - i} \sum_{j=i+1}^{m_{k+1}} v_{k+1,j}, \quad i = 0, \dots, m_{k+1} - 1. \quad (2.48)$$

Werden die [Bedingungen \(2.43\) und \(2.48\)](#) kombiniert, ergibt sich

$$\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i v_{c,j} > \frac{1}{m_c - i} \sum_{j=i+1}^{m_c} v_{c,j}, \quad i = 1, \dots, m_c - 1 \quad (2.49)$$

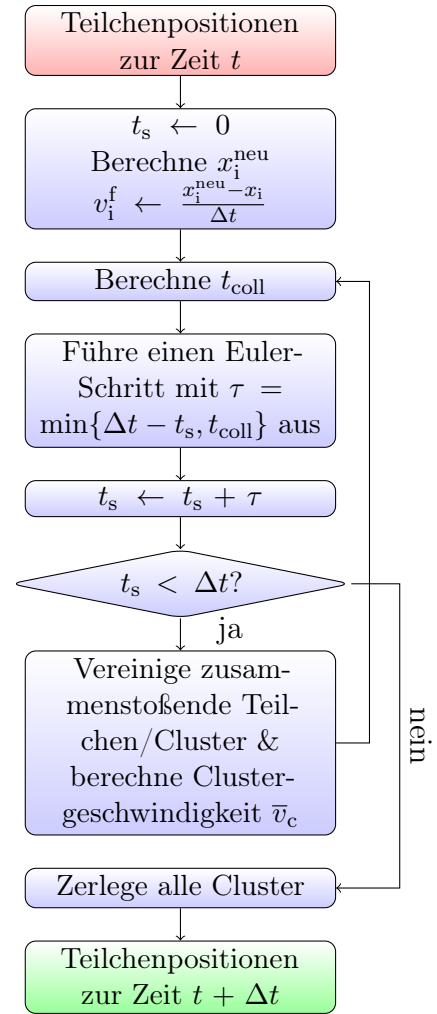
mit  $m_c = m_k + m_{k+1}$  und  $\mathbf{v}_c = [v_{k,1}, \dots, v_{k,m_k}, v_{k+1,1}, \dots, v_{k+1,m_{k+1}}]$ , was [Bedingung \(2.37\)](#) erfüllt. Die Geschwindigkeit des neu entstandenen Clusters beträgt (in Übereinstimmung mit [Bedingung \(2.36\)](#))  $\bar{v}_c = \frac{m_k \bar{v}_k + m_{k+1} \bar{v}_{k+1}}{m_c}$ . Des Weiteren ist [Ungleichung \(2.36\)](#) für alle sich berührenden Cluster erfüllt, da diese ansonsten kollidieren würden.

Wenn alle Cluster [Bedingung \(2.37\)](#) erfüllen und alle Cluster im Kontakt [Bedingung \(2.36\)](#) erfüllen und einige dieser Cluster in vollständig inelastischen Kollisionen kollidieren, erfüllen die neu entstehenden Cluster ebenfalls diese Bedingungen. Da alle Cluster durch ebensolche Kollisionen entstanden sind, erfüllen alle Cluster im System diese Bedingungen. Daher entspricht der Aristotelische Algorithmus Stratings und Scalas Algorithmus mit vollständig inelastischen Kollisionen.

Diese Übereinstimmung kann einem leichteren Verständnis des Ablaufs des Aristotelischen Algorithmus dienen: Bei Stratings und Scalas Algorithmus werden lediglich die elastischen Kollisionen durch komplett inelastische ersetzt (siehe [Algorithmus 3](#)). Dennoch ist die tiefer liegende Begründung dieses Vorgehens nicht außer Acht zu lassen: Es handelt sich dabei nicht um eine wahllose Modifikation von Stratings und Scalas Algorithmus, sondern um unterschiedliche Annahmen der mikroskopischen Dynamik des Systems. So basiert Scalas Algorithmus auf ballistischer Bewegung innerhalb von Zeitintervallen  $\Delta t$ , während die überdämpfte Bewegung dem Aristotelischen Algorithmus zugrunde liegt.

**Algorithmus 3** Berechnung eines Zeitschritts  $\Delta t$  bei der Zeitentwicklung des BASEPs unter Verwendung von Stratings und Scalas Algorithmus [59, 60] mit vollständig inelastischen Kollisionen.

- 1: Ziehe neue Zufallszahlen
- 2:  $t_s \leftarrow 0$
- 3: Berechne neue Teilchenpositionen  $x_i^{\text{neu}}$  nach einem Integrationsschritt der [Langevin-Gleichung \(2.3\)](#) ohne Hardcore-Wechselwirkung
- 4:  $v_i^f \leftarrow \frac{x_i^{\text{neu}} - x_i}{\Delta t}$
- 5: *top*:
- 6: Berechne die Zeit bis zur nächsten Kollision  $t_{\text{coll}}$
- 7: Führe einen Euler-Schritt mit  $\tau = \min\{\Delta t - t_s, t_{\text{coll}}\}$  aus
- 8:  $t_s \leftarrow t_s + \tau$
- 9: **if**  $t_s < \Delta t$  **then**
- 10:     Vereinige       zusammenstoßende       Teilchen/Cluster
- 11:     Berechne Clustergeschwindigkeit  $\bar{v}_c$
- 12:     **goto** *top*.
- 13: **end if**
- 14: Zerlege alle Cluster



## 2.4 Strom-Dichte-Relationen

Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Teilchenstroms im stationären Zustand  $j_{\text{st}}$  von dem Füllfaktor  $\bar{\rho}$  berechnet, analysiert und diskutiert.

### 2.4.1 Exakte Berechnung

An dieser Stelle wird die Herleitung eines exakten Ausdrucks für die Strom-Dichte-Relation umrissen, eine detaillierte Herleitung ist in der Literatur [13, 15] zu finden.

Ausgehend von der Kontinuitätsgleichung ergibt sich folgender Ausdruck für den Teilchenstrom [13, 15]:

$$j(x, t) = \mu(f^{\text{ext}}(x) + f^{\text{int}}(x, t))\rho(x, t) - D \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x}. \quad (2.50)$$

Dabei ergibt sich die gesamte externe Kraft als Summer der Triebkraft und der Kraft des externen periodischen Potentials [13, 15]:

$$f^{\text{ext}}(x) = f_{\text{trieb}} - \frac{dU(x)}{dx}. \quad (2.51)$$

Zusätzlich lässt sich die Wechselwirkungskraft wie folgt ausdrücken [13, 15]:

$$f^{\text{int}}(x, t) = \frac{1}{\varrho(x, t)} \int_0^L f_2(x, y) \varrho_2(x, y, t) dy, \quad (2.52)$$

wobei sich die Zweipunktdichte folgendermaßen ergibt [13, 15]:

$$\varrho_2(x, y, t) = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(x - x_i(t)) \delta(y - x_j(t)) \right\rangle, \quad (2.53)$$

hier beschreibt  $\langle \cdot \rangle$  einen Ensemblemittelwert. Außerdem ist

$$f_2(x, y) = k_B T (\delta(y - (x - \sigma)) - \delta(y - (x + \sigma))) - \frac{\partial u^{\text{int}}(x, y)}{\partial x} \quad (2.54)$$

die Wechselwirkungskraft, die ein Teilchen an der Position  $y$  auf ein Teilchen an der Position  $x$  ausübt. Dabei repräsentieren die  $\delta$ -Funktionen die Hardcore-Wechselwirkungen und  $u^{\text{int}}(x, y)$  sonstige Wechselwirkungen, die gegebenenfalls in das Modell eingefügt werden [13, 15].

Aufgrund der periodischen Randbedingungen und des periodischen Potentials gilt im stationären Zustand  $\varrho(x, t) = \varrho(x) = \varrho(x + \lambda)$ . Außerdem ist der Teilchenstrom  $j$  im stationären Zustand zwangsläufig orts- und zeitunabhängig  $j_{\text{st}}(x, t) = j_{\text{st}}(\bar{\varrho}, \sigma)$  [13, 15]. Aus Gleichung (2.50) ergibt sich somit

$$\frac{j_{\text{st}}(\bar{\varrho}, \sigma)}{\lambda} \int_0^\lambda \frac{1}{\varrho_{\text{st}}(x)} dx = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \mu (f_{\text{st}}^{\text{ext}}(x) + f_{\text{st}}^{\text{int}}(x)) - \frac{D}{\varrho_{\text{st}}(x)} \frac{\partial \varrho_{\text{st}}(x)}{\partial x} dx. \quad (2.55)$$

Aufgrund der  $\lambda$ -Periodizität von  $\varrho(x)$  und  $U(x)$  vereinfacht sich dieser Ausdruck zu [13, 15]

$$j_{\text{st}}(\bar{\varrho}, \sigma) = \frac{\mu \left( f_{\text{trieb}} + \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda f_{\text{st}}^{\text{int}}(x) dx \right)}{\frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \varrho_{\text{st}}^{-1}(x) dx}. \quad (2.56)$$

Bis hier ist die Berechnung des Teilchenstroms exakt. Allerdings sind die Ein- und Zweipunktdichten im stationären Zustand ( $\varrho_{\text{st}}(x)$  &  $\varrho_2^{\text{st}}(x, y)$ ) erforderlich, um konkrete Teilchenströme zu berechnen. Da die Bestimmung dieser Größen nicht im Allgemeinen möglich ist, ist die Anwendung einer Näherung erforderlich [13, 15]. Diese sogenannte „Small-Driving Approximation“ (SDA) wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 2.4.2 Small-Driving Approximation (SDA)

Für schwache Triebkräfte ( $f_{\text{trieb}} \rightarrow 0$ ) wird der Teilchenstrom  $j_{\text{st}}(\bar{\varrho}, \sigma)$  in  $f_{\text{trieb}}$  linearisiert [15]:

$$j_{\text{st}}(\bar{\varrho}, \sigma) \sim \frac{(1 + \chi) \mu f_{\text{trieb}}}{\frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \varrho_{\text{eq}}^{-1}(x) dx} \quad (2.57)$$

mit

$$\chi = \frac{\partial}{\partial f_{\text{trieb}}} \left[ \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda f_{\text{st}}^{\text{int}}(x) dx \right] \Bigg|_{f_{\text{trieb}}=0}. \quad (2.58)$$

Darüber hinaus kann  $\chi$  in guter Näherung als  $\chi = 0$  angenommen werden. Der sich so ergebende Ausdruck kann unter Verwendung der mittels DFT bestimmten Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  (vgl. [Abschnitt 2.2](#)) leicht berechnet werden. Dieser Ansatz wird als sogenannte „Small-Driving Approximation“ bezeichnet, da er nur für schwache Triebkräfte  $f_{\text{trieb}} \rightarrow 0$  gilt. Für Teilchenlängen, die deutlich von  $\sigma = 0,5$  abweichen, können mithilfe dieser Technik gute Ergebnisse für den Teilchenstrom erzielt werden [[14](#), [15](#)]. Die Qualität der Ergebnisse ist in [Abbildung 2.8](#) zu erkennen. Strom-Dichte-Relationen, welche mithilfe von SDA bzw. einer dynamischen Simulation bestimmt wurden, stimmen für stark von  $\sigma = 0,5$  abweichende  $\sigma$  weitestgehend überein.

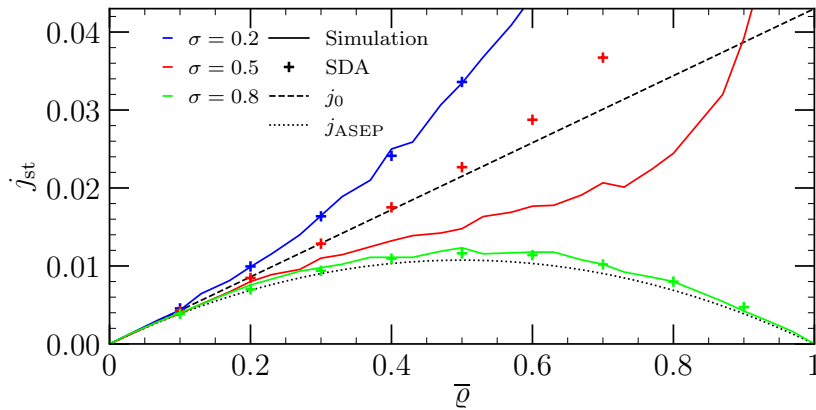


Abbildung 2.8: Vergleich von Strom-Dichte-Relationen, die mithilfe des Aristotelischen Algorithmus und der SDA bestimmt wurden, für Teilchengrößen  $\sigma = 0,2$ ;  $\sigma = 0,5$  und  $\sigma = 0,8$ . Für  $\sigma = 0,2$  und  $\sigma = 0,8$  ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der SDA und der Simulation erkennbar. Die Strom-Dichte-Relationen für nicht-wechselwirkende Teilchen  $j_0$  und den ASEP  $j_{\text{ASEP}}$  sind ebenfalls eingezeichnet.

Die Abweichungen zwischen den Ergebnissen der SDA und denen der Simulation treten auf, da die SDA die über eine Periode des Potentials  $\lambda$  gemittelten Wechselwirkungskräfte  $\overline{f_{\text{st}}^{\text{int}}} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \langle f_{\text{st}}^{\text{int}}(x) \rangle dx$  unterschätzt.  $\overline{f_{\text{st}}^{\text{int}}}$  wird für Teilchengrößen  $\sigma$ , die stark von  $\sigma = 0,5$  abweichen, vernachlässigbar. Außerdem nimmt  $\overline{f_{\text{st}}^{\text{int}}}$  mit dem Füllfaktor zu. Diese Phänomene geben Hinweise darauf, warum die mittels SDA bestimmte Strom-Dichte-Relation für  $\sigma = 0,5$  und hohe Füllfaktoren von der, die mithilfe der Simulation bestimmt wurde, abweicht [[14](#)].

Für niedrige Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  ähneln alle dargestellten Strom-Dichte-Relationen stark der von nicht-wechselwirkenden Teilchen  $j_0 = v_0 \bar{\rho}$  bzw. der des ASEP  $j_{\text{ASEP}} = v_0 \bar{\rho}(1 - \bar{\rho})$ . Für  $\sigma = 0,8$  entspricht der gesamte Verlauf der Strom-Dichte-Relation dem des ASEP, d. h. für große  $\bar{\rho}$  fällt der Teilchenstrom wieder ab. Für  $\sigma = 0,2$  und  $\sigma = 0,5$  steigt der Teilchenstrom für große  $\bar{\rho}$  stärker als linear an [[15](#)].

## 2.5 Vergleichbarkeit: Kanonisches Ensemble & Großkanonisches Ensemble

An verschiedenen Stellen in dieser Arbeit werden Großkanonische Ensembles mit Kanonischen Ensembles verglichen bzw. zwischen diesen gewechselt. Im Folgenden

wird dieses Thema kurz vorgestellt und begründet, warum der Wechsel zwischen den Ensembles zulässig ist.

### 2.5.1 Ensembles bei der DDFT

Da sich die DDFT über die Kontinuitätsgleichung herleiten lässt, ergibt sich sofort, dass die Teilchenzahl konstant bleibt. Damit handelt es sich grundsätzlich erst einmal um eine Theorie für Kanonische Ensembles. Prinzipiell ist es somit notwendig das kanonische Freie-Energie-Funktional  $F[\varrho]$  in die Zeitentwicklungsgleichung einzusetzen. Allerdings ist häufig zunächst nur das Großkanonische Potential  $\Omega$  verfügbar, welches bei der DFT üblicherweise Verwendung findet. In diesen Fällen wird dieses oftmals anstelle der Freien Energie verwendet. Dies kann in Fällen von niedrigen Teilchenzahlen (siehe [Abschnitt 2.5.2](#)) oder hohen Dichtegradienten zu Abweichungen bei den resultierenden Dichteprofilen führen [\[55\]](#). Bei den in dieser Arbeit auftretenden Großkanonischen Potentialen ergäben sich allerdings dieselben Zeitentwicklungsgleichungen, wenn diese Potentiale direkt verwendet würden, da die Terme  $\beta\mu_{\text{ch}}$  bei der Ortsableitung ohnehin wegfallen würden.

### 2.5.2 Vergleich von Dichteprofilen

In dieser Arbeit werden an mehreren Stellen Kanonische Ensembles mit der Teilchenzahl  $N$  mit Großkanonischen Ensembles mit der mittleren Teilchenzahl  $\bar{N} = N$  verglichen bzw. sogar gleichgesetzt. Im Folgenden wird dargelegt, warum dieses Vorgehen berechtigt ist und in welchen Fällen Abweichungen zu erwarten sind bzw. was die Grenzen dieser Annahme sind.

Sehr anschaulich ist dieser Vergleich für ein einzelnes Teilchen ( $N = 1$ ) und ein konstantes Potential  $U(x) = 0$ : Bei einem Kanonischen Ensemble ist ein konstantes Dichteprofil  $\varrho_{\text{eq}}(x) = \text{const.}$  zu erwarten, da  $\varrho_{\text{eq}}(x) \propto \exp(-\beta U(x)) = 1$ . Für ein Großkanonisches Ensemble wird nun das chemische Potential  $\mu_{\text{ch}}$  so gewählt, dass  $\bar{N} = 1$  gilt. Dementsprechend können nun allerdings auch Konfigurationen auftreten, bei denen mehr oder weniger als ein Teilchen im System vorhanden sind, lediglich im Mittel beträgt die Teilchenzahl 1. Bei den Konfigurationen mit mehr als einem Teilchen können sich die Teilchen aufgrund der Hardcore-Wechselwirkung nicht gegenseitig überlappen, daher ist mit einer Struktur im Dichteprofil zu rechnen, die über ein flaches Profil hinausgeht [\[65\]](#). Für die Fälle  $\bar{N} = N = 1, 2, 3, 4$  sind Dichteprofile für ein durch harte Wände begrenztes System der Länge 5,9 und Teilchen der Größe  $\sigma = 1$  in [Abbildung 2.9](#) sowohl für das Kanonische als auch für das Großkanonische Ensemble dargestellt [\[65, 66\]](#).

Es ist erkennbar, dass erhebliche qualitative Abweichungen zwischen den kanonischen und großkanonischen Dichteprofilen auftreten. D. h. selbst die Anzahlen und Positionen von Maxima und Minima weichen ab. Mit steigender Teilchenzahl  $N$  nähern sich die Dichteprofile jedoch einander an und die Abweichungen werden geringer.

Im thermodynamischen Limes ( $N \rightarrow \infty$ ,  $L \rightarrow \infty$  und  $N/L = \text{const.}$ ) sind beide Ensembles äquivalent, bereits ab  $N \gtrsim 100$  sind die Unterschiede bei den meisten Systemen komplett zu vernachlässigen [\[65\]](#).

In Einzelfällen kann es notwendig sein, nicht den thermodynamischen Limes zu betrachten, z. B. wenn finite-size effects untersucht werden sollen. In solchen Fällen

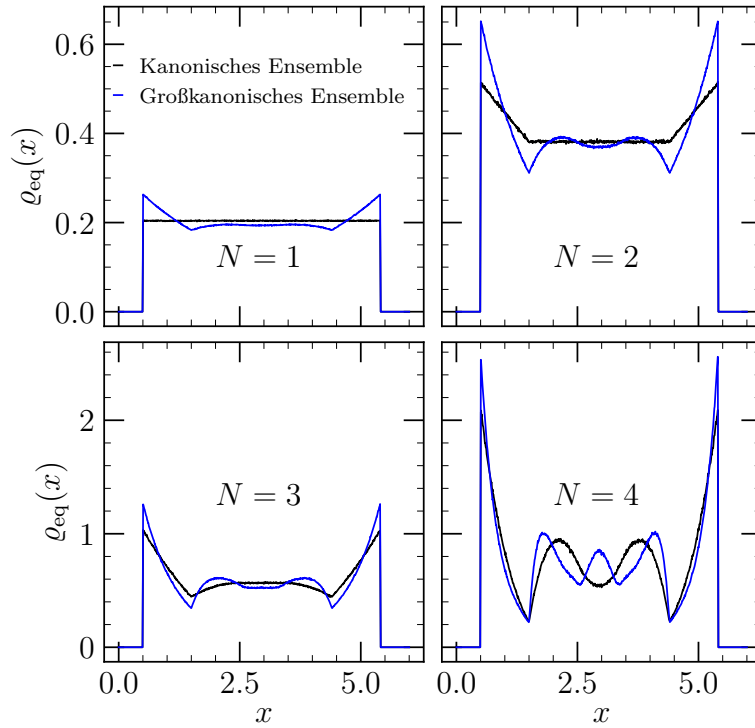


Abbildung 2.9: Dichteprofile für Systeme mit verschiedenen Teilchenzahlen im Kanonischen und Großkanonischen Ensemble.

besteht die Möglichkeit, kanonische Dichteprofile aus den großkanonischen Dichteprofilen numerisch zu bestimmen, eine detailliertere Herleitung ist in [65] zu finden. Die Großkanonische Zustandssumme  $\Xi$  lässt sich als gewichtete Summe über die kanonischen Zustandssummen  $Z_N(V, T)$  für alle möglichen Teilchenzahlen  $N$  ausdrücken [65]:

$$\Xi(\mu_{\text{ch}}, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu_{\text{ch}}N) Z_N(V, T). \quad (2.59)$$

In Verbindung mit dem Großkanonischen Potential

$$\Omega_0(\mu_{\text{ch}}, V, T) = -k_B T \ln(\Xi(\mu_{\text{ch}}, V, T)) \quad (2.60)$$

ergibt sich daraus

$$\exp(-\beta\Omega_0(\mu_{\text{ch}}, V, T)) - 1 = \sum_{N=1}^{\infty} \exp(\beta\mu_{\text{ch}}N) Z_N(V, T), \quad (2.61)$$

wobei  $Z_0 = 1$  gesetzt wird, was lediglich die Normierung der Großkanonischen Zustandssumme beeinflusst [65]. Diese Gleichung kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$1 = \sum_{N=1}^{\infty} c_N(\mu_{\text{ch}}, T, \Omega_0) Z_N, \quad (2.62)$$

mit

$$c_N(\mu_{\text{ch}}, T, \Omega_0) = \frac{\exp(\beta\mu_{\text{ch}}N + \beta\Omega_0(\mu_{\text{ch}}))}{1 - \exp(\beta\Omega_0(\mu_{\text{ch}}))}. \quad (2.63)$$

Wird mittels DFT für verschiedenen chemische Potentiale  $\mu_{\text{ch}}$  jeweils  $\Omega_0$  bestimmt, können diese Resultate in [Gleichung \(2.63\)](#) eingesetzt werden, um die Koeffizienten  $c_N$  zu berechnen. Diese können dann in [Gleichung \(2.62\)](#) eingesetzt werden, um ein lineares Gleichungssystem zu erhalten, welches sich numerisch lösen lässt. Diese Lösung besteht dann aus den Kanonischen Zustandssummen  $Z_N$  für alle zulässigen (d. h. in das System passende) Teilchenzahlen  $N$  [\[65\]](#).

Das großkanonische Dichteprofil lässt sich als gewichtete Summe der kanonischen Dichteprofile darstellen [\[65\]](#):

$$\varrho_0(x; \mu_{\text{ch}}) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu_{\text{ch}}N) \frac{Z_N}{\Xi(\mu_{\text{ch}})} \varrho_N(x). \quad (2.64)$$

Wird diese Gleichung für jedes  $x$  separat betrachtet und wieder  $\mu_{\text{ch}}$  variiert, ergeben sich erneut lineare Gleichungssysteme, welche numerisch gelöst werden können. Aus den Lösungen dieser Systeme ergeben sich dann die kanonischen Dichteprofile für alle zulässige  $N$  [\[65\]](#).

## 2.6 Experimente

Experimentelle Aufbauten für single-file Systeme, die der Brownschen Bewegung unterliegen, wurden bereits entwickelt und untersucht. Ein solcher Aufbau besteht aus Kolloiden in einer Suspension, die in kleinen runden (vgl. periodische Randbedingungen) Kanälen gefangen sind. Zur Herstellung von Kanälen mit geeigneter Größe ( $5 \mu\text{m}$  breit am oberen Rand) wird zunächst ein Photopolymer auf entsprechende Art und Weise mit einem Laser bestrahlt. Zu 1 mL von einer Lösung aus Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und hochreinem Wasser wird  $1 \mu\text{L}$  super-paramagnetischer Teilchen mit einem Durchmesser von  $2,8 \mu\text{m}$  hinzugefügt, um eine kolloidale Suspension zu erhalten. Anschließend wird ein Tropfen dieser Suspension auf die Oberfläche, auf welcher sich der Kanal befindet, gegeben und die Probe mit einer Abdeckung versehen. Aufnahmen solcher Proben mittels eines Mikroskops sind in [Abbildung 2.10](#) dargestellt [\[67\]](#).

Da die Teilchen ungefähr die doppelte Dichte von Wasser haben, werden diese durch die Gravitation im Kanal gehalten. Durch elektrostatische Wechselwirkungen schweben die Teilchen einige hundert Nanometer über dem Boden des Kanals, dies funktioniert nur, wenn die Lösung nicht zu sauer ist. Daher ist es wichtig, dass die Probe dicht verschlossen ist, damit sich kein  $\text{CO}_2$  aus der Luft lösen kann, welches den Säuregehalt anheben würde. Selbst bei einer gut verschlossenen Probe ist die Lösung nach etwa zwei Wochen zu sauer, um diese weiter zu verwenden [\[67\]](#).

Einzelne Teilchen können nach Bedarf mit einer optischen Pinzette bewegt werden. Mithilfe eines optischen Mikroskops und einer Kamera werden die Teilchen beobachtet. Die aufgenommenen Bilder werden automatisch analysiert, um die Teilchenpositionen zu verfolgen. So lassen sich z. B. Größen wie die Wahrscheinlichkeitsverteilung

<sup>1</sup>Published by the American Physical Society under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.

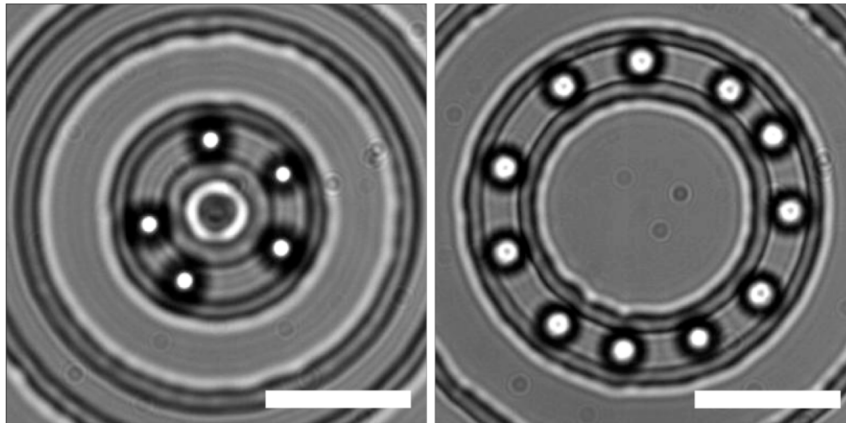


Abbildung 2.10: Bilder von Kanälen mit gefangenen Teilchen: 5 Teilchen in einem runden Kanal mit Durchmesser  $5 \mu\text{m}$  (links) und 11 Teilchen in einem runden Kanal mit Durchmesser  $10 \mu\text{m}$  (rechts). Abbildung 1 aus [67]<sup>1</sup>.

für den Winkel zwischen den Teilchen bestimmen. Diese Verteilung ist in [Abbildung 2.11](#) im Vergleich mit Simulationsergebnissen dargestellt, dabei ist eine hohe Übereinstimmung zu erkennen. Weitere Details sind in der Literatur zu finden [67, 68].

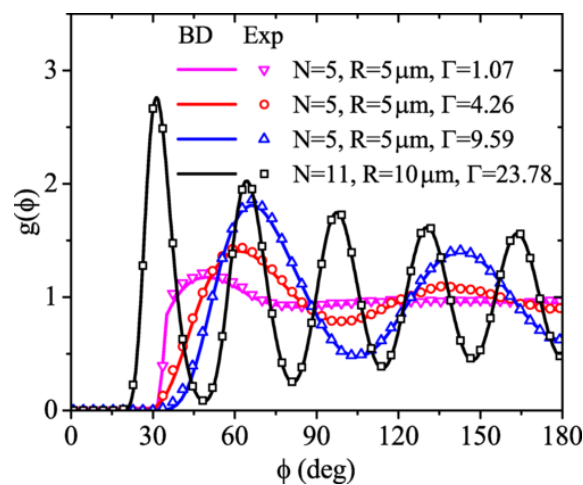


Abbildung 2.11: Verteilung  $g(\Phi)$  des Winkels zwischen den Teilchen im System (Radius des Kanals  $R$ , Anzahl der Teilchen im System  $N$ , Stärke der Teilchenwechselwirkung  $\Gamma$ ): Experimentelle Ergebnisse (Symbole) im Vergleich mit Simulationsergebnissen (durchgezogene Linien). Abbildung 2 aus [67]<sup>1</sup>.

# Kapitel 3

## BASEP mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung

Der zuvor in [Kapitel 2](#) behandelte BASEP wird in diesem Kapitel um eine adhäsive Kontaktwechselwirkung erweitert. Diese stellt eine stark idealisierte Version des Lennard-Jones-Potentials dar: Weit voneinander entfernte Teilchen wechselwirken nicht, Teilchen in Kontakt ziehen sich gegenseitig an und die repulsive Hardcore-Wechselwirkung hält die Teilchen davon ab, sich zu überlappen [\[17\]](#).

### 3.1 Grundlegendes Prinzip

Bereits im Jahr 1968 hat Baxter die Möglichkeit diskutiert, die Hardcore-Wechselwirkung um einen attraktiven Anteil zu erweitern. Demnach wird also eine zusätzliche Kraft eingeführt, die nahegelegene Teilchen zueinander hin zieht. Teilchen, die sich berühren, kleben also aneinander. Die Potentialmulde ist bei diesem Modell üblicherweise unendlich tief und schmal [\[17, 18\]](#). Dieses Wechselwirkungspotential  $\Phi_\epsilon(d)$  ist in [Abbildung 3.1](#) skizziert.

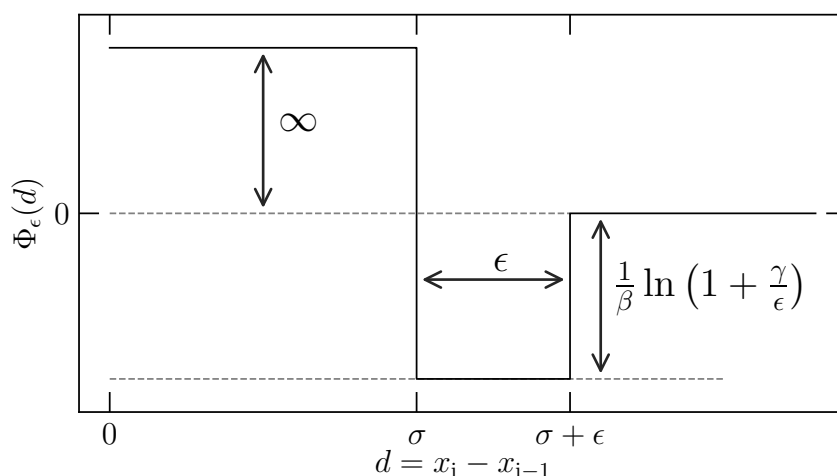


Abbildung 3.1: Wechselwirkungspotential  $\Phi_\epsilon(d)$  für Baxter's adhäsive harte Kugeln mit endlicher Reichweite  $\epsilon$ .

Dabei ist  $d = x_i - x_{i-1}$  der Abstand zwischen dem Teilchen  $i$  und dem vorherigen Teilchen  $i - 1$ . Die Teilchengröße beträgt  $\sigma$ .  $\gamma$  ist ein Maß für die Stärke der Kon-

taktwechselwirkung und hat die Dimension einer Länge. Für den Fall  $d < \sigma$  ist das Potential  $\Phi_\epsilon(d) = \infty$ , dabei handelt es sich um die Hardcore-Wechselwirkung, die verhindert, dass sich Teilchen überlappen oder überholen können. Die attraktive Wechselwirkung wird durch die Potentialmulde zwischen  $d = \sigma$  und  $d = \sigma + \epsilon$  vermittelt. Üblicherweise wird eine Kontaktwechselwirkung betrachtet, d. h. die Ausdehnung der Potentialmulde wird infinitesimal. Es wird also so  $\Phi_0(d) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Phi_\epsilon(d)$  als Wechselwirkungspotential verwendet [17, 18].  $\Phi_\epsilon(d)$  ist durch

$$\Phi_\epsilon(d) = \begin{cases} \infty, & \text{für } d < \sigma \\ -\frac{1}{\beta} \ln\left(1 + \frac{\gamma}{\epsilon}\right), & \text{für } \sigma \leq d < \sigma + \epsilon \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.1)$$

gegeben und im Limes  $\epsilon \rightarrow 0$  ergibt sich:

$$\Phi_0(d) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Phi_\epsilon(d) = \begin{cases} \infty, & \text{für } d < \sigma \\ -\frac{1}{\beta} \ln(1 + \gamma\delta(d - \sigma)), & \text{sonst} \end{cases}. \quad (3.2)$$

Dieses Potential führt zu einem  $\delta$ -Peak im Boltzmannfaktor:

$$\exp(-\beta\Phi_0(d)) = \Theta(d - \sigma) + \gamma\delta(d - \sigma), \quad (3.3)$$

wobei  $\Theta(d)$  die Heaviside-Sprung-Funktion ist.

Allgemein ist die Untersuchung von wechselwirkenden Teilchen von großem Interesse, da bei den meisten Teilchen in der Natur in der einen oder anderen Form attraktive Wechselwirkungen z. B. Van-der-Waals-Kräfte auftreten. Ein häufig verwendetes Modellpotential ist das Lennard-Jones-Potential, auch dieses Potential hat eine Potentialmulde, wird null für weit auseinander liegende Teilchen und wird unendlich, wenn sich die Teilchen exakt überlappen. Das Lennard-Jones-Potential verfügt also über ähnliche Eigenschaften wie das hier beschriebene Potential. Die Kontaktwechselwirkung bietet sich für eine genauere Untersuchung allgemeiner Phänomene besonders an, da diese auch analytische Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ermöglicht und die Wechselwirkungsstärke durch einen einzigen Parameter  $\gamma$  gegeben ist.

## 3.2 Zu erwartende Veränderungen der Eigenschaften des BASEPs bei Einführung der Kontaktwechselwirkung

Zunächst werden hier einige Erwartungen dazu formuliert, wie sich die Eigenschaften des BASEPs durch die Einführung der in [Abschnitt 3.1](#) beschriebenen Kontaktwechselwirkung verändern. Insbesondere ist für starke Wechselwirkungen, d. h. für große  $\gamma$ , Clusterbildung zu erwarten. Das bedeutet, dass einzelne Teilchen zusammenkleben und dadurch einen Cluster bilden. Ein solcher Cluster kann sich dann weiterhin bewegen, in kleinere Cluster zerfallen oder sich mit anderen Clustern vereinigen. Insbesondere diese Cluster beeinflussen Eigenschaften wie das Gleichgewichtsdichteprofil, den Teilchenstrom oder die Zweipunktdichte im Kontakt.

### 3.2.1 Überlegungen zu den Gleichgewichtsdichteprofilen

Für niedrige  $\gamma \ll \exp(\frac{\beta U_0}{2})$  sind keine großen Abweichungen vom BASEP ohne Kontaktwechselwirkung ( $\gamma = 0$ ) zu erwarten, da die im Rahmen der adhäsiven Wechselwirkung auftretenden Kräfte vernachlässigbar gegenüber den anderen vorkommenden Kräften sind.

Im Extremfall  $\gamma \gg \exp(\frac{\beta U_0}{2})$  spielt die attraktive Wechselwirkung die übergeordnete Rolle im betrachteten System. Demnach ist in diesem Fall zu erwarten, dass das externe Potential  $U(x)$  vernachlässigt werden kann und sich einige wenige systemumspannende Cluster ausbilden. Folglich sollten auch die Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  weitestgehend unabhängig vom externen Potential und somit konstant ( $\rho_{\text{eq}}(x) = \bar{\rho}$ ) sein.

Für mittelgroße  $\gamma \approx \exp(\frac{\beta U_0}{2})$  hat die Wechselwirkungsenergie dieselbe Größenordnung wie das Kosinus-Potential. Daher sind sowohl Einflüsse des externen Potentials als auch Auswirkungen der Kontaktwechselwirkung zu erwarten. Dementsprechend treten vermutlich kleinere Cluster auf, deren Verhalten dennoch nennenswert vom Kosinus-Potential beeinflusst wird.

**Für die Teilchengröße  $\sigma = 0,5$**

Zunächst wird ein aus  $2n + 1$  Teilchen bestehender Cluster mit den Teilchenpositionen  $x_1, x_2 = x_1 + \sigma, x_3 = x_1 + 2\sigma, \dots, x_{2n+1} = x_1 + 2n\sigma$  betrachtet. Die potentielle Energie des Clusters ist dann:

$$U_{2n+1}^{0,5}(x_1) = \frac{U_0}{2} \sum_{j=0}^{2n} \cos(2\pi(x_1 + 0,5j)). \quad (3.4)$$

Da es sich hierbei um den Spezialfall  $\sigma = 0,5$  handelt, gilt

$$\cos(2\pi x_j) = -\cos(2\pi x_{j+1}). \quad (3.5)$$

Daher heben sich in [Gleichung \(3.4\)](#) die Terme für  $i = 2n + 1$  und  $i = 2n$  auf. Auf gleiche Weise heben sich auch die Terme für  $i = 2n - 1$  und  $i = 2n - 2$  auf. Dies ist für alle Terme  $i > 1$  der Fall:

$$U_{2n+1}^{0,5}(x_1) = \frac{U_0}{2} \sum_{j=0}^{2n} \cos(2\pi(x_1 + 0,5j)) = \frac{U_0}{2} \cos(2\pi x_1). \quad (3.6)$$

Basierend auf diesem Potential, ist zu erwarten, dass die Teilchen im betrachteten Fall an den Positionen  $x_1 = \frac{1}{2}, x_2 = 1, x_3 = \frac{3}{2}, \dots$  zu finden sind.

Für Cluster der Größe  $2N$  heben sich auf gleiche Weise alle Beiträge zum Cluster-Potential auf, daher gilt  $U_{2n}^{0,5}(x_1) = 0$ . Dementsprechend ist nicht zu erwarten, dass diese Cluster Peaks im Dichteprofil verursachen. Auch einzelne Teilchen, die nicht Teil eines Clusters sind, müssen berücksichtigt werden, diese unterliegen dem Einteilchen-Potential

$$U_1^{0,5}(x_1) = \frac{U_0}{2} \cos(2\pi x_1), \quad (3.7)$$

demnach sind diese vorwiegend an den Positionen  $x = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$  zu finden.

Zusammenfassend gilt also:

- $(2n + 1)$ -Cluster führen zu Peaks bei  $x = \frac{1}{2}, x = 1, x = \frac{3}{2}, \dots$
- $2n$ -Cluster führen zu einem ebenen Dichteprofil.
- 1-Cluster führen zu Peaks Bei  $x = \frac{1}{2}, x = \frac{3}{2}, \dots$

Wenn eine Mischung aller möglichen Cluster betrachtet und über alle charakteristischen Dichteprofile summiert wird, ergibt sich also ein Dichteprofil mit kleinen lokalen Maxima bei  $x = 0, 1, 2, \dots$  (verursacht durch die  $(2n + 1)$ -Cluster) und großen Maxima bei  $x = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$  (verursacht durch die  $(2n + 1)$ -Cluster und einzelne Teilchen). Außerdem sorgen die  $2n$ -Cluster dafür, dass die Dichte überall deutlich größer als 0 ist.

**Für die Teilchengröße  $\sigma = 0, 2$**

Ein aus  $N$  Teilchen bestehender Cluster hat das Potential

$$U_n^{0,2}(x_1) = \frac{U_0}{2} \sum_{j=0}^{n-1} \cos(2\pi(x_1 + 0, 2j)), \quad (3.8)$$

dieses ist für einige  $n$  in [Abbildung 3.2](#) dargestellt.

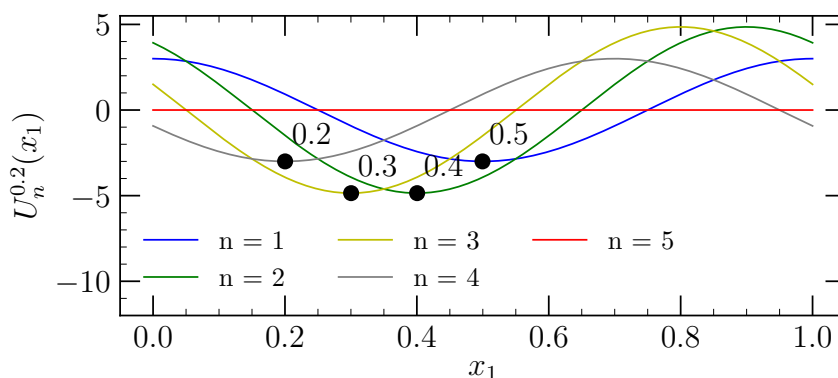


Abbildung 3.2:  $n$ -Cluster-Potential  $U_n^{0,2}(x_1)$  für  $\sigma = 0, 2$  und verschiedene  $n$ , die Positionen der Minima sind angegeben und markiert.

Dementsprechend ist für  $n = 1$  bei  $x = 0, 5$  ein Maximum im Dichteprofile zu erwarten. Für  $n = 2$  sind Maxima bei  $x = 0, 4$  und  $x = 0, 4 + 0, 2 = 0, 6$  zu erwarten. Analog verursachen Cluster der Länge  $n = 3$  Maxima bei  $x = 0, 3$ ;  $x = 0, 3 + 0, 2 = 0, 5$  und  $x = 0, 3 + 2 \cdot 0, 2 = 0, 7$ . Für  $n = 5$  sind keine Peaks zu erwarten, da das Potential in diesem Fall konstant ist. Bei einer Mischung von Clustern verschiedener Länge ist also ein Dichteprofil mit einem Maximum bei  $x = 0, 5$  zu erwarten, welches sich bei steigendem  $\gamma$  immer weiter verbreitert. Evtl. treten auch an anderen Positionen ( $x = 0, 2$ ;  $0, 3$ ;  $0, 4$ ;  $0, 6$ ;  $0, 7$ ;  $0, 8$ ) erkennbare Maxima auf.

**Für die Teilchengröße  $\sigma = 0, 8$**

Das  $n$ -Cluster-Potential für  $\sigma = 0, 8$

$$U_n^{0,8}(x_1) = \frac{U_0}{2} \sum_{j=0}^{n-1} \cos(2\pi(x_1 + 0, 8j)) = U_n^{0,2}(-x_1) = \frac{U_0}{2} \sum_{j=1}^{n-1} \cos(2\pi(-x_1 + 0, 2j)), \quad (3.9)$$

ist für einige  $n$  in [Abbildung 3.3](#) dargestellt.

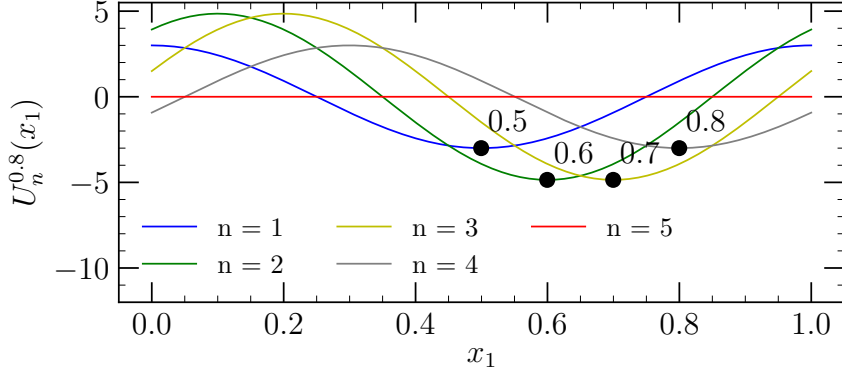


Abbildung 3.3:  $n$ -Cluster-Potential  $U_n^{0,8}(x_1)$  für  $\sigma = 0,8$  und verschiedene  $n$ , die Positionen der Minima sind angegeben und markiert.

Im Dichteprofil ergeben sich folglich Maxima bei  $x = 0,5$  ( $n = 1$ ); bei  $x = 0,6$  und bei  $x = 0,6 + 0,8 = 1,4$  ( $n = 2$ ). Für  $n = 3$  treten Maxima bei  $x = 0,7$ ;  $x = 0,7 + 0,8 = 1,5$  und  $x = 0,7 + 2 \cdot 0,8 = 2,3$  auf. Insgesamt ergeben sich also Dichteprofile, deren Strukturen identisch zu denen der Profile für  $\sigma = 0,2$  sind.

### 3.2.2 Einfluss von Clusterbildung auf den Teilchenstrom $j$

Im Folgenden wird der Einfluss von Clusterbildung auf den Teilchenstrom  $j$  betrachtet. Um diesen Einfluss abzuschätzen, werden die mittleren Geschwindigkeiten von Clustern mit festgelegten Teilchenzahlen  $n$  berechnet. D. h. es wird die Situation betrachtet, dass im gesamten System lediglich Cluster einer bestimmten Länge auftreten. Das Bilden von neuen Clustern wird dabei ebenso vernachlässigt wie das Zerfallen bestehender Cluster. Dementsprechend handelt es sich hier lediglich um eine grobe Abschätzung dazu, wie sich die Kontaktwechselwirkung auf den Strom auswirkt. Es wird also geklärt, ob die Clusterbildung den Strom erhöhen, senken oder blockieren kann oder keinen Einfluss auf den Teilchenstrom hat.

Die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens ergibt sich wie folgt [\[15\]](#):

$$v_0 = \frac{D\lambda(1 - \exp(-\beta f_{\text{trieb}}\lambda))}{\int_0^\lambda \int_x^{x+\lambda} \exp(\beta(U(y) - f_{\text{trieb}}y - U(x) + f_{\text{trieb}}x))dydx}. \quad (3.10)$$

Für einen Cluster der Größe  $n$  gilt Folgendes [\[69\]](#):

$$\begin{aligned}
 f_n^{\text{trieb}} &= n f_{\text{trieb}} \\
 U_n^\sigma(x_1) &= \sum_{j=0}^{n-1} U(x_1 + j\sigma) \\
 \mu_n &= \frac{\mu}{n} \\
 D_n &= \frac{D}{n}.
 \end{aligned}$$

Um die mittlere Geschwindigkeit eines Clusters zu berechnen, werden diese Größen in [Gleichung \(3.10\)](#) eingesetzt, so ergibt sich:

$$v_n^0 = \frac{D\lambda(1 - \exp(-\beta n\lambda f_{\text{trieb}}))}{n \int_0^\lambda \int_x^{x+\lambda} \exp(\beta(U_n^\sigma(y) - nyf_{\text{trieb}} - U_n^\sigma(x) + nx f_{\text{trieb}})) dy dx}. \quad (3.11)$$

Wenn zusätzlich die Wechselwirkungen zwischen den Clustern vernachlässigt wird, ergibt sich als Strom-Dichte-Relation  $j_n^0(\bar{\varrho}) = v_n^0 \bar{\varrho}$ . Wird die Strom-Dichte-Relation des ASEP zugrunde gelegt, ergibt sich  $j_n^{\text{ASEP}}(\bar{\varrho}) = v_n^0 \bar{\varrho}(1 - \bar{\varrho})$  [15]. In [Abbildung 3.4](#) ist die Abhängigkeit des Teilchenstroms von der Clustergröße  $n$  für  $\bar{\varrho} = 0, 2$  veranschaulicht.

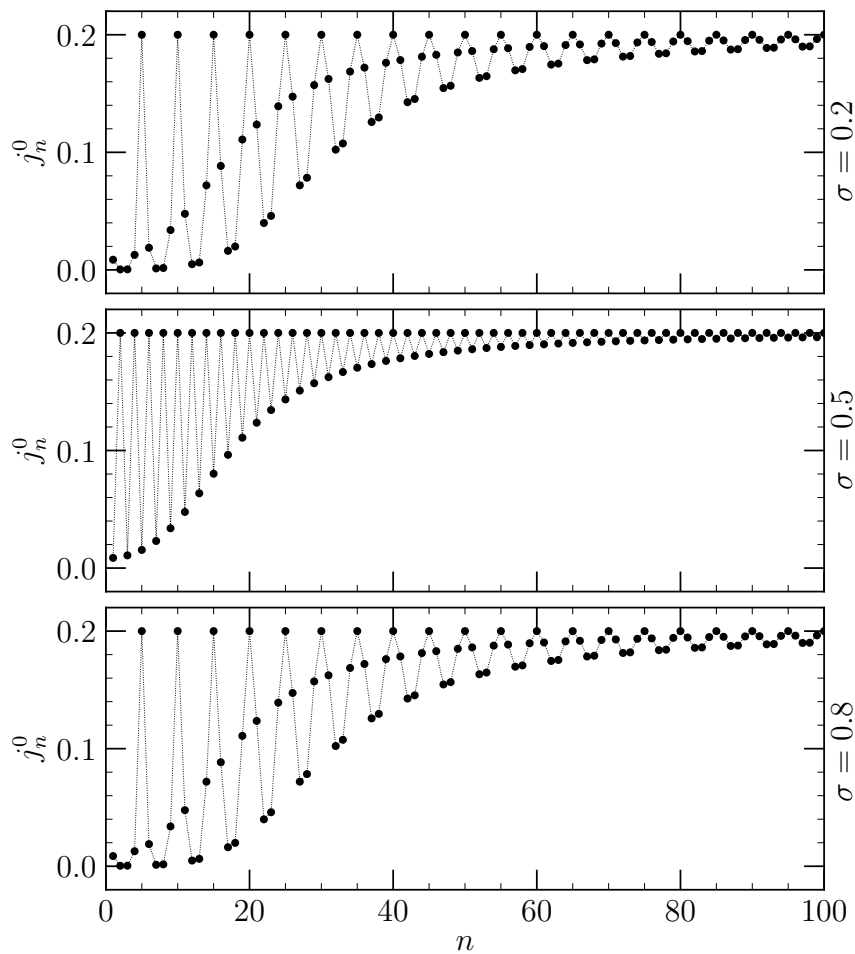


Abbildung 3.4: Teilchenstrom  $j_n^0(0, 2)$  als Funktion der Clustergröße  $n$  für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und nicht-wechselwirkende Cluster.

Besonders bemerkenswert ist, dass eine Schwankung der Clustergröße um 1 bereits ausreicht, um den Teilchenstrom grundlegend zu verändern. Darüber hinaus tendiert  $j_n^0$  für  $n \rightarrow \infty$  gegen  $\bar{\rho}$ . Zusätzlich tritt  $j_n^0 = \bar{\rho}$  auch für einige charakteristische  $n$  auf. In diesen Fällen muss also  $v_n^0 = 1$  gelten. Des Weiteren fällt auf, dass sich der Strom für  $\sigma = 0,2$  und  $\sigma = 0,8$  identisch verhält, was im Einklang mit den identischen Erwartungen an die Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für diese beiden Teilchengrößen steht (siehe [Abschnitt 3.2.1](#)). Dies weist auf eine Symmetrie bezüglich der Teilchengrößen  $\sigma$  und  $\lambda - \sigma$  hin.

Für  $\sigma = 0,5$  und  $n = 2, 4, 6, \dots$  ist das Potential des Clusters konstant ( $U_n^{0,5}(x_1) = 0$ , siehe [Abschnitt 3.2.1](#)). Dann gilt

$$v_n^0 = \frac{D\lambda(1 - \exp(-\beta n\lambda f_{\text{trieb}}))}{n \int_0^\lambda \int_x^{x+\lambda} \exp(\beta n f_{\text{trieb}}(x-y)) dy dx}, \quad (3.12)$$

für  $\lambda = 1$  gilt

$$v_n^0 = D(1 - \exp(-\beta n f_{\text{trieb}})) \left( \frac{\beta f_{\text{trieb}}}{\exp(\beta n f_{\text{trieb}}) - 1} + \beta f_{\text{trieb}} \right) \quad (3.13)$$

$$= D\beta f_{\text{trieb}}(1 - \exp(-\beta n f_{\text{trieb}})) \left( \frac{1}{\exp(\beta n f_{\text{trieb}}) - 1} + 1 \right) \quad (3.14)$$

$$= D\beta f_{\text{trieb}} \left( \frac{\exp(\beta n f_{\text{trieb}})(1 - \exp(-\beta n f_{\text{trieb}}))}{\exp(\beta n f_{\text{trieb}}) - 1} \right) \quad (3.15)$$

$$= D\beta f_{\text{trieb}} \left( \frac{\exp(\beta n f_{\text{trieb}}) - 1}{\exp(\beta n f_{\text{trieb}}) - 1} \right) \quad (3.16)$$

$$= D\beta f_{\text{trieb}}. \quad (3.17)$$

Somit gilt für  $D = 1$ ,  $\beta = 1$ ,  $f_{\text{trieb}} = 1$  und  $U_n(x_1) = 0$

$$v_n^0 = 1.$$

Dies erklärt, warum für charakteristische  $n$ , bei denen sich die Beiträge der einzelnen Teilchen zum Gesamtpotential des Clusters aufheben,  $j_n^0 = \bar{\rho}$  gilt. Da sich für  $n \rightarrow \infty$  auch für nicht-charakteristische  $n$  viele Beiträge ausgleichen, kann auch in diesem Fall das Potential vernachlässigt werden, sodass  $j_n^0 = \bar{\rho}$  gilt.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Clusterbildung den Teilchenstrom stark beeinflusst. Selbst einige Cluster, welche aus lediglich zwei Teilchen bestehen, könnten zu einem vollkommen anderen Teilchenstrom führen. Für eine starke Kontaktwechselwirkung  $\gamma \gg \exp(\frac{\beta U_0}{2}) \Rightarrow n \rightarrow \infty$  und eine niedrige Besetzung  $\bar{\rho} \ll 1 \Rightarrow j = j_0$ , kann ein Strom von  $j = \bar{\rho}$  erwartet werden. Darüber hinaus lassen sich auf Basis dieser Überlegungen keine quantitativen Aussagen treffen.

### 3.3 Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Um analog zu [Abschnitt 2.2](#) Gleichgewichtsdichteprofile für den BASEP mit Kontaktwechselwirkung zu berechnen, wird zunächst ein geeignetes Funktional benötigt. Auch für dieses System hat Percus bereits einige Berechnungen durchgeführt [\[18\]](#):

Ausgehend von der in [Abschnitt 3.1](#) beschriebenen Kontaktwechselwirkung und dem zugehörigen Boltzmannfaktor

$$\exp(-\beta\Phi_0(d)) = \Theta(d - \sigma) + \gamma\delta(d - \sigma) \quad (3.18)$$

lässt sich eine Strukturgleichung für das Gleichgewichtsdichteprofil  $\varrho_{\text{eq}}(x)$

$$\beta(\mu_{\text{ch}} - U(x)) = \ln \left( \frac{K_{\text{eq}}(x + \sigma)\hat{K}_{\text{eq}}(x - \sigma)}{\varrho_{\text{eq}}(x)} \right) + \frac{1}{2} \ln(1 - \eta_{\text{eq}}(x))(1 - \eta_{\text{eq}}(x + \sigma)) \quad (3.19)$$

$$+ \frac{1}{2\gamma} \int_{x-\sigma}^x \left[ \sqrt{1 + 2\gamma \frac{\varrho_{\text{eq}}(y + \sigma) + \varrho_{\text{eq}}(y)}{1 - \eta_{\text{eq}}(y + \sigma)} + \gamma^2 \left( \frac{\varrho_{\text{eq}}(y + \sigma) - \varrho_{\text{eq}}(y)}{1 - \eta_{\text{eq}}(y + \sigma)} \right)^2} - 1 \right] dy$$

mit

$$\hat{K}_{\text{eq}}(x) = \frac{1}{2\gamma} \left[ \sqrt{\left( 1 - \gamma \frac{\varrho_{\text{eq}}(x + \sigma) - \varrho_{\text{eq}}(x)}{1 - \eta_{\text{eq}}(x + \sigma)} \right)^2 + \frac{4\varrho_{\text{eq}}(x + \sigma)\gamma}{1 - \eta_{\text{eq}}(x + \sigma)}} - \left( 1 - \gamma \frac{\varrho_{\text{eq}}(x + \sigma) - \varrho_{\text{eq}}(x)}{1 - \eta_{\text{eq}}(x + \sigma)} \right) \right] \quad (3.20)$$

und

$$K_{\text{eq}}(x) = \hat{K}_{\text{eq}}(x - \sigma) - \frac{\varrho_{\text{eq}}(x) - \varrho_{\text{eq}}(x - \sigma)}{1 - \eta_{\text{eq}}(x)} \quad (3.21)$$

herleiten. Eine detaillierte Herleitung ist in der Originalarbeit von Percus zu finden [\[18\]](#). Um ein Dichteprofil zu erhalten, kann wieder auf die in [Abschnitt 2.2](#) beschriebenen Methoden zurückgegriffen werden. Jedoch würde eine numerische Optimierung eines Dichteprofiles, sodass der Fehler beim Einsetzen in [Gleichung \(3.19\)](#) schrittweise minimiert wird, eine extreme Rechenkapazität erfordern. Dies ist der Fall, da die Strukturgleichung für den BASEP mit Kontaktwechselwirkung erheblich komplizierter als das Funktional für den BASEP ohne Kontaktwechselwirkung ist. Außerdem erweist sich die modellfreie Iteration (siehe [Abschnitt 2.2.2](#)) unter Verwendung des vorliegenden Funktionals als instabil. Trotz Mittelung über verschiedenen (auch sehr hohe, wie z. B. 10000) Anzahlen von Dichteprofilen aus früheren Iterationsschritten ließ sich keine Konvergenz erzielen.

Daher ist es sinnvoller auf die Dynamische Dichtefunktionaltheorie zurückzugreifen, insbesondere da [Gleichung \(3.19\)](#) bereits sehr nah an der für die DDFT notwendigen Form  $\frac{\delta F[\varrho(x,t)]}{\delta \varrho(x,t)}$  ist. Durch minimale Umformungen und den Übergang vom Großkanonischen Potential zur Freien Energie (vgl. [Abschnitt 2.5](#)) ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F[\varrho(x, t)]}{\delta \varrho(x, t)} &= \ln \left( \frac{K(x + \sigma, t) \hat{K}(x - \sigma, t)}{\varrho(x, t)} \right) + \beta U(x) \\
 &+ \frac{1}{2} \ln (1 - \eta(x, t)) (1 - \eta(x + \sigma, t)) \\
 &+ \frac{1}{2\gamma} \int_{x-\sigma}^x \left[ \sqrt{1 + 2\gamma \frac{\varrho(y + \sigma, t) + \varrho(y, t)}{1 - \eta(y + \sigma, t)} + \gamma^2 \left( \frac{\varrho(y + \sigma, t) - \varrho(y, t)}{1 - \eta(y + \sigma, t)} \right)^2} - 1 \right] dy,
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

dieser Ausdruck kann dann in [Gleichung \(2.16\)](#) eingesetzt werden. Es wird wieder  $\varrho(x, t = 0) = \bar{\varrho}$  als Startprofil gewählt. Mittels iterativer Berechnung von [Gleichung \(2.16\)](#) wird das Gleichgewichtsdichteprofil  $\lim_{t \rightarrow \infty} \varrho(x, t) = \varrho_{\text{eq}}(x)$  bestimmt. In [Abbildung 3.5](#) sind mithilfe der DDFT bestimmte Gleichgewichtsdichteprofile  $\varrho_{\text{eq}}(x)$  für  $\gamma = 1$  und verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$  dargestellt.

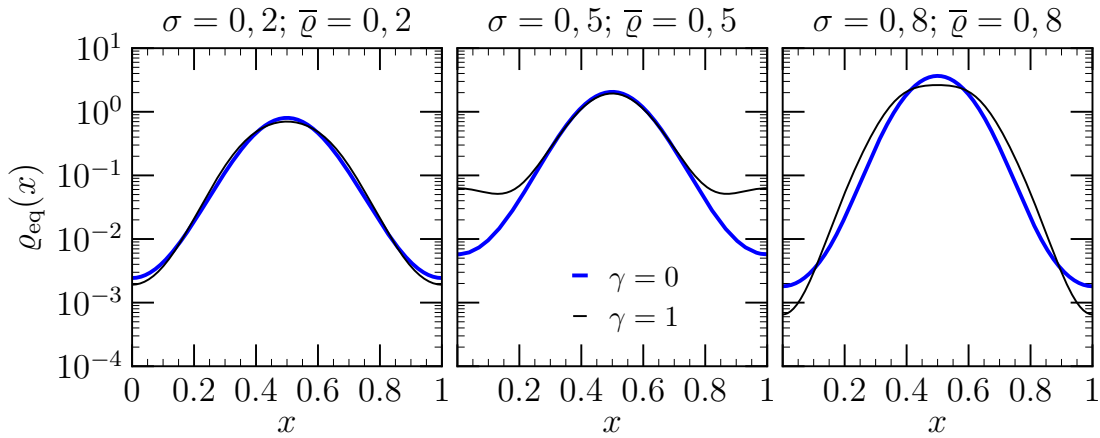


Abbildung 3.5: Gleichgewichtsdichteprofile  $\varrho_{\text{eq}}(x)$  für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$  mit und ohne adhäsiver Kontaktwechselwirkung.

Bei Vergleich der Dichteprofile mit und ohne adhäsiver Kontaktwechselwirkung fällt auf, dass das Profil für  $\sigma = 0,2$  bei der Einführung der Kontaktwechselwirkung mit  $\gamma = 1$  fast unverändert bleibt. Aufgrund der geringen Teilchengröße und der geringen Anzahl von Teilchen im System ist der mittlere Abstand zwischen den Teilchen groß, somit berühren sich die Teilchen selten und die Kontaktwechselwirkung spielt nur eine geringe Rolle.

Für  $\sigma = 0,8$  ist erkennbar, dass das Maximum des Dichteprofiles bei Einführung der Kontaktwechselwirkung verbreitert und abgeflacht wird. Dass in diesem Fall die Kontaktwechselwirkung größere Auswirkungen hat, ist verständlich, da sich die Teilchen häufiger berühren, wenn sich viele große Teilchen im System befinden. Des Weiteren entspricht die Abflachung und Verbreiterung des Maximums den in [Abschnitt 3.2.1](#) formulierten Erwartungen.

Insbesondere weist das Profil für  $\sigma = 0,5$  bemerkenswerte Eigenschaften auf: Es treten schwache lokale Maxima bei  $x = 0$  und  $x = 1$  auf, obwohl an diesen Positionen die Maxima des externen Potentials liegen. Dieses Phänomen lässt sich intuitive verstehen: Ein Teilchen, das an einem anderen Teilchen klebt, welches sich am Potentialminimum aufhält, befindet sich am Potentialmaximum. Dieses Verhalten entspricht außerdem den in [Abschnitt 3.2.1](#) formulierten Erwartungen.

## 3.4 Simulationen

Nachdem die DFT eingesetzt wurde, um die Eigenschaften des BASEPs mit Kontaktwechselwirkung im Gleichgewicht zu untersuchen, sollen im Rahmen dieser Arbeit auch Phänomene im Nichtgleichgewicht quantitativ betrachtet werden. Insbesondere sollen auch die in [Abschnitt 3.2.2](#) formulierten Erwartungen an die Veränderung des Teilchenstroms bei Einführung der Kontaktwechselwirkung überprüft und quantifiziert werden. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die in [Abschnitt 2.3](#) präsentierten Simulationsalgorithmen zu modifizieren, bzw. neue Algorithmen einzuführen, sodass die Kontaktwechselwirkung physikalisch korrekt und quantifizierbar in den neuen Simulationen repräsentiert wird.

Diese Simulationen sollen wie für den BASEP ohne Kontaktwechselwirkung anhand der zuvor bestimmten Gleichgewichtsdichteprofile (siehe [Abschnitt 3.3](#)) verifiziert werden und anschließend in [Abschnitt 3.6](#) im Nichtgleichgewicht Verwendung finden.

### 3.4.1 Ad-hoc Modifikation der BASEP Simulation

Ein naheliegender Ansatz, die adhäsive Wechselwirkung in eine der BASEP Simulationen, die in [Abschnitt 2.3](#) präsentiert wurden, einzufügen, besteht darin, dicht beieinander liegende Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit  $g$  (glue factor) zu einem Cluster zusammenzufassen [\[51\]](#).

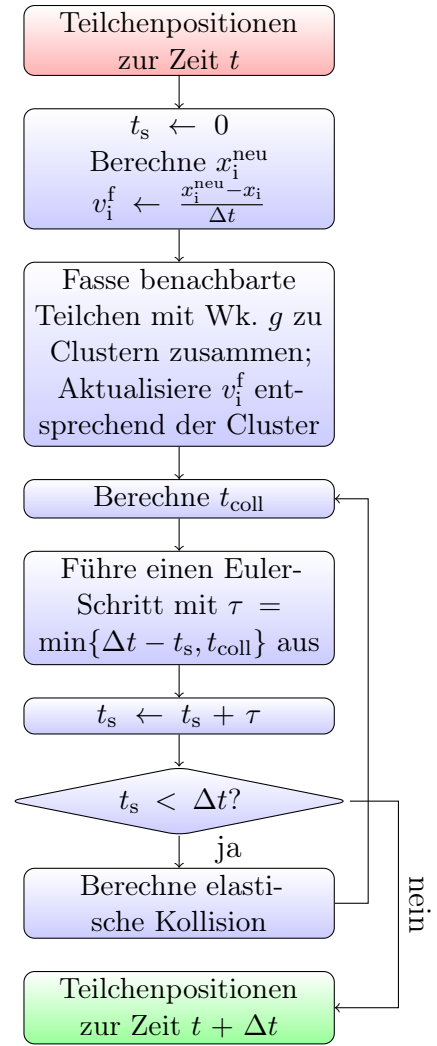
Konkret werden also zu Beginn jedes Zeitschritts jene Teilchen gesucht, die weniger als  $\epsilon$  auseinander liegen, für die also  $x_{i+1} < x_i + \sigma + \epsilon$  gilt. Diese Teilchen werden dann mit der Wahrscheinlichkeit  $g$  miteinander verbunden, sodass Cluster aus zwei oder mehr Teilchen entstehen. Alle Teilchen eines Clusters, der die Teilchen  $k$  bis  $l$  umfasst, bewegen sich im aktuellen Zeitschritt mit der Geschwindigkeit

$$v_k^f = v_{k+1}^f = \dots = v_{l-1}^f = v_l^f = \frac{\mu}{1 + l - k} (f_k + f_{k+1} + \dots + f_{l-1} + f_l), \quad (3.23)$$

wobei  $f_i$  durch [Gleichung \(2.22\)](#) gegeben ist. Wird dieses Vorgehen als Erweiterung des in [Abschnitt 2.3.1](#) beschriebenen Algorithmus implementiert, müssen die unterschiedlichen Massen der Cluster/einzelnen Teilchen bei den elastischen Kollisionen berücksichtigt werden. Nach Ende des aktuellen Zeitschritts, werden alle Informationen über die Cluster verworfen. Anschließend werden neue Cluster gebildet, wobei erneut Teilchen, die weniger als  $\epsilon$  voneinander entfernt liegen, mit der Wahrscheinlichkeit  $g$  verbunden werden. Dieses Vorgehen ist in [Algorithmus 4](#) dargestellt.

**Algorithmus 4** Berechnung eines Zeitschritts  $\Delta t$  bei der Zeitentwicklung des BASEPs unter Verwendung einer modifizierten Version von Stratings und Scalas Algorithmus [51, 59, 60].

- 1: Ziehe neue Zufallszahlen
- 2:  $t_s \leftarrow 0$
- 3: Berechne neue Teilchenpositionen  $x_i^{\text{neu}}$  nach einem Integrationsschritt der **Langevin-Gleichung (2.3)** ohne Hardcore-Wechselwirkung
- 4:  $v_i^f \leftarrow \frac{x_i^{\text{neu}} - x_i}{\Delta t}$
- 5: Fasse Teilchen, die näher als  $\epsilon$  aneinander liegen, mit der Wahrscheinlichkeit  $g$  zu Clustern zusammen
- 6: Aktualisiere  $v_i^f$  entsprechend der Cluster (**Gleichung (3.23)**)
- 7: *top*:
- 8: Berechne die Zeit bis zur nächsten Kollision  $t_{\text{coll}}$
- 9: Führe einen Euler-Schritt mit  $\tau = \min\{\Delta t - t_s, t_{\text{coll}}\}$  aus
- 10:  $t_s \leftarrow t_s + \tau$
- 11: **if**  $t_s < \Delta t$  **then**
- 12:     Berechne elastische Kollision
- 13:     **goto top**.
- 14: **end if**



In **Abbildung 3.6** ist für  $g = 0,9535$ ;  $\gamma = 1$  und verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  sowie Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  jeweils das Gleichgewichtsdichteprofil  $\rho_{\text{eq}}(x)$  dargestellt.

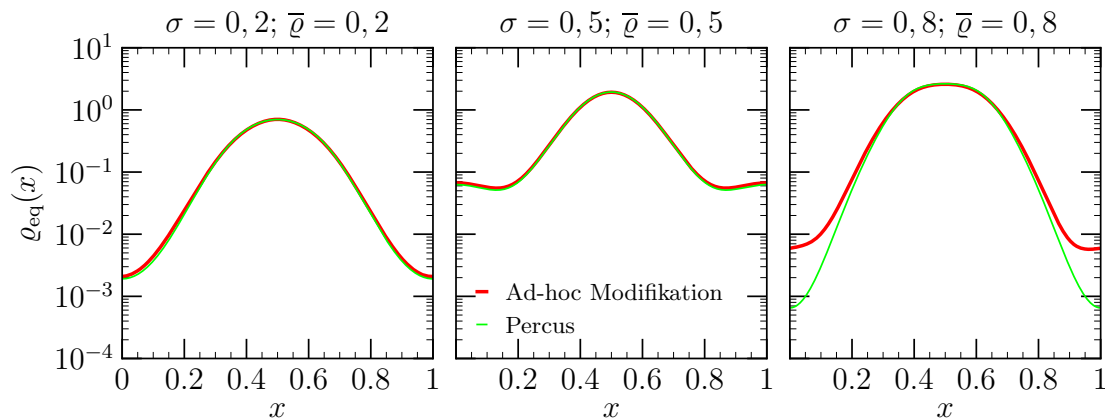


Abbildung 3.6: Mithilfe der Abwandlung von Stratings/Scalas Algorithmus ( $g = 0,9535$ ) und DFT ( $\gamma = 1$ ) generierte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  im Vergleich für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ .

Dabei ist für  $\sigma = 0,2$  und  $\bar{\rho} = 0,2$  sowie  $\sigma = 0,5$  und  $\bar{\rho} = 0,5$  jeweils eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und analytischen Resultaten

erkennbar. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass  $g$  explizit so gewählt wurde, dass eine möglichst gute Übereinstimmung auftritt. Dennoch ist hiermit gezeigt, dass es durch korrekte Wahl von  $g$  möglich ist, mithilfe dieses Ansatzes die korrekte Dynamik zu erhalten. Für  $\sigma = 0,8$  und  $\bar{\rho} = 0,8$  treten jedoch bei den Minima erhebliche Abweichungen auf. Diese liegen vermutlich darin begründet, dass sich bei steigender Systemabdeckung  $\bar{\rho}\sigma$  der mittlere Teilchenabstand  $\frac{L}{N} - \sigma$  der Größenordnung von  $\epsilon$  annähert. Somit kommt es dann vermehrt zu Wechselwirkungen, die nur durch den Übergang von einer Kontaktwechselwirkung zu einer Wechselwirkung mit Reichweite  $\epsilon$  verursacht werden. Dadurch können dann Abweichungen von analytischen Ergebnissen hervorgerufen werden.

Der Nachteil dieses Algorithmus besteht darin, dass  $g(\gamma)$  nicht als analytische Funktion gegeben ist und numerisch zu jedem  $\gamma$  das passende  $g$  gefunden werden muss. Dies schränkt auch die Vergleichbarkeit mit den DFT Resultaten und somit die Verifizierbarkeit des Algorithmus ein.

### 3.4.2 Aristotelische Bewegung mit Separationskraft $f_{\text{sep}}$

Eine naheliegende Idee besteht darin, den Aristotelischen Algorithmus (siehe [Abschnitt 2.3.2](#)) durch Einführen einer Separationskraft  $f_{\text{sep}}$ , die notwendig ist, um Bindungen zwischen Teilchen zu trennen, zu erweitern. D. h. es werden negative Wechselwirkungskräfte  $F_{s,s+1}$  zugelassen, sofern diese  $-f_{\text{sep}}$  nicht unterschreiten. Dementsprechend lässt sich [Gleichung \(2.27\)](#) wie folgt erweitern:

$$-f_{\text{sep}} \leq F_{s,s+1} = \sum_{j=1}^s f_j - s\bar{f} = \frac{m-s}{m} \sum_{j=1}^s f_j - \frac{s}{m} \sum_{j=s+1}^m f_j, \quad s = 1, \dots, m-1. \quad (3.24)$$

Diese Ungleichung lässt sich dann zu

$$\frac{m}{(m-i)i} f_{\text{sep}} \geq \frac{1}{m-i} \sum_{j=i+1}^m f_j - \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i f_j, \quad i = 1, \dots, m-1 \quad (3.25)$$

umformen, diese ersetzt dann [Ungleichung \(2.28\)](#).

Wären die Untercluster  $k$  und  $k+1$  fest miteinander verbunden, würde sich der resultierende Cluster mit der Geschwindigkeit

$$\mu \frac{m_k \bar{f}_k + m_{k+1} \bar{f}_{k+1}}{m_k + m_{k+1}} \quad (3.26)$$

bewegen. Ohne diese Verbindung würde sich der Untercluster  $k$  mit der Geschwindigkeit  $\mu \bar{f}_k$  bewegen. Durch die Verbindung würde sich der Untercluster  $k$  also um

$$\mu \frac{m_k \bar{f}_k + m_{k+1} \bar{f}_{k+1}}{m_k + m_{k+1}} - \mu \bar{f}_k \quad (3.27)$$

schneller bewegen, daher müsste diese Verbindung einer Kraft

$$\left( \frac{m_k \bar{f}_k + m_{k+1} \bar{f}_{k+1}}{m_k + m_{k+1}} - \bar{f}_k \right) m_k \quad (3.28)$$

standhalten.

Somit ergeben sich die folgenden Bedingungen dafür, dass ein  $n$ -Cluster entsprechend der Zerfallskonfigurationen  $\{m_1 \dots m_s\}$  zerfällt:

$$\left( \frac{m_k \bar{f}_k + m_{k+1} \bar{f}_{k+1}}{m_k + m_{k+1}} - \bar{f}_k \right) m_k > f_{\text{sep}}, \quad k = 1, \dots, s-1 \quad (3.29)$$

$$\frac{m_k}{(m_k - i)i} f_{\text{sep}} \geq \frac{1}{m_k - i} \sum_{j=i+1}^{m_k} f_{k,j} - \frac{1}{i} \sum_{j=1}^i f_{k,j}, \quad i = 1, \dots, m_k - 1, \quad k = 1, \dots, s. \quad (3.30)$$

Bei der Implementation wird mit diesen Bedingungen analog zu denen in [Abschnitt 2.3.2](#) verfahren. Wird dabei  $f_{\text{sep}}$  als Konstante festgelegt, fällt auf, dass die Resultate von der Länge der gewählten Zeitschritte  $\Delta t$  abhängen. Es lässt sich dabei praktisch keine Größenordnung von  $\Delta t$  finden, bei der diese Abhängigkeit verschwindet.

Werden die [Bedingungen \(3.29\) und \(3.30\)](#) vor diesem Hintergrund erneut betrachtet, fällt auf, dass die Kräfte  $f_{k,j}$  Anteile haben, die mit  $\frac{1}{\sqrt{\Delta t}}$  skalieren (siehe [Gleichung \(2.22\)](#)). Somit sind diese Bedingungen abhängig von der Wahl von  $\Delta t$ . Ein Ansatz zur Umgehung dieses Problems bestünde darin,  $f_{\text{sep}}$  ebenfalls entsprechend zu skalieren:

$$f_{\text{sep}} = \frac{f_{\text{sep}}^c}{\sqrt{\Delta t}}, \quad (3.31)$$

wobei hier die Stärke der Wechselwirkung durch eine neue Konstante  $f_{\text{sep}}^c$  festgelegt wird. In gewissem Rahmen bietet dieser Ansatz auch ein intuitives Verständnis: Wenn sich zwei Teilchen berühren und sich dann in einem Zeitschritt um  $\Delta r$  voneinander entfernen, wird eine Bindungsenergie

$$\Delta E = f_{\text{sep}} \Delta r \quad (3.32)$$

überwunden. Wird die Bewegung auf die stochastischen Kräfte reduziert, so ist  $\Delta r$  von der Ordnung  $\mathcal{O}(\sqrt{\Delta t})$ . Somit hätte  $\Delta E$  dann die Ordnung  $\mathcal{O}(1)$  in  $\Delta t$  und wäre unabhängig von der Wahl von  $\Delta t$ . Diese Betrachtung würde also zu einer konstanten Bindungsenergie  $\Delta E$  führen, die innerhalb eines Zeitschritts übertroffen werden muss, um zwei sich berührende Teilchen zu trennen.

Es gibt jedoch eine Vielzahl von Problemen bei dieser Betrachtungsweise: so gilt diese Betrachtung der Ordnungen in  $\Delta t$  nur für den stochastischen Teil der Bewegungsgleichungen und nicht für den deterministischen Teil. Des Weiteren ist bei dieser Umsetzung auch keine direkte quantitative Vergleichbarkeit mit dem Modell von Baxter gegeben, da es an einer Rechenvorschrift zur Bestimmung von  $\gamma$  aus den hier verwendeten Parametern mangelt. Somit besteht hier lediglich die Möglichkeit den zu bestimmten Simulationsergebnissen gehörigen Wert für  $\gamma$  durch einen Fit zu bestimmen.

Wird diese Simulation umgesetzt, lassen sich bei den Dichteprofilen zwar qualitative Merkmale (z. B. Anzahl und Position von Maxima) aus den DDFT Ergebnissen wiedererkennen. Eine quantitative Übereinstimmung ist jedoch weder praktisch umsetzbar noch zu erwarten. Gegebenenfalls wäre es möglich in den [Bedingungen \(3.29\)](#)

und (3.30) den stochastische und deterministischen Teil mit den verschiedenen Ordnungen in  $\Delta t$  separat zu betrachten. Jedoch würden sich so zunehmend komplexere Algorithmen mit begrenzter physikalischer Begründung ergeben, die zusätzlich auch nicht direkt (d. h. für eine vorher festgelegtes  $\gamma$ ) mit dem Modell von Baxter verglichen werden können. Eine geschicktere algorithmische Umsetzung von Baxters Modell in dynamischen Simulationen wird in [Abschnitt 3.4.4](#) erläutert.

### 3.4.3 Simulation im Gleichgewicht

Miller und Frenkel haben bereits früher einen Algorithmus zur Simulation von adhäsiven harten Kugeln im Gleichgewicht vorgeschlagen [50, 70]. Dieser Ansatz ist jedoch ausschließlich für Systeme im Gleichgewicht geeignet, daher muss  $f_{\text{trieb}} = 0$  gelten und es lassen sich keine Strom-Dichte-Relationen bestimmen. Außerdem ist in der ursprünglichen Form des Algorithmus kein externes Potential vorgesehen. Jedoch lässt sich durch eine kleine Modifikation des Algorithmus ein solches Potential berücksichtigen.

#### Algorithmus von Miller und Frenkel

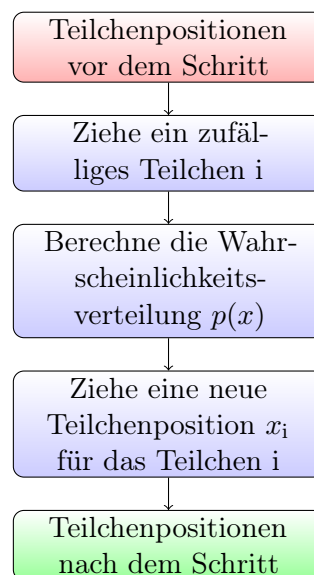
Aufgrund der  $\delta$ -Singularität im Wechselwirkungspotential sind die üblichen Monte-Carlo-Algorithmen, die auf zufälligen Teilchenbewegungen, die entweder akzeptiert oder verworfen werden, basieren, nicht anwendbar. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem solchen Algorithmus zwei Teilchen in Kontakt kommen ist praktisch null und Teilchen, die bereits in Kontakt sind, würden nie getrennt werden. Daher werden das Trennen und Entstehen von Bindungen im vorgeschlagenen Algorithmus explizit berücksichtigt [50, 70].

---

**Algorithmus 5** Ein Schritt der Simulation zur Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung von adhäsiven harten Kugeln [50, 70].

---

- 1: Ziehe ein zufälliges Teilchen  $i$
  - 2: Berechne die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x)$
  - 3: Ziehe eine neue Teilchenposition  $x_i$  für das Teilchen  $i$  aus der Verteilung  $p(x)$
- 



Zunächst wird zufällig ein Teilchen ausgewählt, dieses wird im Folgenden als Testteilchen bezeichnet. Dann wird über den Raum integriert, in welchem sich das Testteilchen aufhalten kann, ohne die Hardcore-Bedingung bezüglich der anderen Teilchen zu verletzen. Dies ist dann das Gewicht dafür, dass das Teilchen eine neue Position ohne Kontakt zu einem anderen Teilchen erhält. Anschließend werden die neuen Zustände, bei denen das Testteilchen ein anderes Teilchen berühren würde, explizit betrachtet und erhalten jeweils das Gewicht  $\gamma$ . Dieses  $\gamma$  ergibt sich, wenn

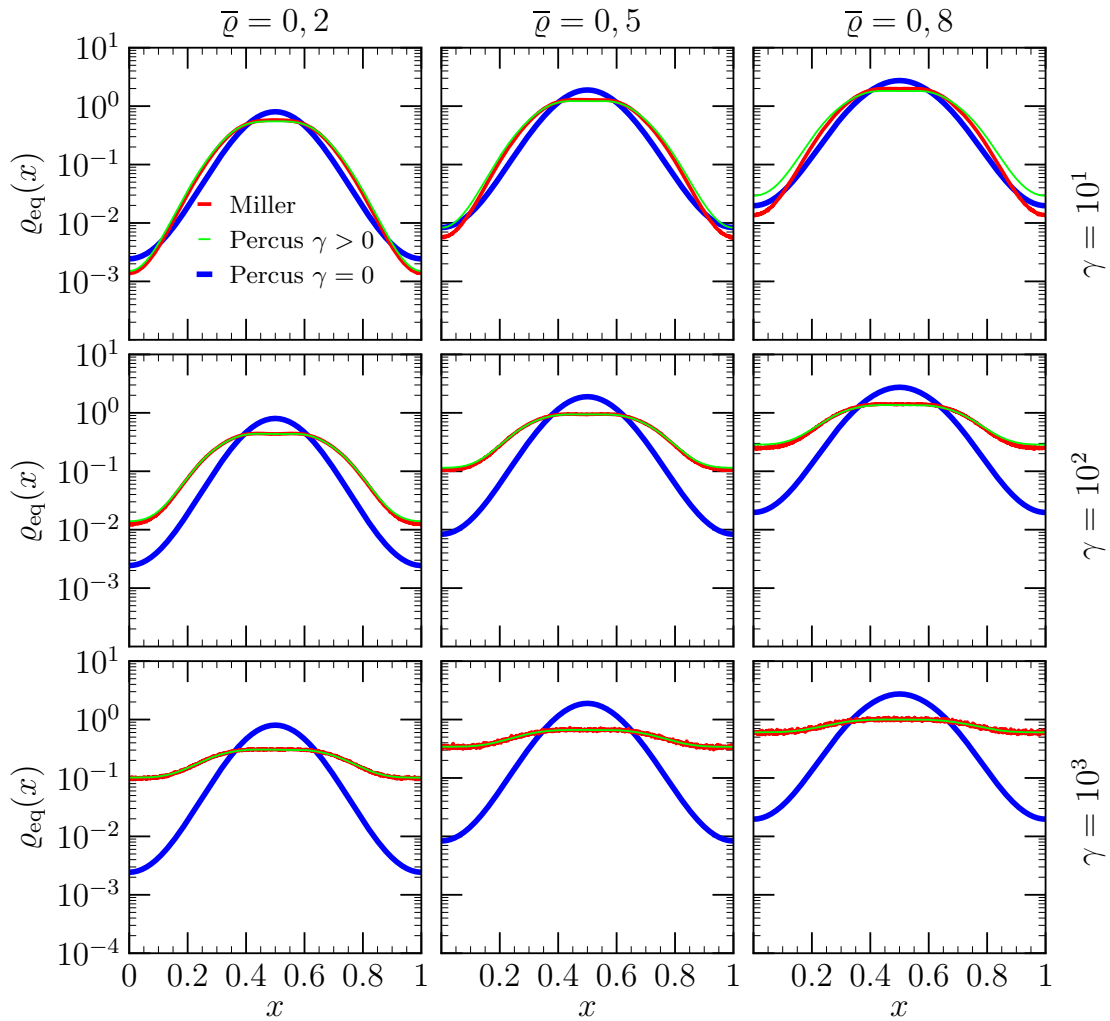


Abbildung 3.7: Vergleich von mittels DFT und Millers Algorithmus bestimmten Gleichgewichtsdichteprofilen  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für Teilchen der Größe  $\sigma = 0,2$  und verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  für ein System der Länge  $L = 10^3$ .

über einen infinitesimalen Bereich um den Kontaktfall  $d = \sigma$  herum über den [Boltzmannfaktor](#) (3.3) integriert wird. Anschließend werden alle berechneten Gewichte normiert, sodass sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(x)$  ergibt, die teilweise aus kontinuierlichen Zuständen (kein Kontakt) und diskreten Zuständen (mit Kontakt) besteht. Aus dieser Verteilung wird dann eine neue Position für das Testteilchen gezogen. Eine detailliertere Beschreibung, welche auch in drei Dimensionen anwendbar ist, ist in der Literatur zu finden [\[50, 70\]](#). Der Ablauf dieses Algorithmus wird in [Algorithmus 5](#) grob skizziert.

### Einführen des periodischen Potentials

Im ursprünglichen Algorithmus von Miller und Frenkel wird kein externes Potential berücksichtigt, durch eine Modifikation der Wahrscheinlichkeitsdichte (inkl. der Zustände mit Teilchenkontakt) lässt sich dieses nachträglich einführen:

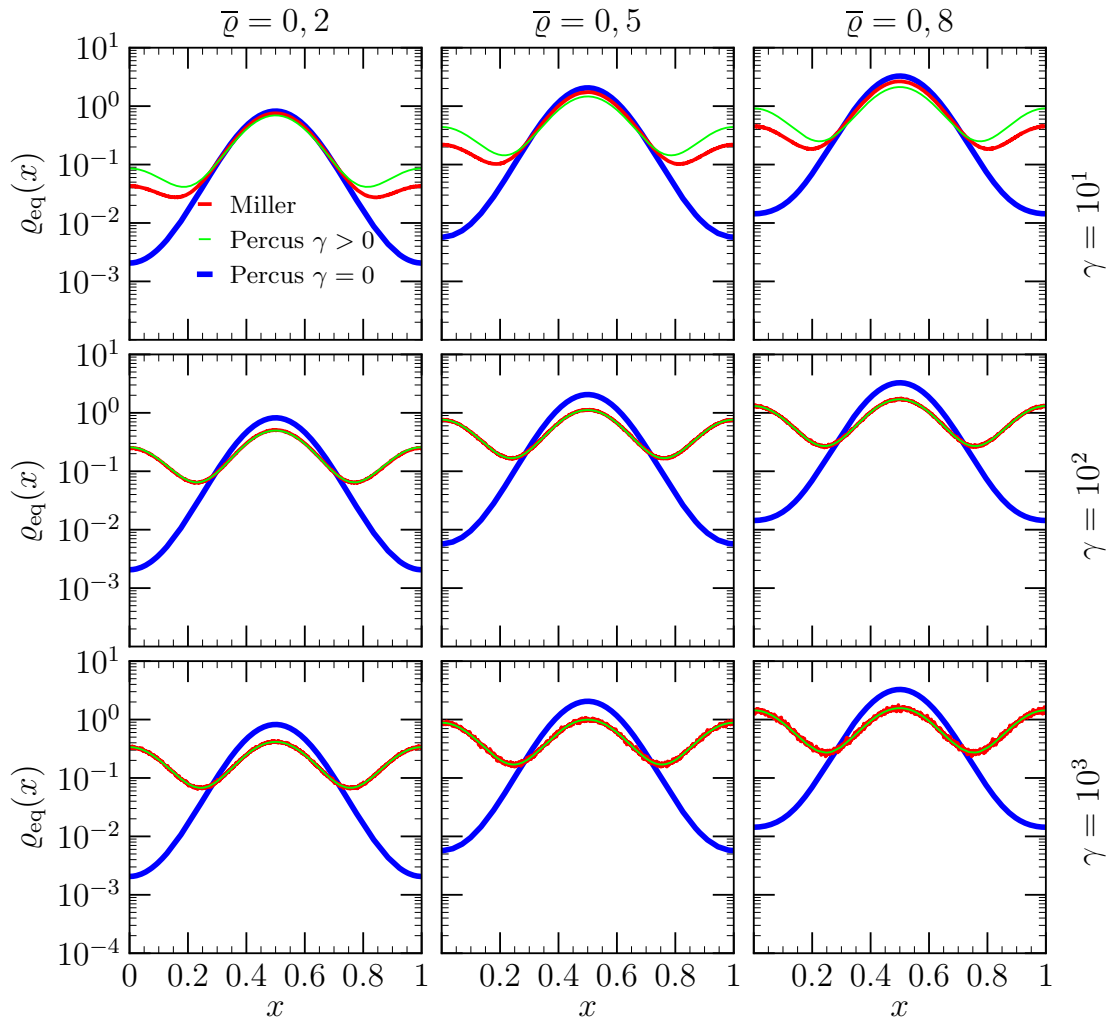


Abbildung 3.8: Vergleich von mittels DFT und Millers Algorithmus bestimmten Gleichgewichtsdichteprofilen  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für Teilchen der Größe  $\sigma = 0,5$  und verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  für ein System der Länge  $L = 10^3$ .

$$p_{\text{modifiziert}}(x) = \frac{p(x) \exp(-\beta U(x))}{\int_0^L p(x') \exp(-\beta U(x')) dx'}. \quad (3.33)$$

Bei der Ziehung neuer Teilchenpositionen können verschiedene Methoden eingesetzt werden, zwei solche Umsetzung werden in [Anhang B](#) dargelegt.

Mithilfe dieses Algorithmus bestimmte Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_{\text{eq}}(x)$  werden in den [Abbildungen \(3.7\) bis \(3.9\)](#) für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$ , Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  und Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  dargestellt und mit den mittels DFT bestimmten Profilen verglichen.

Es sind deutlich die Auswirkungen der Kontaktwechselwirkung auf die Gleichgewichtsdichteprofile zu erkennen: Für Teilchen der Größen  $\sigma = 0,2$  und  $\sigma = 0,8$  verbreitert sich das Maximum bei steigender Wechselwirkungsstärke  $\gamma$  zunächst, bis sich das Profil bei großen Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  und sehr starken Kontaktwechselwirkungen einer Konstanten  $\rho_{\text{eq}}(x) = \bar{\rho}$  annähert. Dieses Verhalten entspricht den in [Abschnitt 3.2.1](#) formulierten Erwartungen.

Bei der Teilchengröße  $\sigma = 0,5$  ist ein anderes Verhalten zu beobachten: Bei steigender

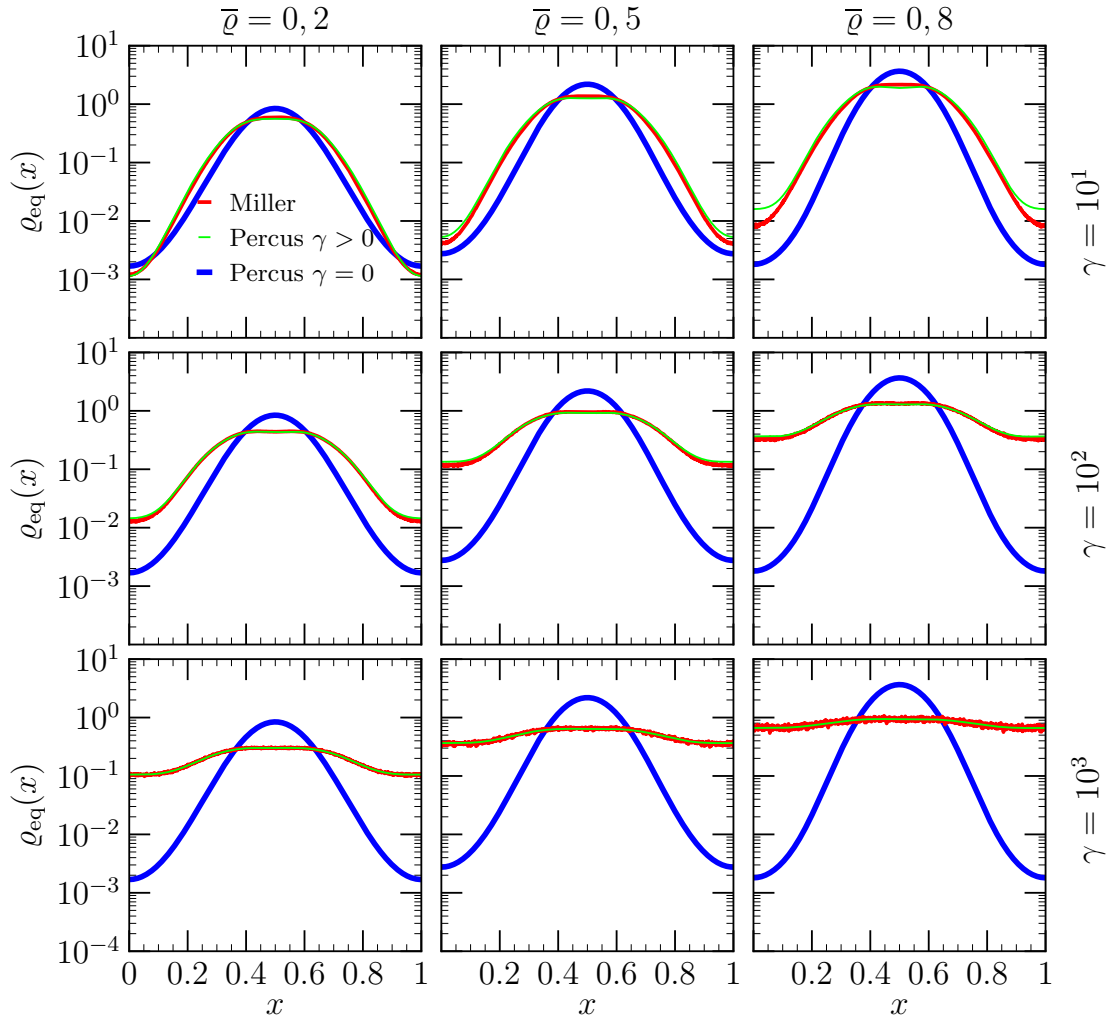


Abbildung 3.9: Vergleich von mittels DFT und Millers Algorithmus bestimmten Gleichgewichtsdichteprofilen  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für Teilchen der Größe  $\sigma = 0,8$  und verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  und Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  für ein System der Länge  $L = 10^3$ .

Wechselwirkungsstärke  $\gamma$  tritt zunächst ein weiteres Maximum bei  $x = 0$  auf und erreicht schließlich dieselbe Höhe wie das zentrale Maximum bei  $x = 0,5$ . Somit weist das Dichteprofile für sehr starke Kontaktwechselwirkungen schließlich eine Periodizität mit einer Länge von  $0,5$  auf. Dieses Verhalten entspricht dem für große Cluster zu erwartenden Verhalten (vgl. [Abschnitt 3.2.1](#)).

Der Vorteil dieses Algorithmus besteht darin, dass dieser insbesondere bei sehr großen Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  sehr gute Resultate liefert. Die Rechenzeit pro Simulationsschritt sinkt sogar deutlich bei der Steigerung von  $\gamma$ , da die Ziehung von neuen Teilchenpositionen aus dem kontinuierlichen Teil der Verteilung länger dauert als die Ziehung aus dem diskreten Teil. Jedoch treten bei niedrigen und mittleren Wechselwirkungsstärken Abweichungen beim Vergleich mit analytischen Resultaten auf. Außerdem ist der hier beschriebenen Simulationsalgorithmus nur im Gleichgewicht einsetzbar. Dennoch könnte die Zuweisung eines physikalischen Zeitschritts zu jedem Simulationsschritt analog zu [\[51\]](#) in Betracht gezogen werden.

### 3.4.4 Simulationen unter Verwendung einer bestimmten Darstellung der $\delta$ -Funktion

Im Folgenden wird eine Simulationsmethode entwickelt, die sowohl quantitative Vergleiche mit Baxters Modell zulässt als auch im Nichtgleichgewicht eingesetzt werden kann. Da im [Wechselwirkungspotential \(3.2\)](#) ein  $\delta$ -Peak auftritt, ist eine direkte Implementation dieses Potentials unter Verwendung der üblichen Methoden (z. B. Euler-Verfahren) nicht umsetzbar. Für die Implementation ist es naheliegend, eine konkrete Darstellung der  $\delta$ -Funktion zu verwenden und dabei eine endliche Ausdehnung beizubehalten. [Abbildung 3.1](#) und [Gleichung \(3.1\)](#) basieren bereits auf einer Kasten-Darstellung, die sich für endliche Ausdehnungen  $\epsilon$  betrachten lässt. Aufgrund der Sprünge bei  $d = \sigma$  und  $d = \sigma + \epsilon$ , die zu  $\delta$ -Peaks in der Kraft führen, ist diese Darstellung nicht für Simulationen geeignet.

Es ist also eine stetige, kontinuierlich differenzierbare Darstellung der  $\delta$ -Funktion gesucht, die bei endlicher Ausdehnung zu möglichst niedrigen Extremwerten der Kraft  $\max_d\{|f_{\text{ww}}(d)|\}$  führt. Zunächst wird eine lineare Darstellung betrachtet, im Anschluss daran wird eine Potenz-Darstellung beschrieben.

#### Lineare Darstellung

Die  $\delta$ -Funktion wird durch folgende lineare Gleichung dargestellt:

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{A}{\epsilon} (\epsilon - x) [\Theta(x) - \Theta(x - \epsilon)]. \quad (3.34)$$

Die Konstante  $A$  wird nun passend gewählt, sodass die  $\delta$ -Funktion entsprechend ihrer Definition normiert ist:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A}{\epsilon} (\epsilon - x) [\Theta(x) - \Theta(x - \epsilon)] dx \quad (3.35)$$

$$= \int_0^{\epsilon} \frac{A}{\epsilon} (\epsilon - x) dx \quad (3.36)$$

$$= \left[ \frac{A}{\epsilon} \left( \epsilon x - \frac{x^2}{2} \right) \right]_0^{\epsilon} \quad (3.37)$$

$$= \frac{A}{\epsilon} \left( \epsilon^2 - \frac{\epsilon^2}{2} \right) \quad (3.38)$$

$$= \frac{A\epsilon}{2} \quad (3.39)$$

$$\Rightarrow A = \frac{2}{\epsilon}. \quad (3.40)$$

Durch Einsetzen von  $A$  in [Gleichung \(3.34\)](#) ergibt sich die normierte  $\delta$ -Funktion:

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{2}{\epsilon^2} (\epsilon - x) [\Theta(x) - \Theta(x - \epsilon)]. \quad (3.41)$$

Von nun an gilt implizit  $\epsilon \rightarrow 0$ , ohne, dass dies explizit erwähnt wird. Wird diese Darstellung in [Gleichung \(3.2\)](#) eingesetzt, ergibt sich:

$$\Phi(d) = \begin{cases} \infty, & \text{für } d < \sigma \\ -\frac{1}{\beta} \ln(1 + \gamma \frac{2}{\epsilon^2}(\epsilon - d + \sigma)), & \text{für } \sigma \leq d < \sigma + \epsilon \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.42)$$

Daraus lässt sich für  $\sigma \leq d < \sigma + \epsilon$  die Wechselwirkungskraft berechnen:

$$f_{\text{ww}}(d) = - \frac{d\Phi(d)}{dd} \quad (3.43)$$

$$= - \frac{d}{dd} \frac{-1}{\beta} \ln\left(1 + \frac{2\gamma}{\epsilon^2}(\epsilon - d + \sigma)\right) \quad (3.44)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 + \frac{2\gamma}{\epsilon^2}(\epsilon - d + \sigma)} \frac{-2\gamma}{\epsilon^2} \quad (3.45)$$

$$= - \frac{2\gamma}{\beta} \frac{1}{\epsilon^2 + 2\gamma(\epsilon + \sigma - d)} \quad (3.46)$$

$$= - \frac{1}{\beta} \frac{1}{\gamma^{-1} \frac{\epsilon^2}{2} + (\epsilon + \sigma - d)}. \quad (3.47)$$

Da  $\Phi(d) = \text{const.}$  für  $d \geq \sigma + \epsilon$  gilt, lässt sich die Wechselwirkungskraft wie folgt angeben:

$$f_{\text{ww}}(d) = \begin{cases} -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\gamma^{-1} \frac{\epsilon^2}{2} + (\epsilon + \sigma - d)}, & \text{für } \sigma \leq d < \sigma + \epsilon \\ 0, & \text{für } d \geq \sigma + \epsilon \end{cases}. \quad (3.48)$$

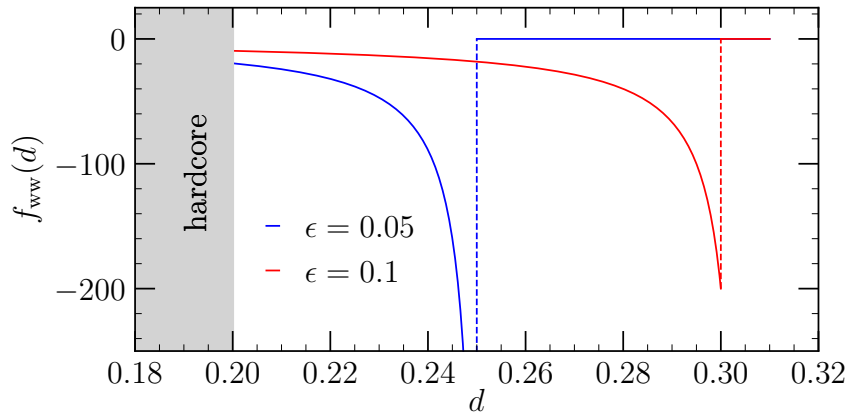


Abbildung 3.10: Wechselwirkungskraft  $f_{\text{ww}}(d)$  basierend auf einer linearen Darstellung der  $\delta$ -Funktion für  $\gamma = 1$ ;  $\sigma = 0, 2$ ;  $\epsilon = 0, 1$  sowie  $\epsilon = 0, 05$ . Bei  $d = \sigma + \epsilon$  treten Sprünge auf, daher ist die hier verwendete Darstellung keine gute Wahl bei der Implementation von Simulationen.

In [Abbildung 3.10](#) sind Beispiele für die Wechselwirkungskraft  $f_{\text{ww}}(d)$  mit  $\epsilon = 0, 1$  sowie  $\epsilon = 0, 05$  dargestellt. Bereits für relativ große  $\epsilon$  treten erhebliche Probleme um  $d = \sigma + \epsilon$  herum auf, da die Kraft an dieser Stelle  $-\frac{2\gamma}{\beta\epsilon^2}$  beträgt. Des Weiteren verursachen der Peak und der Sprung bei  $d = \sigma + \epsilon$  grundsätzliche Probleme bei der Implementation einer Simulation: Bei großen, sich schlagartig ändernden Kräften müssten winzige Zeitschritte gewählt werden, um die numerischen Fehler gering zu halten. Diese Probleme ließen sich dadurch beheben, eine Darstellung zu wählen, deren Ableitung bei  $d = \sigma + \epsilon$  verschwindet.

### Potenz-Darstellung

Im Folgenden wird die  $\delta$ -Funktion durch eine Potenz mit dem Exponenten  $p$  dargestellt:

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} A(\epsilon - x)^p [\Theta(x) - \Theta(x - \epsilon)]. \quad (3.49)$$

Im Gegensatz zu der linearen Darstellung wird die Ableitung dieser Darstellung für  $p > 1$  bei  $x = \epsilon$  null, was einen Sprung in der Wechselwirkungskraft verhindert und somit für die Implementation von Simulationen von Vorteil ist.

Wie zuvor wird zunächst  $A$  entsprechend der Normierung bestimmt:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} A(\epsilon - x)^p [\Theta(x) - \Theta(x - \epsilon)] dx \quad (3.50)$$

$$= \int_0^{\epsilon} A(\epsilon - x)^p dx \quad (3.51)$$

$$= \frac{-A}{p+1} [(\epsilon - x)^{p+1}]_0^{\epsilon} \quad (3.52)$$

$$= \frac{-A}{p+1} ((\epsilon - \epsilon)^{p+1} - (\epsilon - 0)^{p+1}) \quad (3.53)$$

$$= \frac{A}{p+1} \epsilon^{p+1} \quad (3.54)$$

$$\Rightarrow A = \frac{p+1}{\epsilon^{p+1}}. \quad (3.55)$$

Durch Einsetzen von  $A$  in [Gleichung \(3.49\)](#) ergibt sich die normierte  $\delta$ -Funktion [\[52\]](#):

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{p+1}{\epsilon^{p+1}} (\epsilon - x)^p [\Theta(x) - \Theta(x - \epsilon)]. \quad (3.56)$$

Diese Darstellung der  $\delta$ -Funktion wird in [Gleichung \(3.2\)](#) eingesetzt:

$$\Phi(d) = \begin{cases} \infty, & \text{für } d < \sigma \\ -\frac{1}{\beta} \ln \left( 1 + \gamma \frac{p+1}{\epsilon^{p+1}} (\epsilon + \sigma - d)^p \right), & \text{für } \sigma \leq d < \sigma + \epsilon \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.57)$$

Für  $\sigma \leq d < \sigma + \epsilon$  kann nun die Wechselwirkungskraft berechnet werden:

$$f_p(d) = - \frac{d\Phi(d)}{dd} \quad (3.58)$$

$$= - \frac{d}{dd} \frac{-1}{\beta} \ln \left( 1 + \gamma \frac{p+1}{\epsilon^{p+1}} (\epsilon + \sigma - d)^p \right) \quad (3.59)$$

$$= - \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 + \gamma \frac{p+1}{\epsilon^{p+1}} (\epsilon + \sigma - d)^p} \gamma p \frac{p+1}{\epsilon^{p+1}} (\epsilon + \sigma - d)^{p-1} \quad (3.60)$$

$$= - \frac{p}{\beta} \frac{(\epsilon + \sigma - d)^{p-1}}{\gamma^{-1} \frac{\epsilon^{p+1}}{p+1} + (\epsilon + \sigma - d)^p}. \quad (3.61)$$

Da  $\Phi(d) = \text{const.}$  für  $d \geq \sigma + \epsilon$  gilt, lässt sich die Wechselwirkungskraft wie folgt ausdrücken [\[52\]](#):

$$f_p(d) = \begin{cases} -\frac{p}{\beta} \frac{(\epsilon + \sigma - d)^{p-1}}{\gamma^{-1} \frac{\epsilon^{p+1}}{p+1} + (\epsilon + \sigma - d)^p}, & \text{für } \sigma \leq d < \sigma + \epsilon \\ 0, & \text{für } d \geq \sigma + \epsilon \end{cases}. \quad (3.62)$$

Für  $p = 1$  ergibt sich das vorherige Ergebnis für die lineare Darstellung (siehe Gleichung (3.48)). Der große Vorteil,  $p > 1$  zu wählen, besteht darin, dass die Ableitung der  $\delta$ -Funktion und somit die Ableitung des Potential bei  $d = \sigma + \epsilon$  verschwindet. Dies stellt im Gegensatz zu  $p = 1$  sicher, dass die Kraft an dieser Stelle stetig ist.

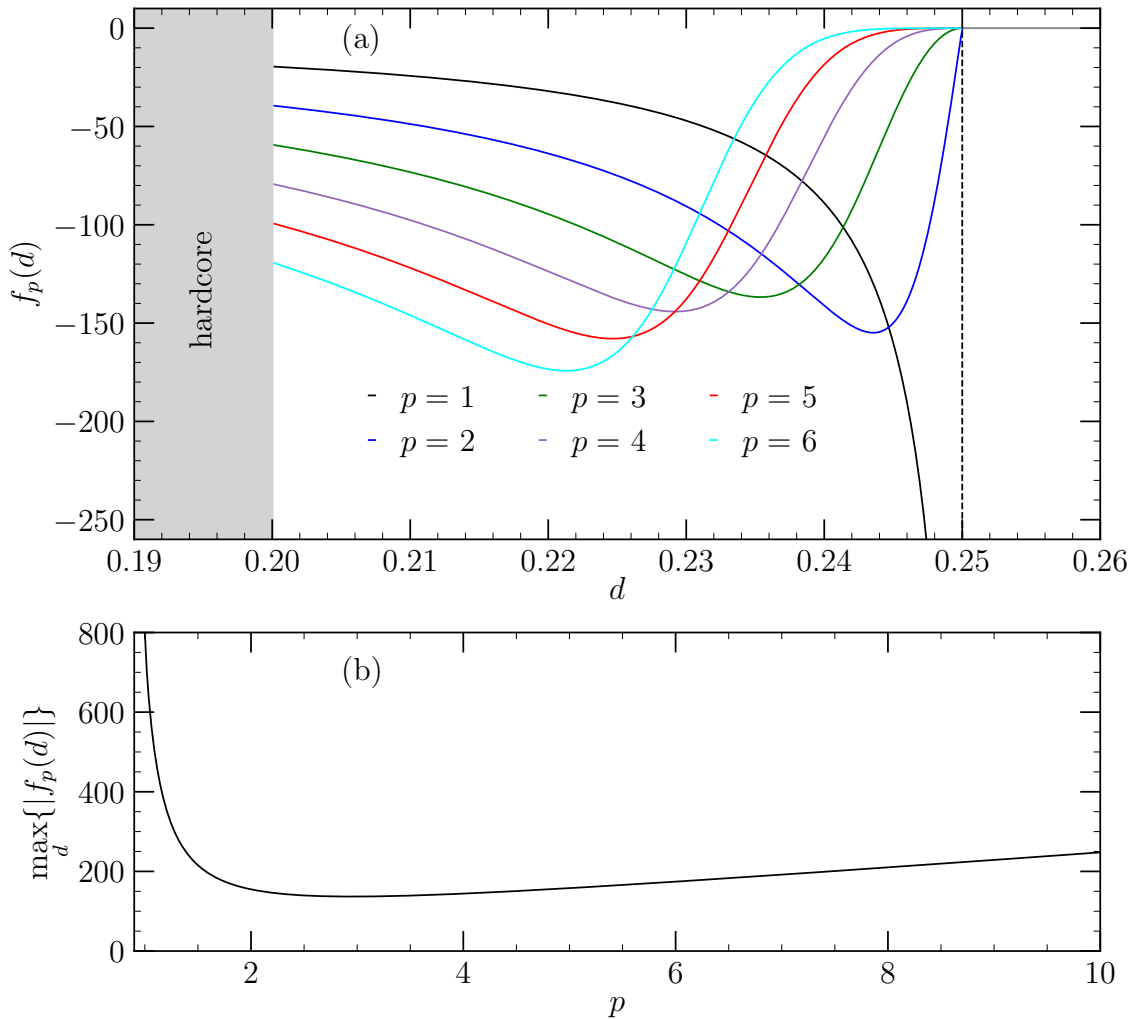


Abbildung 3.11: (a) Wechselwirkungskraft  $f_p(d)$  basierend auf einer Potenz-Darstellung der  $\delta$ -Funktion für  $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ;  $\epsilon = 0,05$ ;  $\gamma = 1$  und  $\sigma = 0,2$ . Bei  $d = \sigma + \epsilon$  ist für  $p = 1$  ein Sprung zu erkennen, für  $p = 2$  ist die Ableitung an dieser Stelle unstetig. (b) Extremum von  $f_p(d)$  als Funktion von  $p$ , das Minimum bei  $p_{\text{opt}} \cong 2,95$  stellt die optimale Wahl von  $p$  für die gegebenen Parameter  $\gamma = 1$  und  $\epsilon = 0.05$  dar.

In [Abbildung 3.11](#) ist  $f_p(d)$  für verschiedene  $p$  dargestellt. Für  $p = 1$  tritt der aus der lineare Darstellung bekannte Sprung bei  $d = \sigma + \epsilon$  auf. Außerdem nimmt  $f_p(d)$  Extremwerte für  $d$  nahe  $\sigma + \epsilon$  an. Der extremste Wert von  $|f_p(d)|$  ist am niedrigsten für  $p_{\text{opt}} \cong 2,95$ . Allerdings ist  $p_{\text{opt}}$  schwach von  $\epsilon$  und  $\gamma$  abhängig. Solange

jedoch  $\max_d\{|f_p(d)|\}$  hinreichend klein ist (vgl. [Bedingung \(3.64\)](#)), können auch von  $p_{\text{opt}}$  abweichende  $p$  problemlos verwendet werden. Für  $p = 0$  ergibt sich die Darstellung, welche Baxter ursprünglich zur Herleitung seines Modells [\[17\]](#) verwendet hat (siehe [Abschnitt 3.1](#)). Aufgrund der Sprünge im Wechselwirkungspotential ist diese Darstellung allerdings nicht für die Umsetzung dynamischer Simulationen geeignet. Bei der Implementation von Simulationen wird  $p = 3$  verwendet. Die Kraft, die auf das  $i$ -te Teilchen wirkt, ergibt sich analog zu [Gleichung \(2.22\)](#) wie folgt [\[52\]](#):

$$f_i = - \left. \frac{dU(x)}{dx} \right|_{x=x_i} + \sqrt{\frac{2D}{\mu^2 \Delta t}} \mathcal{N}_i + f_{\text{trieb}} + f_p(x_i - x_{i-1}) - f_p(x_{i+1} - x_i). \quad (3.63)$$

Die Implementation erfolgt dann analog zu den in [Abschnitt 2.3](#) beschriebenen Algorithmen für harte Stäbe ohne adhäsive Wechselwirkung, eine C++ Implementation ist online [\[64\]](#) verfügbar.

### Theoretische Grenzen dieses Ansatzes

$\epsilon$  muss klein gegenüber den verbleibenden Längenskalen des Systems (insbesondere  $\sigma$ ) gewählt werden. Jedoch muss  $\epsilon$  auch groß genug sein, sodass

$$\mu \Delta t \max_d\{|f_p(d)|\} \ll \epsilon \ll \frac{L}{N} - \sigma \quad (3.64)$$

erfüllt ist [\[52\]](#). Sogar für relativ große  $\epsilon$  wie z. B.  $\epsilon = 0,1$  oder  $\epsilon = 0,05$  ergeben sich bereits gute Resultate. Daher wird im Folgenden  $\epsilon = 0,05$  verwendet.

Für hohe Abdeckungen des Systems  $\bar{\rho}\sigma$  (d. h.  $\sigma \rightarrow 1$  und gleichzeitig  $\bar{\rho} \rightarrow 1$ ) nähert sich der mittlere Abstand zwischen den Teilchen  $\frac{L}{N} - \sigma$  der virtuellen Wechselwirkungreichweite  $\epsilon$  an. Durch diese Verletzung von [Bedingung \(3.64\)](#) sind Abweichungen zu erwarten [\[52\]](#).

### Verifikation des Ansatzes mittels Gleichgewichtsdichteprofilen

Zunächst wird dieser neue Ansatz im Gleichgewicht dazu eingesetzt, um Dichteprofile zu bestimmen. Dies stellt eine gute Methode dar, um die resultierenden Profile mit denen der DFT zu vergleichen und so die neue Repräsentation der adhäsiven Wechselwirkung in den Algorithmen zu überprüfen. Anschließend findet dieser Simulationsansatz in [Abschnitt 3.6](#) im Nichtgleichgewicht Anwendung.

In [Abbildung 3.12](#) ist für  $\sigma = 0,2$  zuerkennen, dass für  $\gamma = 0,1$  die Gleichgewichtsdichteprofile nur minimal von denen für die reine Hardcore-Wechselwirkung ( $\gamma = 0$ ) abweichen. Für größere  $\gamma$  und insbesondere hohe Füllfaktoren  $\bar{\rho}$  werden die Abweichungen deutlicher: Statt einem Maximum bei  $x = 0,5$  treten hier zwei symmetrische Maxima bei  $x = 0,4$  und  $x = 0,6$  auf. Dies weist unter Berücksichtigung der in [Abschnitt 3.2.1](#) formulierten Erwartungen auf eine hohe Anzahl von 2-Clustern hin. Die mithilfe der verschiedenen Methoden bestimmten Dichteprofile haben eine hohe Übereinstimmung. Dies stellt eine Bestätigung der verwendeten Näherung des Wechselwirkungspotentials für  $\sigma = 0,2$  dar.

Für  $\sigma = 0,5$  ist in [Abbildung 3.13](#) zu erkennen, dass das Gleichgewichtsdichteprofil für  $\gamma = 0,1$  und  $\bar{\rho} = 0,2$  nahezu mit dem zugehörigen Profil für die reine Hardcore-Wechselwirkung übereinstimmt. Bei steigender Besetzung ist aber bereits ein

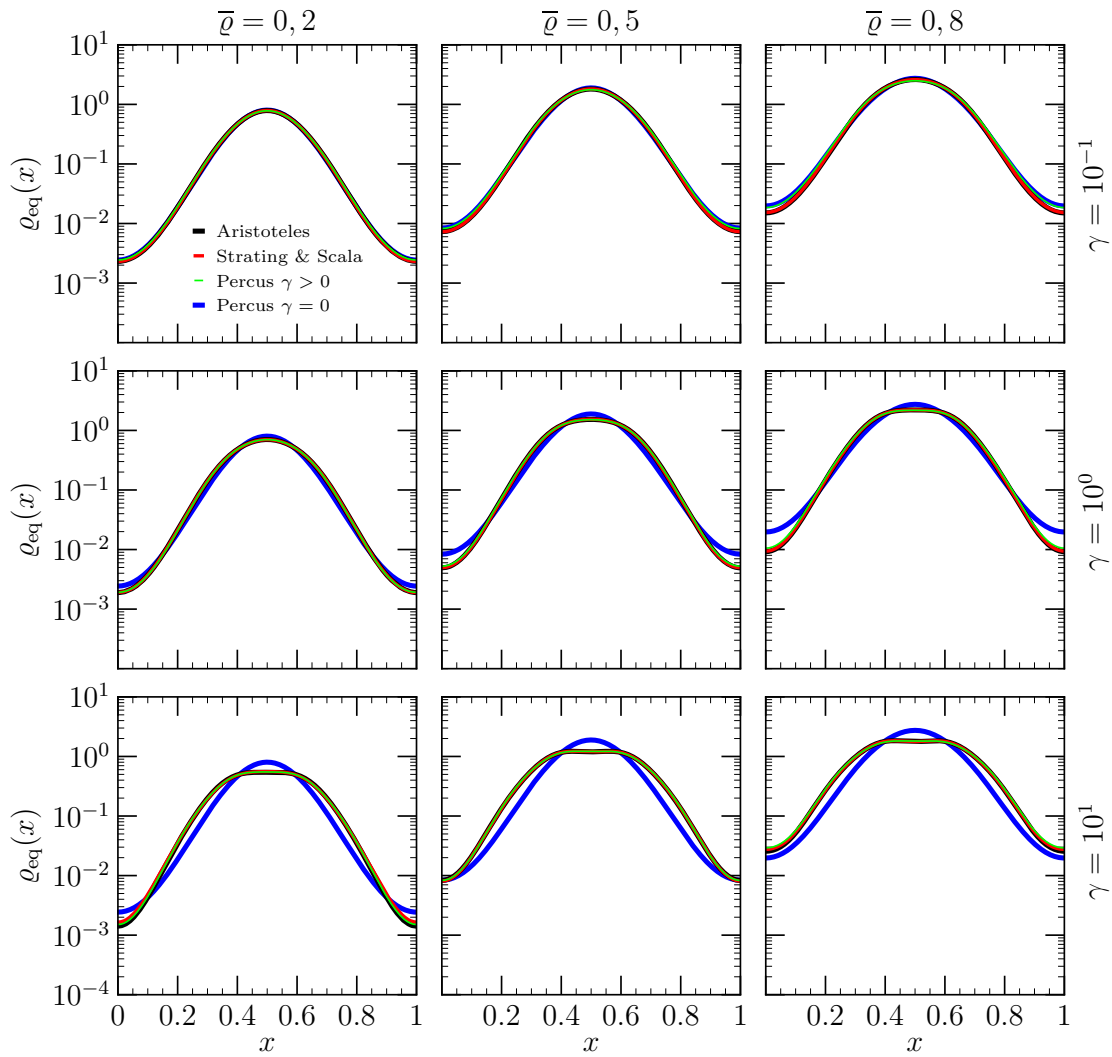


Abbildung 3.12: Vergleich von mittels verschiedener Algorithmen und DFT bestimmten Gleichgewichtsdichteprofilen  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für Teilchen der Größe  $\sigma = 0, 2$ ; verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  und unterschiedliche Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ . Dichteprofile für die reine Hardcore-Wechselwirkung ( $\gamma = 0$ ) dienen dem Vergleich.

deutlicher Anstieg bei  $x = 0$  zu erkennen. Für größere Wechselwirkungsstärken bildet sich an dieser Stelle ein lokales Maximum aus. Für  $\gamma = 10$  und  $\bar{\rho} = 0, 8$  ist dieses fast so groß wie das globale Maximum. Unter Berücksichtigung von [Abschnitt 3.2.1](#) weist dies auf eine hohe Präsenz von Clustern der Größen 3, 5, 7, ... hin. Des Weiteren steigt auch die minimale Aufenthaltswahrscheinlichkeit deutlich an, was auf Cluster, die sich unabhängig vom externen Potential bewegen (Größen 2, 4, 6, ...), hinweist. Auch für  $\sigma = 0, 5$  liegt eine hohe Übereinstimmung zwischen den mithilfe der verschiedenen Methoden bestimmten Dichteprofilen vor. Dies stellt eine Bestätigung der verwendeten Näherung des Wechselwirkungspotential für  $\sigma = 0, 5$  dar.

In [Abbildung 3.14](#) ist für  $\sigma = 0, 8$  zu erkennen, dass für  $\gamma = 0, 1$  nur leichte Abweichungen vom Gleichgewichtsdichteprofil für reine Hardcore-Wechselwirkungen auftreten. Für höhere  $\gamma$  und  $\bar{\rho}$  verbreitert sich der Bereich mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit deutlich: Sie steigt z. B. für  $\bar{\rho} = 0, 8$  bei  $x = 0, 2$  beim Übergang von  $\gamma = 0, 1$  zu  $\gamma = 10$  etwa um eine Größenordnung an. Dies weist auf das Auftreten größerer

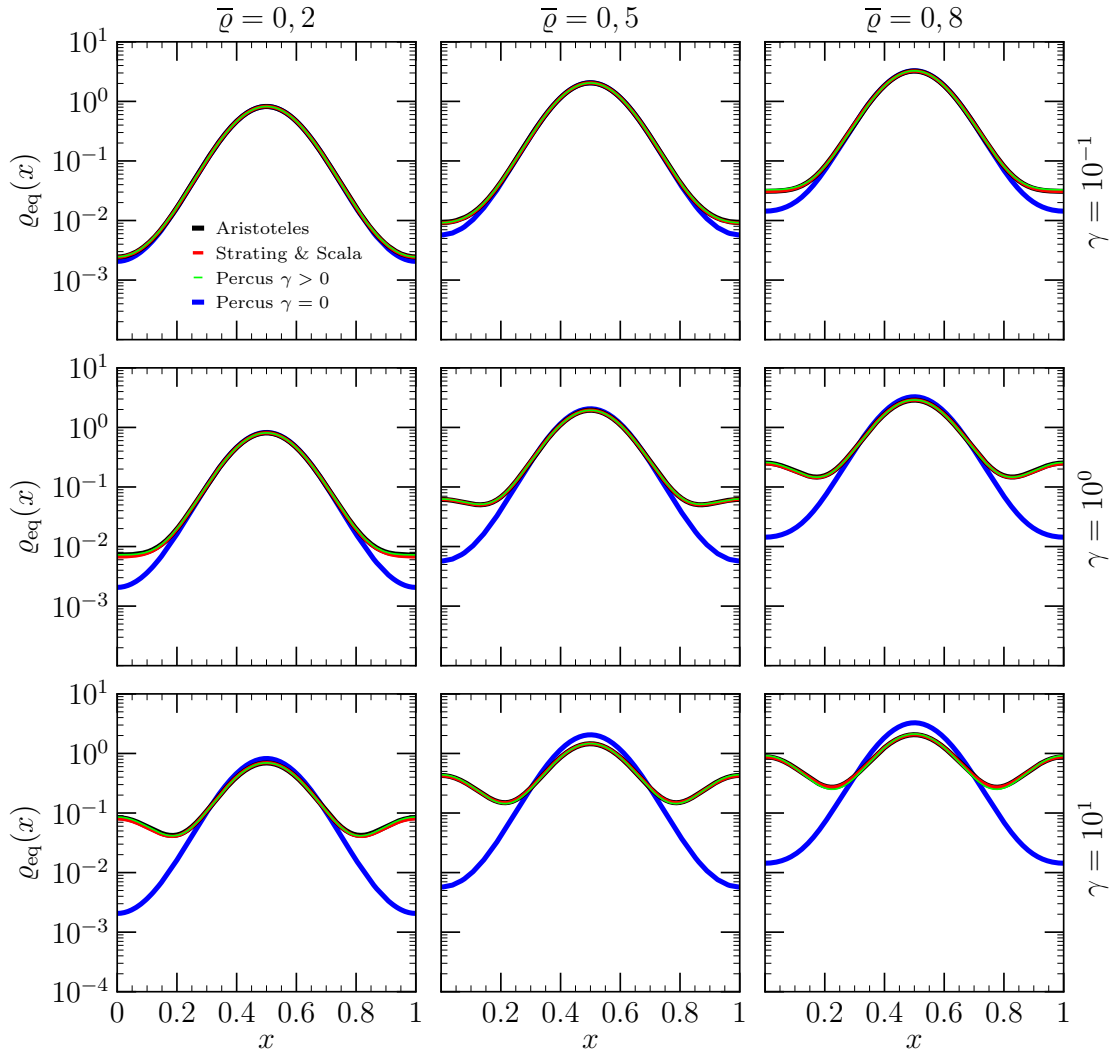


Abbildung 3.13: Vergleich von mittels verschiedener Algorithmen und DFT bestimmten Gleichgewichtsdichteprofilen  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für Teilchen der Größe  $\sigma = 0,5$ ; verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  und unterschiedliche Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ . Dichteprofile für die reine Hardcore-Wechselwirkung ( $\gamma = 0$ ) dienen dem Vergleich.

Cluster hin (vgl. [Abschnitt 3.2.1](#)). Dieses Phänomen tritt in schwächerer Form auch bei  $\sigma = 0,2$  auf, da die Teilchen in diesem Fall aber seltener Wechselwirken, da der mittlere Teilchenabstand  $\frac{L}{N} - \sigma$  wesentlich größer ist, ist dieser Effekt für  $\sigma = 0,2$  wesentlich schwächer als für  $\sigma = 0,8$ . Für niedrige  $\bar{\rho}$  tritt auch für  $\sigma = 0,8$  eine hohe Übereinstimmung zwischen den mittels verschiedener Methoden bestimmten Dichteprofilen auf. Für größere  $\bar{\rho}$  (insbesondere für  $\bar{\rho} = 0,8$ ) treten allerdings deutliche Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und den Resultaten der DFT auf. Dies entspricht den Erwartung im Hinblick auf die theoretischen Grenzen der verwendeten Näherung für das Wechselwirkungspotential: Der Übergang von einer Kontaktwechselwirkung zu einer Näherung mit Reichweite  $\epsilon$  führt insbesondere bei kleinen mittleren Teilchenabständen zu zusätzlichen Wechselwirkungen, die lediglich durch die Näherung verursacht werden. Welche Simulation (Aristoteles oder Strating & Scala, vgl. [Abschnitt 2.3](#)) gewählt wird, hat keine erkennbare Auswirkung auf die Gleichgewichtsdichteprofile.

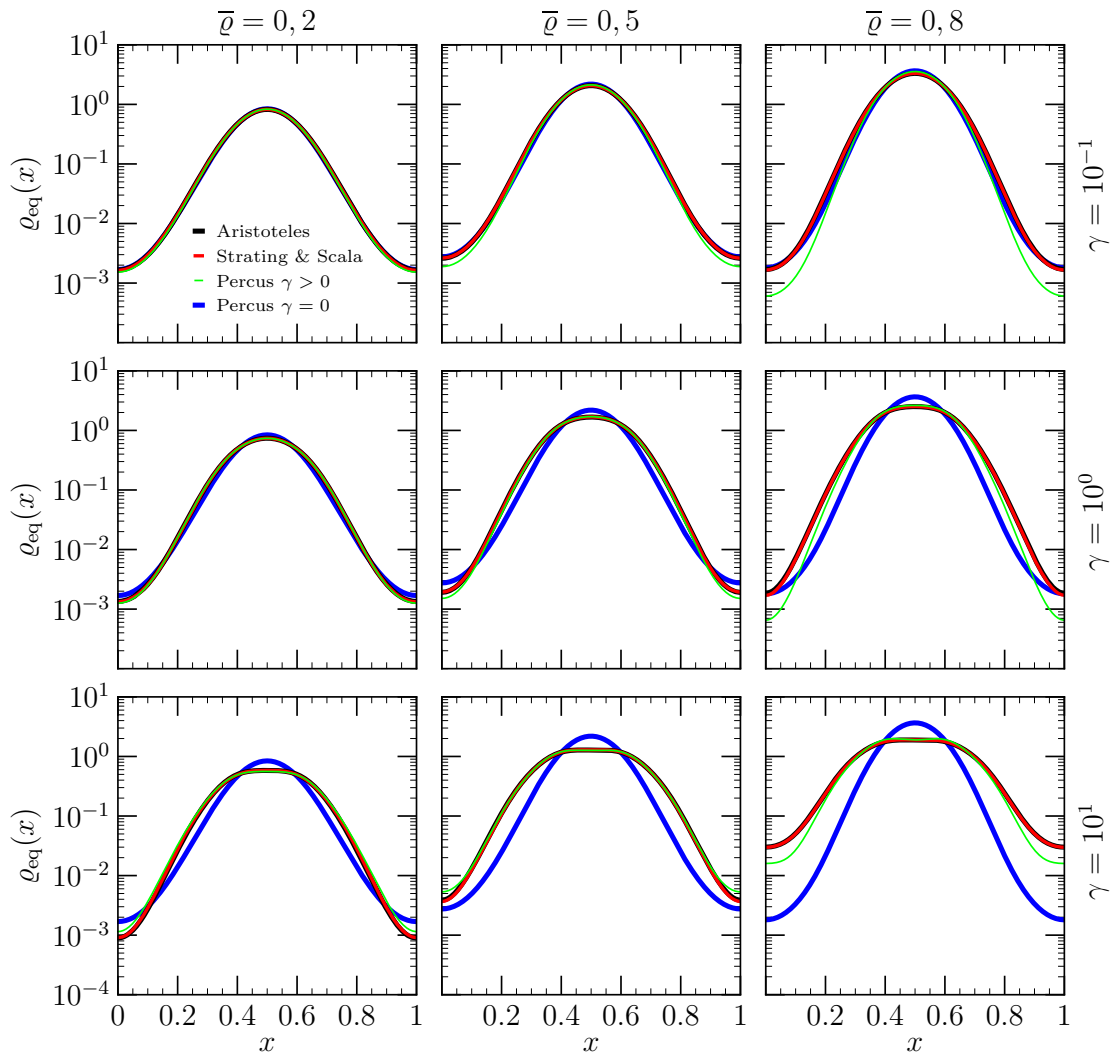


Abbildung 3.14: Vergleich von mittels verschiedener Algorithmen und DFT bestimmten Gleichgewichtsdichteprofilen  $\rho_{\text{eq}}(x)$  für Teilchen der Größe  $\sigma = 0,8$ ; verschiedene Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  und unterschiedliche Füllfaktoren  $\bar{\rho}$ . Dichteprofile für die reine Hardcore-Wechselwirkung ( $\gamma = 0$ ) dienen dem Vergleich.

Insgesamt entsprechen die Gleichgewichtsdichteprofile den in [Abschnitt 3.2.1](#) formulierten Erwartungen. Es ist eine gewisse Symmetrie bezüglich den Teilchengrößen  $\sigma$  und  $\lambda - \sigma$  ( $\sigma = 0,2$  und  $\sigma = 0,8$ ) erkennbar, jedoch sind die zugehörigen Dichteprofile nicht identisch. Dies ist vermutlich dadurch zu erklären, dass der niedrigere mittlere Teilchenabstand  $\frac{L}{N} - \sigma$  für  $\sigma = 0,8$  zu wesentlich mehr Wechselwirkungen führt und dadurch deren Effekt auf die Dichteprofile verstärkt. Im Gegensatz zu dem Algorithmus von Miller und Frenkel [\[50, 70\]](#) (siehe [Abschnitt 3.4.3](#)) lässt sich dieser Ansatz aufgrund der [Bedingung \(3.64\)](#) nicht für sehr große  $\gamma$  einsetzen, da winzige Zeitschritte gewählt werden müssten. Außerdem treten bei niedrigen mittleren Teilchenabständen  $\frac{L}{N} - \sigma$  Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und analytischen Ergebnissen auf. Dennoch gibt einen großen Bereich an zulässigen  $\sigma$ ,  $\bar{\rho}$  und  $\gamma$ , für die in Form der hier präsentierten Näherung eine verifizierte dynamische Simulation verfügbar ist.

### 3.5 Zweipunktdichte im Kontakt

Im Folgenden wird die Zweipunktdichte  $\varrho_2(x, y)$  (siehe [Gleichung \(2.53\)](#)) kurz betrachtet. Dabei handelt es sich um die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass sich zeitgleich Teilchen an den Positionen  $x$  und  $y$  aufhalten. Von besonderem Interesse ist die Zweipunktdichte im Kontakt  $\varrho_2(x, x + \sigma)$ , die die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür angibt, dass ein Teilchen an der Position  $x$  ein anderes Teilchen an der Position  $y = x + \sigma$  berührt. Insbesondere für das Verständnis der Wechselwirkungskräfte zwischen Teilchen im Kontakt spielt diese eine Rolle (siehe [Gleichung \(2.52\)](#)) und hat somit auch entscheidenden Einfluss auf den Teilchenstrom (vgl. [Abschnitt 2.4.1](#)). Für Teilchen, die lediglich der Hardcore-Wechselwirkung unterliegen, lässt sich die Zweipunktdichte im Kontakt auch aus den Dichteprofilen bestimmen [\[14\]](#):

$$\varrho_2(x, x + \sigma) = \frac{\varrho(x)\varrho(x + \sigma)}{1 - \eta(x + \sigma)}. \quad (3.65)$$

Für den Fall mit Kontaktwechselwirkung ist bisher keine Relation dieser Art bekannt. Wird diese Relation dennoch angewandt, ergibt sich zwar der richtige Verlauf, so sind z. B. die Extrema an den richtigen Stellen. Jedoch sind die Ergebnisse um Größenordnungen zu niedrig, da die Kontaktwechselwirkung dabei nicht korrekt berücksichtigt wird.

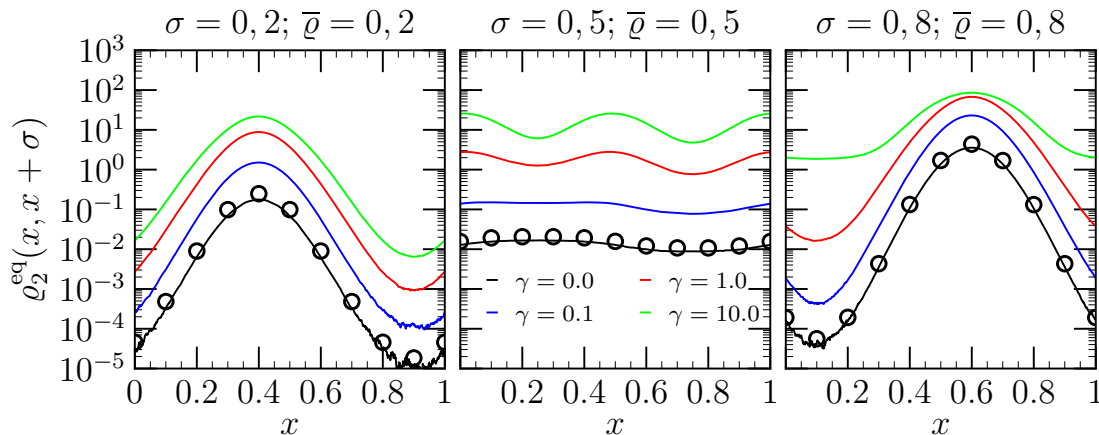


Abbildung 3.15: Zweipunktdichte im Kontakt  $\varrho_2^{eq}(x, x + \sigma)$  für  $f_{\text{trieb}} = 0$  und verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$ , Füllfaktoren  $\bar{\varrho}$  und Wechselwirkungsstärken  $\gamma$ . Kreise markieren mittels [Gleichung \(3.65\)](#) bestimmte Werte für  $\gamma = 0$ .

In [Abbildung 3.15](#) sind mittels Simulation bestimmte Zweipunktdichteprofile im Gleichgewicht im Kontakt  $\varrho_2^{eq}(x, x + \sigma)$  dargestellt. Es ist erkennbar, dass bei Zunahme von  $\gamma$  um eine Größenordnung auch die Zweipunktdichte um ungefähr eine Größenordnung zunimmt. Insbesondere für  $\sigma = 0,2$  und  $\bar{\varrho} = 0,2$  ist dies gut erkennbar, außerdem entspricht dies unter Berücksichtigung des [Boltzmannfaktors \(3.3\)](#) den Erwartungen. Für  $\sigma = 0,5$ ;  $\bar{\varrho} = 0,5$  und  $\sigma = 0,8$ ;  $\bar{\varrho} = 0,8$  ist dies nicht so eindeutig zu erkennen, da die Profile mit steigendem  $\gamma$  ihren Verlauf deutlich ändern. Dieses Verhalten könnte daran liegen, dass für alle betrachteten  $\gamma$  für  $\sigma = 0,2$  und  $\bar{\varrho} = 0,2$  die Zweipunktdichte durch 2-Cluster dominiert wird, also Cluster bestehend aus einem Teilchen bei  $x = 0,4$  und einem zweiten Teilchen bei  $x = 0,6$ . Dies entspricht den vorherigen Überlegungen und Beobachtungen (siehe [Abschnitt 3.2.1](#) und

[Abschnitt 3.4.4](#)). Während bei  $\sigma = 0,8$  und  $\bar{\varrho} = 0,8$  für  $\gamma = 0$  und  $\gamma = 0,1$  auch eine Dominanz von 2-Clustern nahe liegt (ein Teilchen bei  $x = 0,6$  im Kontakt mit einem Teilchen bei  $x = 1,4$ ), treten insbesondere bei  $\gamma = 10$  auch größere Cluster auf. Dies ist an der erheblichen Abschwächung des Minimums zu erkennen. Somit bestätigt sich wiederum die Beobachtung, dass bei geringeren mittleren Teilchenabständen  $\frac{L}{N} - \sigma$  die Teilchenwechselwirkungen einen wesentlich größeren Einfluss haben.

Für  $\sigma = 0,5$  und  $\bar{\varrho} = 0,5$  ist bei steigendem  $\gamma$  die Ausbildung von zwei unterschiedlich starken Minima bei  $x = 0,25$  und  $x = 0,75$ ; einem zentralen Maximum bei  $x = 0,5$  und einem weiteren Maximum bei  $x = 0$  zu beobachten. Bei der Analyse dieser Struktur ist zu beachten, dass insbesondere für Cluster der Größen 3, 5, 7, ... Auswirkungen auf die Extrema zu erwarten sind. Dies ist der Fall, da Cluster der Größen 2, 4, 6, ... gleichverteilt sind, da sich die externen Kräfte für diese Cluster gegenseitig aufheben (siehe [Abschnitt 3.2.1](#)). Da die Teilchen in Clustern ungerader Größen vorwiegend an den Positionen  $x = 0,5; 1; 1,5; \dots$  zu finden sind und an der Position des letzten Teilchens kein Peak in  $\varrho_2^{\text{eq}}(x, x + \sigma)$  zu erwarten ist, da dieses kein weiteres Teilchen berührt, ergeben sich so zwei gleich große Peaks bei  $x = 0$  und  $x = 0,5$ . Kollisionen zwischen einzelnen Teilchen sind aufgrund der externen Kräfte häufiger zu erwarten, wenn sich beide Teilchen in derselben Potentialmulde befinden als wenn sich diese in benachbarten Potentialmulden aufhalten. Dies spiegelt sich in  $\varrho_2^{\text{eq}}(x, x + \sigma)$  wieder: Die Werte bei  $x = 0,25$  sind etwas höher als bei  $x = 0,75$ ; damit sind auch die unterschiedlich starken Ausprägungen der beiden Minima verständlich. Somit ergibt sich auch für  $\sigma = 0,5$  und  $\bar{\varrho} = 0,5$  die beobachtete Struktur des Zweipunktdichteprofiles im Kontakt aus theoretischen Überlegungen.

### 3.6 Strom-Dichte-Relationen

Im Folgenden wird nun die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte dynamische Simulation der Brownschen Bewegung von Teilchen mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung dazu eingesetzt, Strom-Dichte-Relationen zu bestimmen. Einige so generierte Relationen sind für verschiedenen Teilchengrößen  $\sigma$  und Wechselwirkungsstärken  $\gamma$  in [Abbildung 3.16](#) dargestellt. Des Weiteren sind auch mittel DFT (siehe [Abschnitt 3.3](#)) und SDA (siehe [Abschnitt 2.4.2](#)) bestimmte Teilchenströme eingezeichnet.

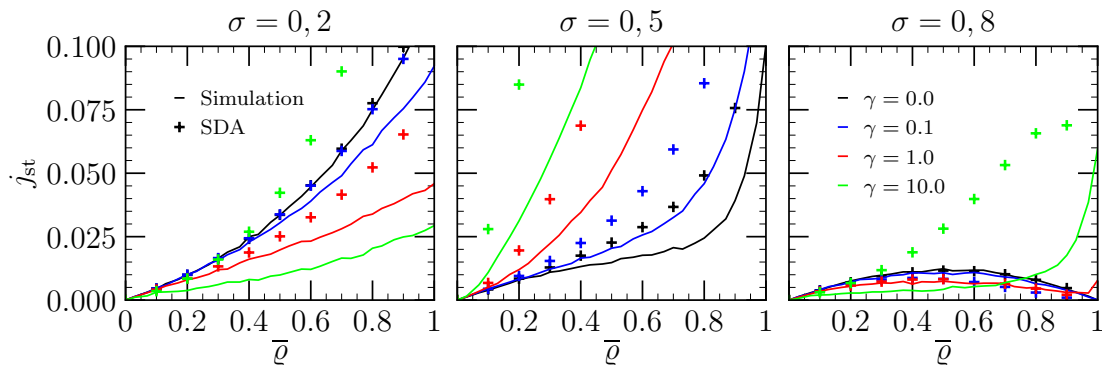


Abbildung 3.16: Strom-Dichte-Relation  $j_{\text{st}}(\bar{\varrho})$  im stationären Zustand für verschiedene Teilchengrößen  $\sigma$  und Wechselwirkungsstärken  $\gamma$ , die mittels Simulation (durchgezogene Linie) bzw. DFT und SDA (Kreuze) bestimmt wurden.

Es ist zu erkennen, dass die SDA bei Einführung der Kontaktwechselwirkung eine noch schlechtere Näherung darstellt als ohne Kontaktwechselwirkung. Insbesondere für  $\sigma = 0,5$  unterschätzt die SDA bereits bei reiner Hardcore-Wechselwirkung die über eine Periode des Potentials  $\lambda$  gemittelte Wechselwirkungskraft  $\overline{f_{st}^{\text{int}}}$  [14], was zu einer Überschätzung des Teilchenstroms führt. Dieses Problem hat sich durch Einführung der zusätzlichen Kontaktwechselwirkung verstärkt. Mit Ausnahme von  $\sigma = 0,8$  und  $\gamma = 0,1$ , wo die SDA den Strom unterschätzt, überschätzt die SDA den Teilchenstrom in fast allen betrachteten Fällen. Somit ist die SDA, die schon bei reiner Hardcore-Wechselwirkung nur begrenzt einsetzbar ist, bei Einführung einer Kontaktwechselwirkung ohne passende Modifikation nicht mehr sinnvoll einsetzbar. Für  $\sigma = 0,5$  ist bei steigender Wechselwirkungsstärke  $\gamma$  ein Anstieg des Teilchenstroms zu beobachten, beim Vergleich mit [Abbildung 3.4](#) ergibt sich dieses Verhalten direkt: Cluster, die aus mehr als einem Teilchen bestehen, sind immer mit einem höheren Strom assoziiert als einzelne Teilchen und mit steigender Clustergröße nimmt dieses Phänomen zu.

Für  $\sigma = 0,2$  nimmt der Teilchenstrom mit steigender Wechselwirkungsstärke ab. In [Abbildung 3.4](#) ist erkennbar, dass kleine Cluster, die aus zwei oder drei Teilchen bestehen, mit einem niedrigeren Teilchenstrom assoziiert sind als einzelne Teilchen. Dies spiegelt sich in den vorliegenden Strom-Dichte-Relationen in Form des mit steigender Wechselwirkungsstärke abnehmenden Teilchenstroms wieder. Es ist also davon auszugehen, dass der bei den gewählten Parametern beobachtete Strom von Clustern der Größen 2 und 3 dominiert wird.

Auch für  $\sigma = 0,8$  nimmt der Strom mit zunehmender Wechselwirkungsstärke für die meisten  $\bar{\rho}$  ab. Dies lässt sich analog zu  $\sigma = 0,2$  mit einer Dominanz von Clustern der Größen 2 und 3 erklären. Lediglich für  $\gamma = 10$  und  $\bar{\rho} > 0,75$  bzw.  $\gamma = 1$  und  $\bar{\rho} > 0,95$  kehrt sich dieses Verhalten um: Hier führt die hohe Wechselwirkungsstärke in Kombination mit dem geringeren mittleren Teilchenabstand  $\frac{L}{N} - \sigma$  zur Bildung größerer Cluster aus 4, 5, und 6 Teilchen, die mit einem Anstieg des Teilchenstroms assoziiert sind (siehe [Abbildung 3.4](#)).

# Kapitel 4

## Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Brownsche Bewegung von harten Teilchen in einem externen Kosinus-Potential mit und ohne adhäsiver Kontaktwechselwirkung zwischen den Teilchen betrachtet. Dazu wurden verschiedene Simulationsansätze und analytische Rechnungen in Kombination mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) eingesetzt. Das untersuchte System wurde sowohl im Gleichgewicht als auch in stationären Zuständen des Nichtgleichgewichts untersucht.

Es wurde eine Näherung für das Wechselwirkungspotential in Baxters Modell basierend auf expliziten Darstellungen der  $\delta$ -Funktion entwickelt. Diese Näherung dient dazu, dynamische Simulationen der Brownschen Bewegung von Teilchen mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung umzusetzen. Dazu wurde die Kontaktwechselwirkung einerseits in den etablierte Algorithmus von Strating und Scala [59–61], als auch in einen neuen Algorithmus basierend auf Aristotelischer Bewegung [52, 63] eingesetzt. Analytische Berechnungen von Percus zu Baxters Modell [18] wurden in Kombination mit Dynamischer Dichtefunktionaltheorie (DDFT) [55–57] dazu eingesetzt, um Gleichgewichtsdichteprofile zu bestimmen. Diese konnten dann wiederum dazu verwendet werden, um die dynamischen Simulationen mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung zu verifizieren, indem die mittels der verschiedenen Methoden generierten Gleichgewichtsdichteprofile verglichen wurden. Dabei ergab sich für niedrige und mittlere Systemabdeckungen eine hohe Übereinstimmung. Für hohe Systemabdeckungen traten einige Abweichungen auf, die im Rahmen der verwendeten Näherung zu erwarten waren. Theoretisch sollten diese Abweichungen unter Verwendung beliebig kleiner Zeitschritte beherrschbar sein, jedoch lässt sich dies nicht in angemessener Rechenzeit umsetzen.

Es wurden theoretische Überlegungen zu den Auswirkungen von adhäsiver Kontaktwechselwirkung in Abhängigkeit von der Teilchengröße auf die Gleichgewichtsdichteprofile, die Zweipunktdichte im Kontakt und den Teilchenstrom dargelegt. Dabei spielte insbesondere die Clusterbildung eine entscheidende Rolle. So kann die Entstehung von Clustern die Dichteprofile maßgeblich qualitativ verändern. Sehr große Cluster führen zu einem deutlichen Anstieg des Teilchenstrom, während kleine Cluster bei bestimmten Teilchengrößen zu einer Reduzierung des Stroms führen. Insgesamt stehen die Resultate dieser Überlegungen im Einklang mit Simulationsergebnissen und analytischen Ergebnissen und lassen in Kombination Rückschlüsse auf die Größen der auftretenden Cluster zu.

Außerdem wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung von Gleichgewichtsdichteprofilen aus Dichtefunktionalen untersucht und verglichen. So wurden numerische

Optimierungen basierend auf Simulated-Annealing und einem Modell für das Profil ebenso betrachtet wie eine modellfreie Iteration, bei der in jedem Schritt ein Mittel vorhergehender Profile in das Dichtefunktional eingesetzt wird und so eine neues, besseres Profil bestimmt wird [54]. Zusätzlich wurde auch die Dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT) [55–57] eingesetzt.

Einige weitere Ansätze zur Umsetzung von Simulationen von Teilchen mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung wurden ebenfalls betrachtet: Ein Ansatz basiert darauf, dass Teilchen, deren Abstand eine bestimmte Grenze unterschreitet mit einer festen Wahrscheinlichkeit  $g$  zu einem Cluster zusammengesetzt werden [51]. So lassen sich zwar korrekte Dichteprofile generieren, sie basieren aber auf einem Fit zum Finden des passenden  $g$  und sind somit nur begrenzt zur analytischen Verifizierung geeignet. Ein anderer Ansatz basiert auf einem etablierten Algorithmus [50], ist aber grundsätzlich ausschließlich im Gleichgewicht einsetzbar und kann daher in vielen Fällen nicht genutzt werden (z. B. zur Bestimmung von Teilchenströmen). Des Weiteren hat ein Ansatz basierend auf einer festgelegten Kraft, die zum Trennen von Clustern notwendig ist, keine zuverlässigen Resultate unabhängig vom gewählten Zeitschritt geliefert.

In der Zukunft ist eine erneute Betrachtung einer maximalen Kraft, die die Bindungen zwischen den Teilchen aushalten, als alternatives, einfacheres Modell für die adhäsive Kontaktwechselwirkung denkbar, dabei müssten dann neue Methoden zur Sicherstellung der Unabhängigkeit der Ergebnisse vom gewählten Zeitschritt entwickelt werden. Außerdem gilt es weiterhin, eine analytische Beschreibung für die Strom-Dichte-Relation sowohl ohne als auch mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung zu finden. Dazu ist insbesondere die über eine Periode des externen Potentials gemittelte Wechselwirkungskraft analytisch zu beschreiben.

Eine Weiterentwicklung der dynamischen Simulation ist in verschiedenen Richtungen möglich: So ist eine Ausweitung der Simulation auf 2 oder 3 Dimensionen denkbar. Dabei müsste insbesondere bei dem Aristotelischen Algorithmus die Cluster-Identifikation in höheren Dimensionen neu definiert und entsprechende Simulationmethoden entwickelt werden. Eine Erweiterung der auf elastischen Kollisionen basierenden Simulation auf höhere Dimensionen ist wesentlich naheliegender und ohne komplette Neuentwicklungen umsetzbar. Die Näherung der adhäsiven Kontaktwechselwirkung sollte ohne große Modifikation in Simulationen mit höherer Dimension anwendbar sein. Eine Reduktion der Rechenzeit für Simulationen dreidimensionaler Systeme durch die Verwendung fortgeschrittener Algorithmen basierend auf Parallel computing auf GPUs [71] stellt bei der Umsetzung solcher Simulationen gegebenenfalls eine sinnvolle Verbesserung dar. Der Einsatz solcher Methoden kann zur Reduzierung der Simulationsdauer um mehrere Größenordnungen führen [71]. Auch in einer Dimension sind weitere Beschleunigungen der Simulation denkbar. Ein Ansatz zur Verbesserung der Kollisionserkennung wurde bereits in [Anhang C](#) dargelegt. Zusätzlich sind auch Verbesserungen bei der Zerteilung von Clustern denkbar.

# Anhang A

## Bestimmung der Dichten in den Simulationen

Im Folgenden wird das numerische Vorgehen zur Bestimmung von Dichteprofilen  $\varrho(x)$  und Zweipunktdichten im Kontakt  $\varrho_2(x, x + \sigma)$  mittels der in dieser Arbeit verwendeten Simulationsalgorithmen beschrieben.

Zunächst wird das Periodizitätsintervall  $[0, \lambda)$  in  $M_{\text{bin}}$  Bins  $[x_\alpha, x_\alpha + \Delta_x)$  eingeteilt, wobei

$$x_\alpha = \alpha \Delta_x \quad (\text{A.1})$$

und

$$\Delta_x = \frac{1}{M_{\text{bin}}} \quad (\text{A.2})$$

gilt [52]. Bei der Implementation wird  $\Delta_x = 10^{-3}$  gewählt.

### A.1 Dichteprofile

Während die Simulation läuft, wird nach jedem Zeitschritt  $\Delta t$  ein Zähler  $p_\alpha$  für jedes Teilchen in Bin  $\alpha$  um eins erhöht. Dann lässt sich am Ende der Simulation das Dichteprofil wie folgt berechnen:

$$\varrho\left(x_\alpha + \frac{\Delta_x}{2}\right) = \frac{p_\alpha}{M_{\text{mess}} \Delta_x L} + \mathcal{O}(\Delta_x, M_{\text{mess}}^{-1}), \quad (\text{A.3})$$

dabei ist  $M_{\text{mess}}$  die Anzahl der Simulationsschritte, die zur Bestimmung des Dichteprofiles verwendet werden [52].

### A.2 Zweipunktdichten im Kontakt

Nach jedem Simulationsschritt  $\Delta t$  wird überprüft, ob ein Teilchen in Bin  $\alpha$  fällt, während sich ein weiteres Teilchen im Intervall  $(x + \sigma, x + \sigma + \Delta']$  aufhält. Sofern dies der Fall ist, wird ein anderer Zähler  $q_\alpha$  für den Bin  $\alpha$  um eins erhöht. Am Ende der Simulation lässt sich die Zweipunktdichte im Kontakt wie folgt berechnen [52]:

$$\varrho_2\left(x_\alpha + \frac{\Delta_x}{2}, x_\alpha + \frac{\Delta_x}{2} + \sigma\right) = \frac{q_\alpha}{M_{\text{mess}} \Delta_x \Delta' L} + \mathcal{O}(\Delta_x, \Delta', M_{\text{mess}}^{-1}). \quad (\text{A.4})$$

Bei der Implementation wird  $\Delta' = 10^{-3}$  gewählt.

## Anhang B

# Effiziente Methode zum Ziehen neuer Positionen bei der Implementation von Millers Algorithmus

Ein direkter Ansatz, neue Teilchenpositionen aus dem kontinuierlichen Teil der Verteilung zu ziehen, besteht darin, zunächst zur Normierung über den ganzen zulässigen Raum (d. h. den nicht von anderen Teilchen belegten Raum) zu integrieren:

$$A = \int_{\text{freier Raum}} \exp(-\beta U(x)) dx. \quad (\text{B.1})$$

Anschließend wird eine gleichverteilte Zufallszahl  $n$  aus dem Intervall  $[0, 1]$  gezogen. Daraufhin wird schrittweise numerisch über  $\frac{\exp(-\beta U(x))}{A}$  integriert und bei dem Schritt angehalten, bei dem  $n$  übertroffen wird. Dieses Verfahren funktioniert zwar grundsätzlich, allerdings ist es langsam, da es zwei numerische Integrationen über den freien Raum erfordert.

Daher bietet sich ein alternativer Ansatz an: Es wird zu Beginn ein einziges Mal die kumulierte Verteilungsfunktion

$$F(x) = \frac{\int_0^x \exp(-\beta U(x')) dx'}{\int_0^1 \exp(-\beta U(x')) dx'}, \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{B.2})$$

für eine Periode des Potentials berechnet.

Wird nun eine neue Position aus dem kontinuierlichen Teil der Verteilung benötigt, wird zunächst wieder eine gleichverteilte Zufallszahl  $n$  aus dem Intervall  $[0, 1]$  gezogen. Dann wird das  $x$  gesucht, für welches  $n = F(x)$  gilt. Da kumulierte Verteilungsfunktionen grundsätzlich monoton steigen, kann hierzu das Bisektionsverfahren eingesetzt werden. Wird zusätzlich noch eine Zufallszahl  $N$  aus der gleichverteilten diskreten Verteilung  $0, 1, 2, L-2, L-1$  gezogen, ist die neue Teilchenposition  $x+N$ . Verstößt diese Position gegen die Hardcore-Bedingung, werden neue  $n$  und  $N$  gezogen und das Vorgehen solange wiederholt, bis eine zulässige Position vorliegt.

Dieses Verfahren hat sich bei der praktischen Umsetzung als wesentlich schneller erwiesen. Es ist zu beachten, dass dieser Anhang lediglich die Ziehung aus dem kontinuierlichen Teil der Verteilung behandelt. Bei der Implementation ist der diskrete Anteil separat zu behandeln.

# Anhang C

## Effiziente Implementation des Aristotelischen Algorithmus

Bei der in [Abschnitt 2.3.2](#) präsentierten Vorgehensweise bei der Implementation des Aristotelischen Algorithmus wird die Zeit in Schritten von  $\Delta t$  bzw. beim Auftreten von Teilchenkollisionen in kleineren Zeitschritten zwischen den einzelnen Kollisionen entwickelt. Dieses Vorgehen ist anschaulich und gut verständlich, außerdem ist es bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systemen und verwendeten Parametern sinnvoll einsetzbar, da in den meisten Zeitschritten keine oder eine einzige Kollision stattfindet. D. h. durch die Zeitentwicklung der Positionen aller Teilchen zwischen den Kollisionen geht keine nennenswerte Rechenzeit verloren.

Wenn keine Zweitpunktdichten gemessen werden und auch keine Kontaktwechselwirkung, bzw. eine sehr schwache Wechselwirkung vorliegt (siehe [Bedingung \(3.64\)](#)) können wesentlich größere Zeitschritte wie z. B.  $10^{-3}$  gewählt werden. Ist zusätzlich der mittlere Abstand zwischen den Teilchen  $\frac{L}{N} - \sigma$  sehr klein wie z. B. für  $\bar{\rho} = 1$  und  $\sigma = 0,99$  und das betrachtete System groß (z. B.  $L = 10^3$ ), treten sehr viele Kollisionen in jedem Zeitschritt auf. In diesem Fall geht ein signifikanter Anteil der Rechenzeit für die Zeitentwicklung der Teilchenpositionen zwischen den Kollisionen verloren. Im schlimmsten Fall ergibt sich so eine Laufzeit  $\mathcal{O}(N^2)$ .

Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems besteht darin, bei jeder erkannten Kollision ( $t_{\text{coll}} < \Delta t$ ) die kollidierenden Cluster/Teilchen unter Beibehaltung des Schwerpunktes sofort in Kontakt zu bringen. Dabei wird die Geschwindigkeit des neu gebildeten Clusters wie zuvor als gewichtetes Mittel der Geschwindigkeiten der kollidierenden Cluster berechnet. Nach jeder Kollision müssen weitere Kollisionen zu beiden Seiten des neu entstandenen Clusters in Betracht gezogen werden. Sobald keine weiteren Kollisionen mehr im aktuellen Zeitschritt  $\Delta t$  zu erwarten sind, wird dieser Schritt ohne Unterbrechungen ausgeführt.

Wird dieses Vorgehen implementiert, ergibt sich für bestimmte Parameter z. B.  $\sigma = 0,99$  und  $\Delta t = 10^{-3}$  eine erhebliche Reduzierung der Laufzeit. Diese Verbesserung ist in [Abbildung C.1](#) deutlich erkennbar.

Mit dem neuen Vorgehen generierte Dichteprofile entsprechen den mit dem alten Vorgehen generierten Profilen. Die Idee zur Einführung einer solchen Kollisionserkennung basiert auf den folgenden Grundlagen:

- Die Zeit bis zur Kollision zweier Cluster kann aufgrund der ausschließlich positiven Wechselwirkungskraft bei chronologischer Betrachtung der Abläufe

---

<sup>1</sup>Intel® Core™ i5-7600 CPU @ 3.50GHz

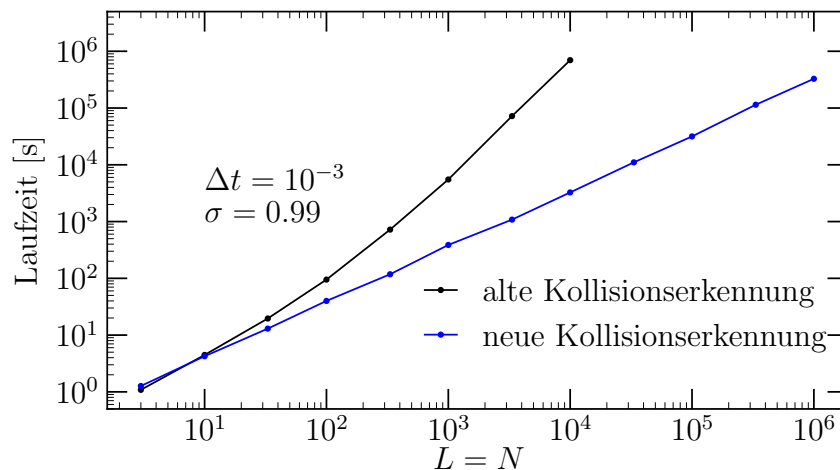


Abbildung C.1: Laufzeitreduzierung<sup>1</sup> durch Anwendung des verbesserten Algorithmus zur Kollisionserkennung.

durch zusätzliche Kollisionen nur verkürzt, aber nicht verlängert werden. D. h. ist  $t_{\text{coll}} < \Delta t$  einmal gegeben, findet diese Kollision definitiv statt.

- Werden Teilchen, die im Schritt  $\Delta t$  kollidieren unter Beibehaltung des Schwerpunkts in Kontakt gebracht, befinden sie sich nach Ausführung des Schritts wieder an der richtigen Position. Dies ist der Fall, da sich in beiden Fällen die Position des Schwerpunkts identisch entwickelt und in beiden Fällen die kollidierten Teilchen am Ende des Zeitschrittes in Kontakt sind.
- Entfernt sich ein Teilchen B durch die neue Umsetzung von Kollisionen durch eine Kollision mit dem Teilchen A von Teilchen C, kann eine Kollision mit Teilchen C nicht verhindert werden. Dies ist der Fall, da sich das Teilchen B durch die Kollision mindestens soweit in Richtung von Teilchen C bewegt wie ohne die Kollision.

Dieses neue Vorgehen wurde abgesehen von einigen Tests zur Bestimmung der Laufzeit und Überprüfung der Dichteprofile und Teilchenströme bisher noch nicht eingesetzt. Die mathematische Korrektheit dieses Verfahrens ist beweisbar [72, 73].

# Anhang D

## Verwendete Pakete

Die folgenden C++ Pakete wurden bei der Erstellung dieser Arbeit verwendet:

- [Armadillo](#), siehe auch [74, 75]
- [boost/program\\_options](#)
- [boost/random](#)
- [boost/random/mersenne\\_twister](#)
- [boost/random/normal\\_distribution](#)
- [boost/math/distributions/uniform](#)
- [boost/math/constants/constants](#)
- [boost/filesystem](#)

Die folgenden Python Pakete wurden bei der Erstellung dieser Arbeit verwendet:

- [numpy](#)
- [matplotlib](#)
- [imageio](#)
- [scipy](#)
- [jupyter](#)



# Literatur

- [1] R. Brown, *The Philosophical Magazine* **4**, 161 (1828).
- [2] A. Einstein, *Ann. Phys.* **324**, 371 (1906).
- [3] P. G. Saffman und M. Delbrück, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **72**, 3111 (1975).
- [4] M. F. M. Osborne, *Oper. Res.* **7**, 145 (1959).
- [5] B. D. Meyer und H. M. Saley, *Internat. J. Game Theory* **31**, 285 (2003).
- [6] B. R. Barmish und J. A. Primbs, in *2011 50th IEEE Conference on Decision and Control and European Control Conference* (2011), S. 2889–2894.
- [7] B. Derrida, *Phys. Rep.* **301**, 65 (1998).
- [8] R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963).
- [9] M. Dierl, M. Einax und P. Maass, *Phys. Rev. E* **87**, 062126 (2013).
- [10] P. Maass, M. Dierl und M. Wolff, in *Diffusive Spreading in Nature, Technology and Society* (Springer, 2018), S. 147–168.
- [11] D. Locher, *Bachelorarbeit* (2018).
- [12] S. Schweers, *Bachelorarbeit* (2020).
- [13] D. Lips, A. Ryabov und P. Maass, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 160601 (2018).
- [14] D. Lips, A. Ryabov und P. Maass, *Phys. Rev. E* **100**, 052121 (2019).
- [15] D. Lips, A. Ryabov und P. Maass, *Z. Naturforsch. A* **75**, 449 (2020).
- [16] H. N. Lekkerkerker und R. Tuinier, *Colloids and the Depletion Interaction* (Springer Netherlands, 2011).
- [17] R. J. Baxter, *J. Chem. Phys.* **49**, 2770 (1968).
- [18] J. K. Percus, *J. Stat. Phys.* **28**, 67 (1982).
- [19] Y. C. Chiew und E. D. Glandt, *J. Phys. A: Math. Gen.* **16**, 2599 (1983).
- [20] S. Torquato, J. D. Beasley und Y. C. Chiew, *J. Chem. Phys.* **88**, 6540 (1988).
- [21] J. Kim, D. Merger, M. Wilhelm und M. E. Helgeson, *J. Rheol. (Melville, NY, U. S.)* **58**, 1359 (2014).
- [22] N. A. Seaton und E. D. Glandt, *J. Chem. Phys.* **86**, 4668 (1987).
- [23] J. S. Pedersen, *Adv. Colloid Interface Sci.* **70**, 171 (1997).
- [24] D. I. Svergun und M. H. J. Koch, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1735 (2003).
- [25] T. Li, A. J. Senesi und B. Lee, *Chem. Rev.* **116**, PMID: 27054962, 11128 (2016).

- [26] R. Motokawa, T. Kobayashi, H. Endo, J. Mu, C. D. Williams, A. J. Masters, M. R. Antonio, W. T. Heller und M. Nagao, *ACS Cent. Sci.* **5**, PMID: 30693328, [85](#) (2019).
- [27] C.-H. Ko, C. Henschel, G. P. Meledam, M. A. Schroer, P. Müller-Buschbaum, A. Laschewsky und C. M. Papadakis, *Macromolecules* **54**, 384 (2021).
- [28] C. M. Heil und A. Jayaraman, *ACS Materials Au* **1**, 140 (2021).
- [29] C. M. Jeffries, J. Ilavsky, A. Martel, S. Hinrichs, A. Meyer, J. S. Pedersen, A. V. Sokolova und D. I. Svergun, *Nat. Rev. Methods Primers* **1**, 70 (2021).
- [30] C. M. Heil, A. Patil, A. Dhinojwala und A. Jayaraman, *ACS Cent. Sci.* **8**, 996 (2022).
- [31] R. O. Watts, *J. Chem. Phys.* **50**, 1358 (1969).
- [32] Y. Tang, *J. Chem. Phys.* **109**, 5935 (1998).
- [33] R. J. Sadus, *J. Chem. Phys.* **149**, 074504 (2018).
- [34] A. González-Calderón, J. A. Perera-Burgos und D. P. Luis, *AIP Adv.* **9**, 115217 (2019).
- [35] J. Bergenholtz und M. Fuchs, *Phys. Rev. E* **59**, 5706 (1999).
- [36] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, T. Voigtmann und E. Zaccarelli, *Phys. Rev. E* **63**, 011401 (2000).
- [37] G. Parisi und F. Zamponi, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 789 (2010).
- [38] C. J. Fullerton und L. Berthier, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 258004 (2020).
- [39] A. A. Rzepiela, J. H. J. van Opheusden und T. van Vliet, *J. Colloid Interface Sci.* **244**, 43 (2001).
- [40] C. G. De Kruif und C. Holt, „Casein Micelle Structure, Functions and Interactions“, in *Advanced Dairy Chemistry—1 Proteins: Part A / Part B*, hrsg. von P. F. Fox und P. L. H. McSweeney (Springer US, Boston, MA, 2003), S. 233–276.
- [41] S. Assenza und R. Mezzenga, *Nat. Rev. Phys.* **1**, 551 (2019).
- [42] G. N. Smith, E. Brok, M. V. Christiansen und L. Ahrné, *Soft Matter* **16**, 9955 (2020).
- [43] R. Lipowsky, S. Klumpp und T. M. Nieuwenhuizen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 108101 (2001).
- [44] E. Frey und K. Kroy, *Ann. Phys.* **517**, 20 (2005).
- [45] K. O. Sylvester-Hvid, S. Rettrup und M. A. Ratner, *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 4296 (2004).
- [46] M. Einax, M. Dierl und A. Nitzan, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 21396 (2011).
- [47] M. E. Foulaadvand und P. Maass, *Phys. Rev. E* **94**, 012304 (2016).
- [48] P. Maass, M. Dierl und M. Wolff, „On Phase Transitions in Biased Diffusion of Interacting Particles“, in *Diffusive Spreading in Nature, Technology and Society*, hrsg. von A. Bunde, J. Caro, J. Kärger und G. Vogl (Springer International Publishing, Cham, 2018), S. 147–168.

- 
- [49] N. A. Seaton und E. D. Glandt, *J. Chem. Phys.* **87**, 1785 (1987).
- [50] M. A. Miller und D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **121**, 535 (2004).
- [51] S. Babu, J. C. Gimel und T. Nicolai, *J. Chem. Phys.* **125**, 184512 (2006).
- [52] A. P. Antonov, S. Schweers, A. Ryabov und P. Maass, *arXiv*, [10.48550/ARXIV.2208.11657](https://arxiv.org/abs/10.48550/ARXIV.2208.11657) (2022).
- [53] J. K. Percus, *J. Stat. Phys.* **15**, 505 (1976).
- [54] J. F. Lutsko, *Adv. Chem. Phys.* (2010).
- [55] M. te Vrugt, H. Löwen und R. Wittkowski, *Nat Commun* **69**, 121 (2020).
- [56] U. M. B. Marconi und P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **110**, 8032 (1999).
- [57] U. M. B. Marconi und P. Tarazona, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A413 (2000).
- [58] H. Löwen, „Dynamical Density Functional Theory for Brownian Dynamics of Colloidal Particles“, in *Variational Methods in Molecular Modeling*, hrsg. von J. Wu (Springer Singapore, Singapore, 2017), S. 255–284.
- [59] P. Strating, *Phys. Rev. E* **59**, 2175 (1999).
- [60] A. Scala, T. Voigtmann und C. D. Michele, *J. Chem. Phys.* **126**, 134109 (2007).
- [61] A. Scala, *Phys. Rev. E* **86**, 026709 (2012).
- [62] H. Behringer und R. Eichhorn, *J. Chem. Phys.* **137**, 164108 (2012).
- [63] A. P. Antonov, A. Ryabov und P. Maass, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 080601 (2022).
- [64] A. P. Antonov, S. Schweers, A. Ryabov und P. Maass, *GitHub* (2022).
- [65] D. de las Heras und M. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 238304 (2014).
- [66] L. Tonks, *Phys. Rev.* **50**, 955 (1936).
- [67] A. Villada-Balbuena, A. Ortiz-Ambriz, P. Castro-Villarreal, P. Tierno, R. Castañeda-Priego und J. M. Méndez-Alcaraz, *Phys Rev Research* **3**, 033246 (2021).
- [68] A. Ortiz-Ambriz und P. Tierno, *Nat. Commun.* **7**, 10575 (2016).
- [69] D. Lips, R. L. Stoop, P. Maass und P. Tierno, *Commun Phys* (2021).
- [70] M. A. Miller und D. Frenkel, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S4901 (2004).
- [71] H. Mazhar, T. Heyn und D. Negrut, *Multibody Syst. Dyn.* **26**, 37 (2011).
- [72] A. P. Antonov, Vortrag (2022).
- [73] A. P. Antonov, S. Schweers, A. Ryabov und P. Maass, in Vorbereitung.
- [74] C. Sanderson und R. Curtin, *The Journal of Open Source Software* **1**, 26 (2016).
- [75] C. Sanderson und R. Curtin, *A User-Friendly Hybrid Sparse Matrix Class in C++* (Springer International Publishing, 2018), S. 422–430.



# Erklärung zur selbstständigen Abfassung der Masterarbeit

Name: Sören Schweers  
Geburtsdatum: 14.08.1998  
Matrikelnummer: 973426  
Titel der Masterarbeit: Getriebener Transport Brownscher Teilchen  
mit adhäsiver Kontaktwechselwirkung

Ich versichere, dass ich die eingereichte Masterarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osnabrück, 9. Oktober 2022

---

Unterschrift

