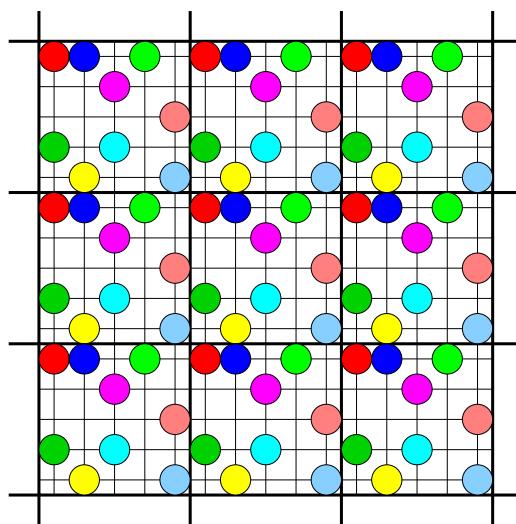


# TEKST NR 436

2004

## RMC-modellen – en simpel model for en viskøs væske –



internt fagligt projekt på fysikoverbygningen på RUC

Ulf Rørbaek Pedersen og Tina Hecksher

Vejleder: Thomas Schröder

2004

# TEKSTER fra

**ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER**  
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES  
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA  
Roskilde Universitetscenter  
Postboks 260  
DK-4000 Roskilde

t +45 46 74 22 63  
f +45 46 74 30 20  
m imfufa@ruc.dk  
w imfufa.ruc.dk

Ulf Rørbæk Pedersen og Tina Hecksher Vejleder: Thomas Schröder: RMC-modellen - en simpel model for en viskøs væske

IMFUFA tekst nr. 436/2004

112 sider

issn 0106-6242

---

**Resumé:** RMC-modellen er en gittermodel for en viskøs væske, hvor hver partikel tildeles et unikt energilandskab. Ligevægtsdynamikken for modellen blev undersøgt med MonteCarlo-simuleringer, hvor hop kun tillades til en naboposition og overlap af partikler forbydes. Simuleringer blev udført for tre forskellige densiteter for en række forskellige temperaturer. Ved lave temperaturer og høje densiteter relaxerer energikorrelationsfunktionerne ikke-ekspponentielt og der ses non-Arrhenius opførsel på fragilitetsplot af den temperaturafhængige diffusionskonstant og af relaxationstiderne. Den tidslige udvikling af distributionen af partikelforskydningerne viser, at systemet opfører sig »gaussisk« ved høje temperaturer, mens distributionen bliver gradvist bredere med faldende temperatur, hvor nogle partikler er fastlåst i lang tid, mens andre er meget mobile. På baggrund af disse resultater konkluderes det, at modellen indfanger nogle af væsentlige træk for en viskøs væske.

**Abstract in english:** The RMC-model is a lattice model of a viscous liquid, where each particle is assigned a unique energy landscape. The equilibrium-dynamic of the model is investigated through MonteCarlo-simulations, where only nearest-neighbour jumps and no overlapping of particles is allowed. Simulations were made for three different densities for a number of temperatures. At high densities and low temperatures the model exhibits non-exponential relaxation in the energy correlationfunction and fragility-plots of the temperature dependent diffusion constant and of relaxation times show non-Arrhenius behaviour. A monitoring of time-development of distribution of particle-displacement shows, that a Gaussian approximation is reasonable at high temperatures in all densities, while gradual shift towards a “broader” distribution, where some particles remain trapped for long times, while others are very mobile, is seen with decreasing temperature. These results lead to the conclusion, that the model captures some of the important characteristics of a viscous liquid.

# Indhold

<b>1</b>	<b>Indledning</b>	<b>1</b>
1.1	Rapportens opbygning . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Seje væsker og glasovergang</b>	<b>3</b>
2.1	Non-Arrhenius . . . . .	4
2.2	Relaxation . . . . .	5
2.3	Modeller for viskositeten af en dej væske . . . . .	8
2.4	Energilandskaber . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Monte Carlo simuleringer</b>	<b>11</b>
3.1	Teoretisk fundering af MC-metoden . . . . .	11
3.2	MC-simulering og dynamik . . . . .	13
3.3	Potentialer . . . . .	14
3.4	Periodiske rande . . . . .	15
3.5	Gittermodeller . . . . .	15
<b>4</b>	<b>RMC modellen</b>	<b>17</b>
4.1	Motivation for modellen . . . . .	17
4.1.1	MD-simuleringer . . . . .	18
4.1.2	Energilandskabet . . . . .	18
4.1.3	»Kinetic constraints« . . . . .	20
4.2	Tildeling af energier . . . . .	20
4.3	Valg af enheder . . . . .	21
4.4	Termodynamikken i modellen . . . . .	21
4.5	Dynamikken . . . . .	24
4.5.1	Middelhopraten . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Algoritmer og implementering</b>	<b>29</b>
5.1	Generering af tilfældige tal . . . . .	32
5.2	Dobbelt periodiske rande . . . . .	32
5.3	Power-MC . . . . .	33
5.4	Dynamik . . . . .	34
5.4.1	Partikelhop . . . . .	34
5.4.2	Hulhop . . . . .	35
5.4.3	Ventetidsalgoritme . . . . .	35
5.5	Regnetid . . . . .	36

<b>6 Resultater</b>	<b>41</b>
6.1 Diffusionsegenskaber . . . . .	41
6.1.1 Middelkvadratforskydningen . . . . .	42
6.1.2 Diffusionskoefficient . . . . .	44
6.1.3 Den mystiske bule . . . . .	53
6.2 Energikorrelationer . . . . .	53
6.2.1 Stretched exponentials . . . . .	55
6.2.2 Den afledte energikorrelation . . . . .	56
6.2.3 Den integrerede energikorrelation . . . . .	56
6.3 Van Hoves korrelationsfunktion . . . . .	64
6.3.1 Tilbagevendingssandsynlighed . . . . .	67
6.4 Korttidsdynamik i lavtemperaturgrænsen . . . . .	72
<b>7 Opsamling og konklusion</b>	<b>77</b>
7.1 Resultater og approximationer . . . . .	77
7.2 RMC-modellen og eksperimentelle størrelser . . . . .	78
7.3 Konklusion . . . . .	81
<b>A Mellemregninger</b>	<b>83</b>
A.1 Middelhopraten . . . . .	83
A.2 Differentieret stretchexponentials . . . . .	85
<b>B Finite-size effekter</b>	<b>87</b>
B.1 Den mystiske bule – revisited . . . . .	90
<b>C Fortran 90 koder</b>	<b>95</b>
C.1 Simuleringsløkke . . . . .	95
C.1.1 Opsætning af system . . . . .	97
C.1.2 PowerMC . . . . .	97
C.1.3 Ventetidsalgoritme . . . . .	98
C.2 Øvrige program elementer . . . . .	101
C.2.1 Program variable . . . . .	101
C.2.2 Funktioner . . . . .	101
C.2.3 Routiner . . . . .	102
<b>D Tilstandssum for hele systemet</b>	<b>103</b>
D.1 Energi . . . . .	104
D.2 Tryk . . . . .	104
D.3 $C_P$ . . . . .	104
D.4 Kemisk potential . . . . .	105
<b>Litteratur</b>	<b>107</b>

# 1 Indledning

En stor del af forståelsen inden for fysik omhandler ligevægts fænomener. Vi lever imidlertid i en verden, der er konstant ude af ligevægt og der findes utallige systemer, som ikke kan beskrives med ligevægts fænomener. Nogle eksempler er proteiner, polymerer og glasser. Disse systemer er »fanget« ude af ligevægt simpelthen, fordi relaxationstiden til en teoretisk ligevægt er for stor. I dette projekt ses nærmere på seje væsker (navnet kommer af at de er tyktflydende), der ved nedkøling danner en glas. Almindeligt vinduesglas er et kendt eksempel på en glas, men de fleste væsker kan danne en glas (ved tilpas hurtig nedkøling). I dette projekt ønsker vi at undersøge fænomenet med en meget idealiseret model, der kun kan forventes at beskrive fænomenologien. Modellen er meget simpel, og kan forklares i en sætning: RMC-modellen er en gittermodel hvor partikler ikke må overlappe og hvor hver partikel tildeles en tilfældig energi i hvert gitter punkt.

Modellens kryptiske navn er en forkortelse for »Rome-München-Copenhagen«, der henviser til den flyrute, hvor modellen blev undfanget. I flyet sad Thomas Schröder og Jeppe Dyre på vej tilbage fra en konference om glasser og diskuterede, hvad man kunne stille af krav til en model for en dej væske. I forbindelse med dette opstod ideen til RMC-modellen.

Projektets overordnede formål har været, at undersøge denne model for glasegenskaber. I denne proces har vi regnet på termodynamikken i modellen. Denne er forholdsvis triviel, mens dynamikken er mere kompleks. Undervejs i projektet er der udviklet et Fortran90 program til Monte Carlo simuleringer af modellen. Temperaturen og tætheden af partikler må forventes at have en stor betydning dynamikken, og der er derfor lavet simuleringer, hvor disse er varieret. Outputtet fra programmet er den tidslige udvikling af partikelkoordinater og energier. Disse er undersøgt på forskellige måder for at forstå dynamikken. En del af projektet har også været at klarlægge hvorfor modellen kan forventes at have de rigtige egenskaber - samt at finde termodynamikken i modellen. Arbejdet med modellen er ikke dog fuldstændigt, og det vurderes at modellen har potentiale til at blive undersøgt videre.

Den personlige motivation for projektet udspringer dels i en interesse for computerfysik og dels i en interesse i glas-fysik. En del af arbejdet i løbet af projektforløbet har bestået i at udvikle programmet til at simulere dynamikken. Undervejs er der lavet utallige programmer, som gradvist er blevet forbedret og tjekket for fejl. Ingen i gruppen havde tidligere programmeret i Fortran90, men dette blev lært i løbet af projektet. En anden vigtig del har bestået i at databehandle og analysere koordinat-

filerne fra programmet, for at forstå dynamikken i systemet, og denne analyse kan sagtens fortsættes. Desuden har arbejdet bestået i del matematisk gymnastik, for at udregne forskellige analytiske udtryk og approximationer. Sidst er der lavet et mindre litteratur studie for at kunne vurdere modellen i lyset af andre modeller. Undervejs i projekt forløbet har gruppen deltaget i IMFUFA's studiekreds omhandlende glasser. Glasgruppen har været til stor hjælp gennem hele projektforløbet.

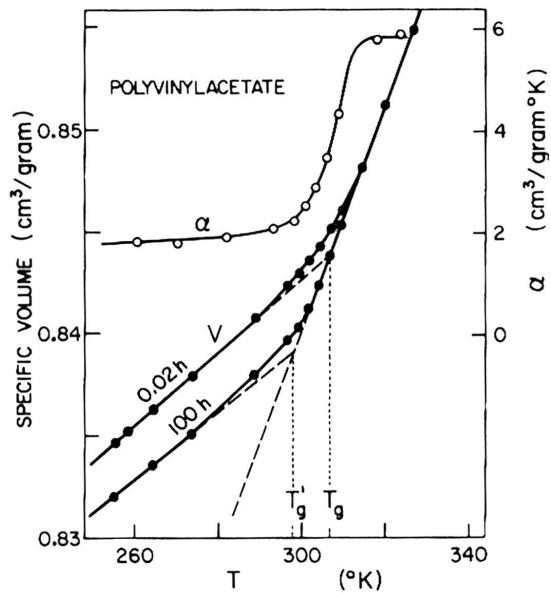
## 1.1 Rapportens opbygning

Kapitel 2 og 3 er af mere teoretisk karakter og vil kunne udelades af nogle. Det første omhandler fænomenologien omkring seje væsker og glasovergange, mens det andet omhandler computersimuleringer generelt. Herefter følger et kapitel om selve RMC-modellen. Ideen med - og baggrunden for RMC-modellen gennemgås, og den sammenholdes med lignende modeller. I dette kapitel udregnes også termodynamiske størrelser og der udledes en middelhoprate for systemet. Kapitel 5 omhandler programmet til at Monte Carlo simuleringen. I kapitel 6 gennemgås og diskuteres de fundne dynamiske egenskaber for modellen. I kapitel 7 samles op på trådene og resultaterne diskuteres indbyrdes. Herefter følger en konklusion. Der er tre appendix: matematiske mellemregninger, »finite-size« effekter og Fortran90-program koden. Bagerst findes en litteraturliste.

## 2 Seje væsker og glasovergange

En *sej væske* er – som navnet antyder – en væske, der flyder langsomt. Man kan fx. tænke på shampo eller honning i forhold til vand. En *sej væske* er således karakteriseret ved en høj viskositet,  $\eta$ , idet viskositeten netop er et mål for flydemodstanden i en væske, og dermed hvor let molekylerne i en væske kan bevæge sig i forhold til hinanden.

Der findes grundlæggende to forskellige måder at frembringe en *sej væske*: (under)afkøling eller trykpåvirkning. De fleste væsker kan underafkøles, dvs. at væsken kan køles forbi dens smeltepunkt uden at væsken krystalliserer. Den underafkølede tilstand er en metastabil ligevægtstilstand, og væsken vil altså forblive i denne tilstand, hvis den ikke påvirkes udefra. Ved fortsat nedkøling vil væskens volumen (og entalpi) formindskes samtidig med, at densiteten og viskositeten stiger.



**Figur 2.1** På figuren ses en nedkølingskurve for polyvinylacetate. Afhængig af nedkølingsraten falder systemet ud af ligevægt ved forskellige temperaturer. På figuren ses også udvidelseskoefficienten  $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ , som i glasovergangen ændres kontinuert fra en væskeværdi til en faststofværdi. Fra Zallen [1983] (efter Kovacs, 1958)

Når man køler på en væske sker der i virkeligheden det, at man bringer væsken infinitesimalt ud af ligevægt, hvorefter der indstiller sig en ny ligevægt i væsken. To processer bidrager til et nyt ligevægts-volumen (se figur 2.2):

**Vibrationelt:** I bindingerne i molekylerne og mellem molekylerne er der termiske vibrationer. Da vibrationerne foregår i anharmoniske potentialer vil ikke kun amplituden af udsvingene blive mindre, men også middel bindingslængden vil reduceres. En mindre bindingslængde er ensbetydende med et mindre ligevægtsvolumen.

**Strukturel omlejring:** Bedre pakning af molekyler vil generelt medfører en lavere potentiel energi. Når temperaturen sænkes vil molekylerne derfor foretage en strukturel omlejring for at pakke tættere.

Når væskens viskositet stiger, vil den strukturelle omlejring tage længere og længere tid og på et tidspunkt vil denne tid overstige nedkølingshastigheden, og væsken falder ud af ligevægt. Væskens volumenkurve vil da bøje af fra væskekurven og få en lavere hældning, som er nogenlunde den samme hældning som krystallens. Dette skyldes, at væskens konfiguration »stivner« således, at molekulær omstrukturering ikke længere er mulig, og dermed er det eneste bidrag til volumenændring det vibrationelle – ligesom i et fast stof.

Denne overgang er kontinuert og kaldes en glasovergang. Glasovergangen indtræder altså, når den sejtflydende væskes relaxationstid overstiger nedkølinghastigheden. Dermed er glasovergangstemperaturen,  $T_g$ , bestemt af den eksperimentelle tidsramme. På figur 2.1 ses en  $(T, V)$ -kurve for polyvinylacetate nedkølet med to forskellige hastigheder. Det ses, at kurven for den langsomme nedkøling bøjer af senere end den hurtige nedkøling, hvilket giver to forskellige glastemperaturer,  $T'_g$  og  $T_g$ .

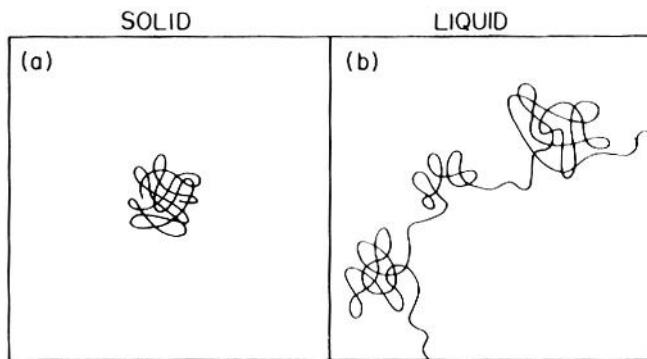
Som det fremgår er glasovergangen altså ikke en klassisk termodynamisk faseovergang, men snarere et kinetisk eller dynamisk fænomen [Ritort & Sollich, 2003].

## 2.1 Non-Arrhenius

Den opførsel beskrevet ovenfor er sådan set ikke overraskende: volumen af en væske forventes at falde med faldende temperatur og med et mindre volumen bliver densiteten større, og man vil forvente, at viskositeten stiger. Det som kan virke overraskende er den store rate, hvormed viskositeten stiger med underafkølingen. Ved at antage en aktiveret opførsel kunne en simpel model for viskositetens store temperaturafhængighed være Arrhenius-ligningen

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (2.1)$$

hvor  $E_A$  er en aktiveringsenergi.



**Figur 2.2** Principskitse af trajektorie af massecentrum for et molekyle i hhv. en væske og et fast stof (fra [Zallen, 1983]).

I de fleste glasformende væsker observeres imidlertid store afvigelser fra Arrhenius-opførsel med faldende temperatur. På figur 2.3 ses et Arrhenius plot ( $\log_{10} \eta$  som funktion af  $T_g/T$ ) for forskellige væsker. Glastemperaturen,  $T_g$ , er her en skaleringsparameter valgt således at viskositeten ved  $T_g$  har en værdi på  $10^{12}$  Pas. Som det ses varierer kurverne for de forskellige materialer fra en næsten Arrhenius-opførsel (en ret linie i dette plot) til en opførsel, der afviger betydeligt fra denne (kurverne med et »buet« forløb). Det er almindeligt at klassificere af væsker ved det såkaldte fragilitetsindex,  $m$ , defineret ved hældningen af kurven i  $T_g$

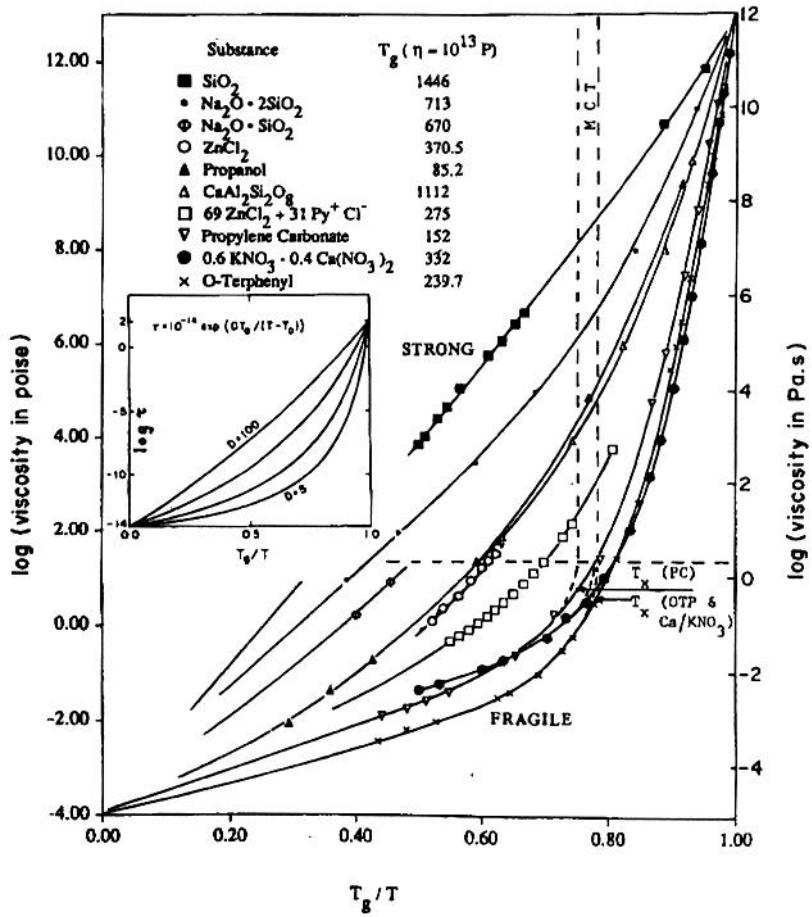
$$m \equiv \left. \frac{\partial \log_{10}(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (2.2)$$

Væsker med et højt fragilitetsindex (typisk  $50 - 150$ ) kaldes »fragile«, mens væsker, som er Arrhenius ( $m \approx 16$ ), kaldes stærke væsker.

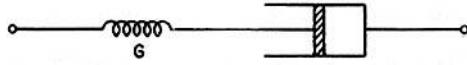
## 2.2 Relaxation

En dej væske har en viskositet i størrelsesordenen  $10^8 - 10^{13}$  Pa·s. Til sammenligning er vands viskositet ved stuetemperatur af størrelsen  $10^{-3}$  Pa·s [Harrison, 1976]. Ved denne viskositet er væsken viskoelastisk, dvs. den udviser både faststofegenskaber (elastiske egenskaber) samt væskeegenskaber (flydeegenskaber), hvilket er årsagen til, at en sejtflydende væskes egenskaber bliver tidsafhængige.

Denne opførsel kan modelleres med et Maxwell-element (se figur 2.4), hvor fjederen repræsenterer de elastiske, instantane respons og støddæmperen repræsenterer det langsomme flow i væsken [Harrison, 1976]. Hvis væsken antages Newtonsk under flow (hastighedsraten,  $\dot{\epsilon}_N$ , er proportional med stresset,  $\sigma$ ) og de elastiske egenskaber



**Figur 2.3** Arrhenius plot af data for forskellige materialer. Glastemperaturen er defineret til  $\eta = 10^{12}$  Pas. De såkaldt stærke væsker er dem som udviser Arrhenius opførsel, dvs. følger en ret linie på et log-plot, mens de fragile væsker har en tilsyneladende aktiveringsenergi, der er temperaturafhængig. De buede kurver længst til højre på figuren er de fragile væsker. Fra [Angell, 1988].



**Figur 2.4** Et Maxwell-element er en fjeder og en støddæmper i parallel. Fra [Harrison, 1976]

antages at følge Hookes lov (forskydningen,  $\epsilon_H$ , er proportional med stresset,  $\sigma$ ) kan følgende ligninger opstilles for systemet:

$$\begin{aligned} \text{Newtons Lov} &: \sigma = \eta \dot{\epsilon}_N \\ \text{Hookes Lov} &: \sigma = G_\infty \epsilon_H \end{aligned}$$

hvor  $\sigma$  er det påtrykte stress,  $\dot{\epsilon}_N$  er forkydningsraten af støddæmperen,  $\epsilon_H$  er fjederens forskydning,  $\eta$  er viskositeten og  $G_\infty$  er det såkaldte instantane shear-modul defineret som grænsen af det frekvensafhængige shearmodul for frekvensen gående mod uendelig,  $G_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G(\omega)$ .

Da den samlede forskydningsrate for de to parallelforbundne elementer er summen af forskydningsraterne fås

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_N + \dot{\epsilon}_H = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G_\infty} \Rightarrow \eta \dot{\epsilon} = \sigma + \frac{\eta}{G_\infty} \dot{\sigma} \quad (2.3)$$

Størrelsen  $\eta/G_\infty$  har dimensionen tid og kaldes Maxwell-relaxationstiden

$$\tau_M = \frac{\eta}{G_\infty} \quad (2.4)$$

For en væske er shear-modulet typisk  $G_\infty \simeq 10^9 \text{ Pa}$  og den typiske viskositet for en dej væske er i størrelsесordenen  $\eta \simeq 10^{12} \text{ Pas}$ , hvormed relaxationstiden bliver i størrelsесordenen  $\tau \simeq 10^3 \text{ s}$  [Harrison, 1976], hvilket også er den almindeligt tilgængelige tidsramme for et eksperiment. Temperaturafhængigheden af  $G_\infty$  er meget mindre end  $\eta$ 's temperaturafhængighed og relaxationstiden,  $\tau$ , for en viskøs væske kan derfor opfattes som et mål for den tid, som en molekylær omstrukturering tager ved en given temperatur. Det ses, at de to størrelser  $\eta$  og  $\tau$  bruges i flæng (idet de stort set er proportionale) i forbindelse med fragilitetskurver (se eksempelvis figur 2.3).

Hvis et Maxwell-element udsættes for et stepinput i strain vil stresset relaxere eksponentielt (»Debye«)

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_M) \quad \text{eller} \quad \sigma(t) = \sigma_0 (1 - \exp(-t/\tau_M)) \quad (2.5)$$

hvor  $\sigma_0 = G_\infty \epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  er størrelsen på stepinputtet).

De fleste viskøse væsker relaxerer imidlertid ikke eksponentielt. En ofte anvendt funktion, der har vist sig at fitte data godt er en såkaldt »stretched exponential« (ofte også kaldet en KWW-funktion):

$$f(t) = f_0 \exp(-(t/\tau)^\beta), \text{ hvor } 0 < \beta \leq 1 \quad (2.6)$$

Her er repræsenterer  $f$  en målelig størrelse, som f.eks. volumen eller enthalpi.

Denne funktion er imidlertid rent empirisk og årsagen til non-Debye relaxation er et af de store spørgsmål inden for glasforskningen.

Hovedspørgsmålet er hvorvidt ikke-exponentiel relaxation er en indre egenskab ved væskeren (det homogene billede) eller om det der observeres for viskøse væsker i virkeligheden er en distribution af eksponentielle relaxationsprocesser, der tilsammen giver det langstrakte forløb (det heterogene billede).

Der er også gjort forsøg på at finde en sammenhæng mellem fragilitet og ikke-exponentiel relaxation [Angell, 1991].

## 2.3 Modeller for viskositeten af en dej væske

Der findes forskellige bud på hvad der er den styrende faktor for viskøse væskers non-Arrhenius opførsel. Her vil vi præsentere nogle af disse, dog uden at gå ind i udledning (eller fortolkning) af disse. Fælles for dem er en forestilling om, at dynamikken i en viskøs væske er karakteriseret ved en form for kollektiv opførsel, dvs. at molekylerne i væskeren ligger så tæt, at de blokerer for hinanden og derfor skal »samarbejde« for at give plads til en omstrukturering.

I fri-volumen modellen antages at glasovergangen indtræder ved et bestemt volumen. Den styrende faktor for den molekulære omstrukturering skulle således være det specifikke volumen til rådighed for hvert enkelt molekyle,  $v_f$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{v_f}\right) \quad (2.7)$$

Denne model er let at visualisere, men stemmer ikke særlig godt overens med eksperimenter [Dyre, 1998].

I Adam-Gibbs-modellen forslås den konfigurationelle entropi,  $S_c$ , (defineret som forskellen mellem entropien af væskeren og entropien af den tilsvarende krystallinske fase) som den styrende parameter

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{S_c T}\right) \quad (2.8)$$

Denne model er i bedre overensstemmelse med data, men den antager at der bag glasovergangen er en underliggende anden ordens faseovergang, hvilket der ikke er eksperimentel evidens for [Dyre, 1998].

Endelig er der shovingmodellen[Dyre et al., 1996]

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{G_\infty(T) V_c}{kT} \right) \quad (2.9)$$

hvor det antages at »aktiveringsenergien« hænger sammen med de elastiske egenskaber af den omkringliggende væske og den energi det koster det enkelte molekyle at »skubbe« den omkringliggende væske til side.

Shoving-modellen mangler stadig at blive grundigt testet.

## 2.4 Energilandskaber

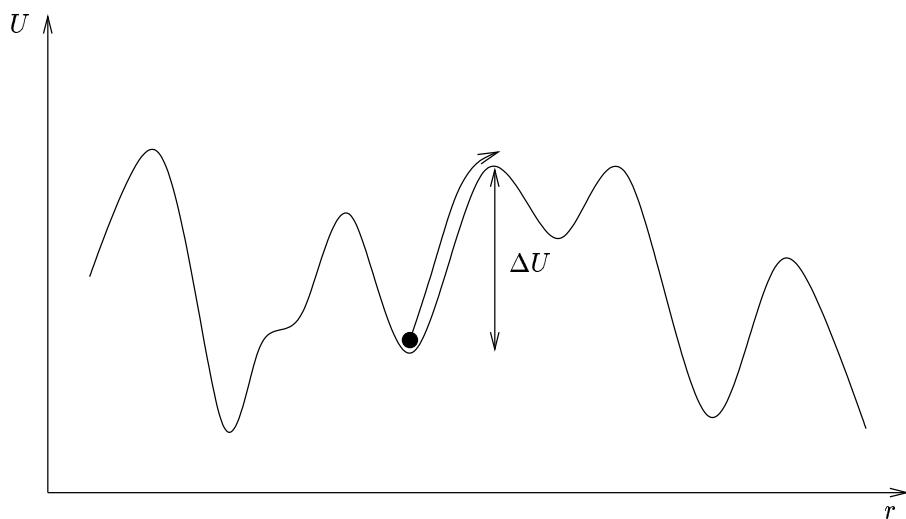
Ideen med at beskrive en viskøs væskes dynamik i termer af et punkts bevægelse på den  $3N$ -dimensionelle potentielle energi hyperflade går tilbage til Goldstein [1969].

Et energilandskab er en hyperflade i det  $(3N + 1)$ -dimensionelle rum, der udgøres af den potentielle energi,  $U$ , som funktion af samtlige molekylers positioner ( $3N$  koordinater). Ved denne repræsentation af et systems tilstand udgør systemet et punkt, der bevæger sig rundt på denne flade med en hastighed, der afhænger af temperaturen. Selve energilandskabet er uafhængig af temperaturen, mens sandsynlighed for at systemet befinner sig i en tilstand/et punkt er givet ved en Boltzmann faktor,  $e^{-\frac{U}{kT}}$ .

Ved tilstrækkelig lave temperaturer vil højden på energibarriérene i energilandskabet være sammenlignelige med eller større end den termiske energi, og man kan forestille sig at systemet er fanget i et minimum på denne overflade i længere tid indtil en termisk fluktuation bringer systemet over en barriere. Figur 2.2 illustrerer forskellen på dynamikken i et fast og i en viskøs væske. I det faste stof oscillerer systemet omkring en ligevægtsposition (et minimum). I den viskøse væske vil denne dynamik også være fremherskende, dog afbrudt af at kortvarige "flow-events", hvor en reel omstrukturering af et antal molekyler finder sted<sup>1</sup>. Denne forestilling om dynamikken i en væske bekræftes af computersimuleringer [Schrøder et al., 2000].

---

<sup>1</sup>Figuren er oprindelig tænkt til at vise bevægelsen af et enkelt molekyle i hhv. fast stof og væske, men figuren kan ligeså godt opfattes abstrakt som systemet repræsenteret ved et punkt på den potentielle energi-hyperflade



**Figur 2.5** Skitse af et energilandskab i to dimensioner, dvs. den potentielle energi som funktion af alle systemets partiklers positioner. Systemet er således repræsenteret ved en partikel, og på tegningen befinner systemet sig i et lokalt minimum. For at en omstrukturering i systemet kan finde sted skal partiklen altså over en af barriererne. Hvis middelenergien af systemet er højere en maximum på den højeste barriere vil systemet ikke ”mærke” de forskellige barrierer (eller minima), mens hvis middelenergien er væsentligt lavere vil systemet have svært ved at krydse barriererne, og dermed være fanget i dette minimum.

# 3 Monte Carlo simuleringer

Computersimuleringer giver mulighed for at udforske modeller og teorier, som det ellers ikke er muligt at undersøge enten på grund af eksperimentelle vanskeligheder eller fordi det er vanskeligt at regne analytisk på tingene.

Der findes forskellige typer af computersimuleringer af klassiske modeller. I »Molecular Dynamics« (MD-simuleringer) løse de klassiske bevægelsesligninger (dvs. Newtons love) nummerisk, mens MC-simuleringer baseres på brug af tilfældige tal og statistisk mekanik. I dette kapitel ses nærmere på MC-simuleringer.

## 3.1 Teoretisk fundering af MC-metoden

Princippet i MC-simuleringer bygger på *Monte Carlo integration*. Med denne metode kan man approximere værdien af et besværligt integrale ved brug af tilfældige tal (heraf henvisningen til kasino-byen »Monte Carlo«). Lad os antage at vi ønsker at finde integralet  $I = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$ . Efter en ligefordeling vælges tilfældige  $x$ -værdier indenfor intervallet  $\Delta x = x_2 - x_1$ . For hvert  $x$  findes  $f(x)$  og der udregnes en middelværdi  $\langle f(x) \rangle$ . Integralet kan nu approximeres med  $I \simeq \Delta x \langle f(x) \rangle$ .

Et statistisk mekanisk system bestående af  $N$  partikler kan beskrives i et  $6N$ -dimensionelle faserum – udspændt af partiklernes impuls- og stedvektorer. Et punkt i faserummet repræsenterer således en tilstand for systemet. En makroskopisk størrelse,  $\langle A \rangle$ , for et system kan findes som et vægtet gennemsnit over alle tilstande. Sandsynligheden for, at systemet befinner sig i et volumenelement,  $dV$ , i faserummet, er givet ved

$$\frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{Z} dV \quad (3.1)$$

hvor  $Z = \int e^{-\frac{E}{kT}} dV$  er tilstandssummen (normeringsfaktoren).

$\langle A \rangle$  kan da findes som

$$\langle A \rangle = \frac{\int A e^{-\frac{E}{kT}} dV}{\int e^{-\frac{E}{kT}} dV} \quad (3.2)$$

hvor både  $A$  og energien,  $E$ , er en funktion af samtlige partiklers positioner og hastigheder.

Dette integrale bliver hurtigt uoverskueligt, idet der skal integreres over  $6N$  variable (hvor  $N \propto 10^{23}$ ). Istedet kan man lave en »sampling«, hvor nogle enkelte punkter i faserummet udvælges

$$\langle A \rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^M A_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{i=1}^M e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (3.3)$$

For  $M \rightarrow \infty$  er det klart at dette udtryk approximerer ligning 3.2 (for en diskret model, f.eks. Isingmodellen, skal ligning 3.2 allerede forstås som en diskret sum).

Men selv om dette er en forenkling i forhold til at skulle udføre  $6N$  integraler, er det stadig ineffektiv metode, idet en tilfældig udvælgelse af punkter i faserummet vil resultere i en stor mængde punkter der ikke vægter ret meget i summen, fordi punktet (der svarer til en tilstand) ikke er særlig sandsynlig.

### Importance sampling

Istedet kan man lave en »importance sampling«. Ideen bag dette er ligning 3.2 kan omskrives til [Allen & Tildesley, 1991]:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A e^{-\beta E} dV}{\int e^{-\beta E} dV} \quad (3.4)$$

$$= \frac{\int A e^{-\beta E} D^{-1} D dV}{\int e^{-\beta E} D^{-1} D dV} \quad (3.5)$$

hvor  $D$  er en vilkårlig fordelingsfunktion.

De to udtryk i ligning 3.5 er jo i virkeligheden et vægtet gennemsnit for fordelingen  $D$ , hvorfor vi kan vælge  $\langle A \rangle$  på følgende måde

$$\langle A \rangle = \frac{\langle A e^{-\beta E} D^{-1} \rangle_D}{\langle e^{-\beta E} D^{-1} \rangle_D} \quad (3.6)$$

Disse vægtede gennemsnit kan så igen approximeres med en sum, hvor  $S$  er antallet af tilstænde, der summes over for at finde en middelværdi, og *tilstandene er valgt, således at de opfylder fordelingen D*:

$$\langle A \rangle \simeq \frac{\frac{1}{S} \sum_{i=1}^S A_i e^{-\beta E_i} D_i^{-1}}{\frac{1}{S} \sum_{i=1}^S e^{-\beta E_i} D_i^{-1}} \quad (3.7)$$

Her ville det være oplagt at vælge Boltzmann-fordelingen,  $D_i = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}$ , hvorved den ovenstående sum reducerer til

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{S} \sum_{i=1}^S A_i \quad (3.8)$$

En metode til at generere et sådant kanonisk ensemble er Metropolis algoritmen.

### Metropolisalgoritmen

Metropolis algoritmen er en metode til at udvælge tilstande, så de har den ønskede Boltzmann-fordeling. Algoritmen er som følger [Metropolis et al., 1953] [Allen & Tildesley, 1991]:

For et system i ligevægt tillades en overgang fra tilstand  $i$  til tilstand  $j$  med overgangssandsynligheden:

$$P_{i \rightarrow j} = \begin{cases} 1 & \text{for } E_j < E_i \\ e^{-\frac{\Delta E}{kT}} & \text{for } E_j > E_i \end{cases} \quad (3.9)$$

En ny »prøve-tilstand« findes ved at flytte en tilfældig partikel i en tilfældig retning. Energiændringen ved dette træk,  $\Delta E = E_j - E_i$ , afhænger af det specifikke potentiale, der er pålagt partiklerne (se afsnit 3.3). Den samme tilstand vil med stor sandsynlighed optræde flere gange, hvis et træk ikke tillades. I såfald vil denne tilstand blot indgå flere gange i summen i ligning 3.8.

Metropolis et al. [1953] har vist at denne metode, dels er ergodisk (enhver tilstand kan nås fra enhver anden tilstand i et endeligt antal skridt), dels frembringer et kanonisk ensemble.

## 3.2 MC-simulering og dynamik

Eftersom en MC-simulering i al sin enkelthed går ud på at generere en serie af tilstande, der skal indgå i et vægtet gennemsnit med henblik på udregning af en eller anden statisk størrelse (f.eks. en middelenergi), er det ikke indlysende, at en MC-simulering kan bruges til at beskrive af den tidslige udvikling af dynamikken i et system.

Med nogle fornuftige begrænsninger på et MC-ryk, kan man imidlertid godt argumentere for, at det er meningsfuldt at betragte dynamikken i en MC-simulering.

Ved at partikler kun kan rykke til et nabosite i et gitteret, er kravet om lokal partikelbevarelse<sup>1</sup> eksempelvis opfyldt. Der er mange eksempler i litteraturen på at MC-simuleringer bruges til at beskrive dynamik, se f.eks. [Kob & Andersen, 1993b], [Fusco et al., 2002] og [Bulnes et al., 1998]).

### 3.3 Potentialer

I den måske simpleste model af en væske beskrives væskens molekyler som sfæriske kugler (evt. med forskellig diameter), som interagerer via et givent potentiiale.

Det simpleste potentiiale er et såkaldt »hard-sphere«-potentiiale, hvor der ses bort fra interne molekylære frihedsgrader, samt intra-molekylær tiltrækning. Dette vil give en partikel-partikel-interaktion, hvor frastødningen er uendelig stor, hvis kuglerne overlapper og ellers er 0. Dette kan skrives som

$$V_{ab}(r_{ab}) = \begin{cases} \infty & \text{hvis } r_{ab} < D_{ab} \\ 0 & \text{hvis } r_{ab} > D_{ab} \end{cases} \quad (3.10)$$

hvor  $r_{ab}$  er afstanden mellem centrum af kugle  $a$  og  $b$  og  $D_{ab} = 1/2D_a + 1/2D_b$  er givet ved diameteren af de to kugler.

Med dette potentiiale opfattes væskens molekyler som billiard kugler, der kun »mærker« hinanden, når de støder sammen, men ellers bevæger sig fuldstændig uafhængigt af hinanden.

Lennard-Jones potentiaret er et lidt mere realistisk, men stadig simpelt potentiale, der imiterer van der Waalske kræfter. Dette potentiare kan beskrives således

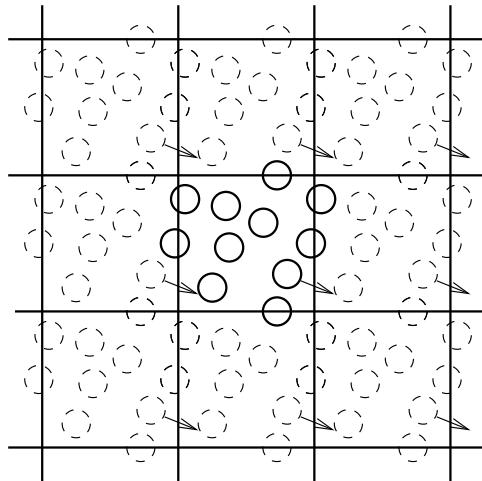
$$V_{ab}(r_{ab}) = \varepsilon_{ab} \left[ \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right], \quad (3.11)$$

hvor  $\varepsilon_{ab}$  sætter en energiskala og  $\sigma_{ab}$  kan ses som en typisk afstand mellem to nabopartikler (funktionen har minimum ved  $r_{ab} \simeq \sigma_{ab}$ , og ved tilpas lav temperatur vil  $r_{ab}(t)$  vibrere omkring dette minimum). Første led i dette udtryk beskriver den store frastødning mellem molekyler ved korte afstande, mens andet led beskriver den hurtigt aftagende intermolekylære tiltrækning.

Potentiaret bruges til at udregne energiændringen i hvert MC-træk. Potentiaret mellem molekylerne udregnes oftest parvis ud fra den antagelse, at kraften mellem to partikler er tilnærmelsesvis uafhængig af andre molekyler i omegnen.

---

<sup>1</sup>der skal også gælde at en partikel kun flytter sig lokalt og ikke pludseligt »trylles« til en ny position



**Figur 3.1** Illustration af periodiske randbetingelser i 2 dimensioner. I midten ses systemet (fuldt optegnet), der er omgivet af billede af sig selv. En partikel, der bevæger sig ud over randen kommer ind i systemet igen fra den modsatte side.

### 3.4 Periodiske rande

I en simulering af et system må der nødvendigvis være et endeligt antal partikler. I praksis er det ofte et meget lille antal sammenlignet med den termodynamiske grænse ( $\propto 10^{23}$ ). En måde, der ofte anvendes til at imitere et system i bulk, er ved at indføre periodiske rande, hvor systemet er omgivet af billede af sig selv, se figur 3.1. En partikel, der vandrer ud over randen, kommer ind i systemet fra den modsatte side.

Men selv med periodiske randbetingelser, kan der opstå systematiske fejl som følge af, at systemet er endeligt. Disse fejl kaldes finite-size effekter og ved simuleringer bør man altid sikre sig at disse fejl er minimale.

### 3.5 Gittermodeller

En diskretisering af både rum og interaktioner vil medføre en effektivisering af en MC-simulering. Dette kan opnås ved at lade partiklerne leve på et gitter, som for eksempel et almindeligt kvadratisk gitter, og derved begrænse de mulige retninger partiklen kan gå i.



# 4 RMC modellen

I første del af dette kapitel præsenteres og diskuteres RMC-modellen. Anden del af kapitlet er af en mere praktisk karakter, hvor bl.a. forskellige analytiske udtryk og approximationer for termodynamiske og dynamiske størrelser i modellen udregnes.

## Kort beskrivelse af RMC-modellen

RMC-modellen er en latticemodel i 3 dimensioner, hvor  $N$  ud af  $N_g$  gitterpladser er besat med partikler, dvs. systemet har en densitet  $\rho = \frac{N}{N_g}$ . Hver partikel tildeles sit eget energilandskab, hvilket vil sige, at hver partikel tildeles en tilfældig energi i hvert site på gitteret. I modellen er der (endnu) ikke indført anden form for interaktioner mellem partikler end et »hard core«-potentiale, der blot betyder, at partikler ikke må overlappe.

## Krav til modellen

De krav man kunne stille til en model for en dej væske:

1. Modellen skal have den rigtige termodynamisk grænse, dvs. intensive variable (som tryk, densitet, temperatur) skal forblive intensive, og ekstensive variable (entropi, volumen) skal forblive ekstensive
2. Dynamikken i modellen skal ligeledes have den rigtige grænse, dvs. at forskellige relaxationsfunktioner ikke må afhænge af systemstørrelsen.
3. Modellen skal efterligne karakteristika for en dej væske

## 4.1 Motivation for modellen

I det følgende ses på de tanker, der er har ledt frem til RMC-modellen, og hvordan man sikre sig at kravene bliver opfyldt, bl.a. ved at diskutere alternative modeller.

### 4.1.1 MD-simuleringer

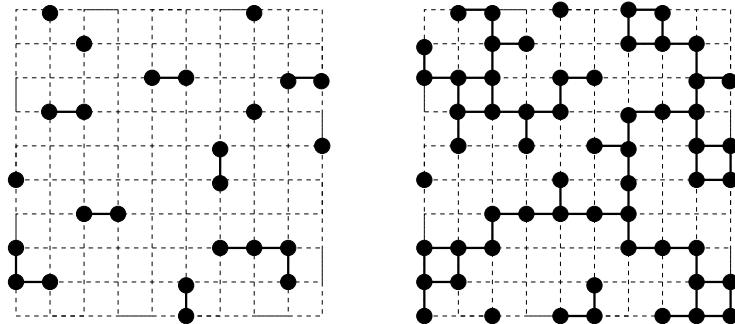
Schrøder [2000] har ved MD-simuleringer af en model-væske (en »binær-LennardJones væske«) blandt andet undersøgt væskens bane i energilandskabet og fundet, at systemet ved tilstrækkelig lave temperaturer er lokaliseret (på nær nogle termiske vibrationer) i et minimum i lang tid, for dernæst at hoppe til en ny placering [Schrøder, 2000].

Schrøder fandt også, at man kunne tilnærme denne opførsel med »inherent dynamics«. Inherent dynamics består i, at man til hvert tidsskridt »quencher« systemet – dvs. knytter placeringen i energilandskabet til det nærmeste minimum. Hvert minimum tilskrives et område (»basin of attraction«), og hvis systemet befinner sig indenfor dette område, hører det til dette minimum. Denne quenchede udgave af væskens dynamik udviser kvalitativt (og til en vis grænse kvantitativt) de samme dynamiske egenskaber som den »rigtige« dynamik. I de temperaturområder, hvor hopping dominerer dynamikken, er det meningsfuldt at knytte systemet til det nærmeste minimum. Her kan inherent dynamics opfattes som en slags grovkornet udgave af den rigtige dynamik, idet vibrationerne så at sige tages ud af dynamikken. Ved de højere temperaturer hvor systemet har så stor energi, at det ikke »mærker« energibarriererne i energilandskabet, har det naturligvis ikke rigtig mening, idet man ved quenching påtvinger systemet en kunstig hopping-opførsel.

### 4.1.2 Energilandskabet

På baggrund af observationerne i [Schrøder, 2000], kunne man forsøge at modellere en væske med en endnu simplere model, der blot lader systemet hoppe mellem energiminima i et uordnet energilandskab. Det næste simplificerende skridt ville være at lade systemet være repræsenteret ved et punkt i et  $D$ -dimensionelt energilandskabsgitter (hvor  $D = 3N$  og  $N$  er antallet af partikler), og dermed se bort fra den rumlige uorden og kun koncentrere sig om den energetiske uorden. En yderligere simplificering er, at erstatte komplekse energetiske interaktioner med tilfældighed [Wolynes, 1992]. Herefter er det muligt at foretage en vældig effektiv MC-simulering af partiklens dynamik, idet disse simplificeringer gør det muligt at komme væsentlig længere ned i temperatur og op i sample-størrelse.

Sådanne modeller findes i [Dyre, 1995] og [Bässler, 1987]. Disse modeller har imidlertid det problem, at dynamikken afhænger af systemets totale antal partikler,  $N$ , der er en ekstensiv størrelse. Forklaringen er at den største energibarriere, som partiklen i energilandskabet skal forcere for at vandre frit samplet, er afhængig af dimensionen af gitteret (der er afhængig af antallet af partikler,  $D = 3N$ ). Dette kan formuleres i termer af percolationsteori, som omhandler den effekt man opnår ved at variere »graden af forbundethed« i et (stokastisk) system med tilfældigt valgte variable [Zallen, 1983]. På et kubisk gitter kan man fx. variere antallet af markerede sites og definiere, at to sites er forbundne, hvis de er nærmeste naboer og de begge er markerede. Brøkdelen af markerede sites kaldes  $p$ . Der findes en bestemt værdi,  $p_c$ , hvor systemet



**Figur 4.1** Et kubisk gitter, hvor hhv. 0.25 og 0.6 af gitterpladserne er udfyldt. Når udfyldningsgraden 0.6 er der opstået en sti gennem gitteret.

percolerer, dvs. at der opstår en sti igennem hele gitteret<sup>1</sup>. På figur 4.1 illustreres dette med et 2-dimensionelt kubisk gitter, hvor  $p = 0.25$  og  $p = 0.6$ . For den lave værdi af  $p$  ses, at der kun findes små isolerede »øer« af markerede sites, mens der for den højere værdi af  $p$  tydeligvis opstår en sti gennem gitteret. Thresholdværdien  $p_c$  for sitepercolation i et 2-dimensionelt gitter er fundet til 0.593, mens den for et kubisk gitter i tre dimensioner er 0.311 [Zallen, 1983] (og naturligvis er  $p_c = 1$  i det en-dimensionelle tilfælde).

En percolationsenergi kan nu oplagt defineres ved ligningen [Schrøder & Dyre, 2002]

$$\int_0^{E_c} D(E) dE = p_c \quad (4.1)$$

hvor  $D(E)$  er en fordelingsfunktionen for energierne og  $p_c$  er percolations-threshold. For en boks-fordeling (ligning 4.2) betyder det, at  $E_c = p_c$ .

Gitter-energilandskabs-modellen har altså den uønskede sideeffekt at threshold-energien afhænger af partikel antallet (idet dimensionen af energilandskabet er  $D = 3N$ ), dvs. at det skulle blive lettere og lettere for systemet at bevæge sig rundt i energilandskabet, jo flere partikler man inkluderer i systemet. Det strider imod intuitionen, der siger at densiteten – og ikke antallet af partikler – burde være den afgørende faktor for, hvor hurtig eller langsom dynamikken i systemet er.

Dette problem kunne i principippet løses ved at konstruere en energifordeling, der opfylder kravet om rigtig dynamisk skalering. Dette vil imidlertid medføre, at energierne gennemsnitlig skal blive større, jo højere dimensionen af gitteret, hvilket vil have den uheldige konsekvens at middelenergien pr. partikel stiger med dimensionen. Dette ville være i strid med den termodynamiske grænse. Dette problem har været forsøgt afhjulpet ved indførelsen af en antagelse om at »flow-events« er lokaliserede i

---

<sup>1</sup>Percolationsteorien omhandler i principippet uendelig store gitre, men samme mekanisme gælder med nogen tilnærmede i endelige gitre

mindre regioner i væsken, således at antallet af partikler eller molekyler, der deltager i en flow-event er fastlagt. Dette indebærer to (potentielle) problemer:

It ignores region-region interactions that may be important because regions are expected to be relatively small. Also, the picture is static and not easy to relate to an actual flow that will deform regions. [Dyre, 1995]

I RMC-modellen undgås skaleringsproblemerne ved at et system eksplisit med alle partikler i et 3-dimensionelt gitter og tildele hver partikel sit eget energilandskab (efter en given fordeling, se afsnit 4.2). Man kan nu argumentere for at dynamikken vil afhænge af intensive størrelser som densitet og temperatur, mens den ikke afhænger af ekstensive størrelser som antallet af partikler eller antal gitterpladser (»volumenet«), hvilket betyder, at modellens dynamiske egenskaber skalerer rigtigt - 2. krav på side 17. Desuden vil de termodynamiske størrelser såsom middelenergi og de deraf afledte størrelser også skalere rigtigt - 1. krav på side 17 (se afsnit 4.4).

#### 4.1.3 »Kinetic constraints«

I RMC-modellen må partiklerne ikke overlappe, hvilket betyder, at de er begrænsede i deres bevægelse (»kinetic constraints«). Højdensetsgrænsen for modellen er interessant, fordi en viskøs væske typisk vil have en høj densitet, og man forestiller sig, at betydningen af at molekyler »fastlåser hinanden« spiller en rolle for den langsomme relaxation, der observeres i disse væsker. Ved lavere temperaturer bliver der, for den enkelte partikel, længere og længere mellem gitterpunkter, der (termisk set) har en lav nok energi. Ved høje densiteter skal den enkelte partikel derfor »samarbejde« med flere partikler for at finde et nyt ligevægtspunkt.

I litteraturen findes talrige eksempler på modeller af tætte systemer, hvor bevægelser i systemet er begrænset given dynamisk regel [Kob & Andersen, 1993a], [Jäckle, 2002] og [Selitto, 2000]. I modellerne indgår imidlertid ikke nogen en energi der kan derfor ikke defineres en temperatur sådan som man kan i RMC-modellen. Ikke desto mindre er disse modeller interessante at sammenligne med RMC-modellen, da dynamikken i høj-temperatur grænsen  $\beta = 0$  udelukkende vil være bestemt af »kinetic constraints«.

## 4.2 Tildeling af energier

Som nævnt skal en partikel i et ethvert gitterpunkt have en tilfældig energi valgt ud fra en given fordeling,  $D_0(\varepsilon)$ . En fordeling kan have forskellige kvaliteter:

1. give en middelenergi, varmekapacitet mm., der stemmer overens med empirien
2. være tilpas simpel, så den er til at regne på

3. kunne implementeres let i et computerprogram

Som den første fordeling til at undersøge RMC-modellen har vi valgt at se på en boks-fordeling,

$$D_0(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{for } 0 < \varepsilon < 1 \\ 0 & \text{ellers} \end{cases} \quad (4.2)$$

der udmærker sig ved at opfylde 2. og 3. punkt, idet den er nem at implementere i et computerprogram, da der findes mange algoritmer til denne fordeling (se afsnit 5.1). Som det ses i afsnit 4.4, er det desuden muligt at finde analytiske udtryk for forskellige termodynamiske størrelser. Boks-fordelingen er ikke valgt for at opfylde 1. punkt.

### 4.3 Valg af enheder

Til at beskrive systemet benyttes dimensionsløs energi, reciprok temperatur, afstand og tid.

Energier skrives i enheder af bredden af boks-fordelingen,  $\delta\varepsilon = 1$ , og følgelig defineres den dimensionsløse reciprokke temperatur,  $\beta$  i enheder af  $1/\delta\varepsilon$ , idet vi sætter  $k_B = 1$ .

Afstanden angives i enheder af afstanden mellem gitterpunkterne. Volumenet af systemet er antallet af gitter punkter,  $V = N_g$ , og densiteten er  $\rho = \frac{N}{N_g}$ , hvor  $N$  er antallet af partikler. For nemheds skyld udtrykkes densiteten ofte som densiteten af huller,  $\rho_h = \frac{N_h}{N_g} = 1 - \rho$ , hvor  $N_h$  er antallet af huller ( $N_g = N_p + N_h$ ).

Tidsskalaen sættes således at  $t = 1$  er den tid hvor alle partikler (i middel) har forsøgt et MC-skridt i alle retninger. Sammenhængen mellem antallet af iterationer med Metropolis algoritmen og tiden er da

$$t = \frac{[\text{antal iterationer med Metropolisalgoritme}]}{6N_p}. \quad (4.3)$$

### 4.4 Termodynamikken i modellen

Ved hjælp af gængs statistisk mekanik, er det muligt at beregne termodynamiske størrelser udfra tilstandssummen for systemet. I det næste udledes tilstandssummen for en enkelt partikel,  $Z_1$ . Efter aflevering af projektrapporten er tilstandssummen for hele systemet,  $Z$ , fundet. Udledningen af denne findes i Appendix D.

Ud fra den valgte energifordeling findes  $Z_1$  ( $\rho \rightarrow 0$  grænsen af  $Z$ ) som:

$$Z_1 = \sum_{i=1}^M e^{-\beta\varepsilon_i} = M \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = M \int_0^1 e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = -M \frac{1}{\beta} (e^{-\beta} - 1) \quad (4.4)$$

hvor  $M$  er antallet af tilstande (antallet af gitterpunkter).

Middelenergien findes som

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} - \frac{1}{e^\beta - 1},$$

der i lav-temperaturgrænsen ( $\beta \rightarrow \infty$ ) og højtemperaturgrænsen ( $\beta \rightarrow 0$ ) findes<sup>2</sup> til

$$\langle \varepsilon \rangle \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{\beta} & \text{for } \beta \rightarrow \infty \\ \frac{1}{2} - \frac{\beta}{12} & \text{for } \beta \rightarrow 0 \end{cases} \quad (4.5)$$

Energien af enkelt partikel afhænger ikke af de øvrige partikler i systemet, men af dens position i gitteret. Dette betyder at middelenergien for det samlede system bare findes ved at gange middelenergien for en enkelt partikel med antallet af partikler

$$\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle \quad (4.6)$$

På figur 4.2 ses, at den teoretiske middelværdi er i overensstemmelse med de fundne i en MC-simulering. Det er værd at bemærke, at højtemperaturgrænsen for middelenergien er den man ville finde for en Gauss-fordeling (der er i overenstemmelse med at energiniveauerne for hele systemet i højtemperaturgrænsen er Gauss-fordelt). I lavtemperaturgrænsen går middelenergien mod en konstant værdi, som er et udtryk for at der er »bund« i energilandskabet.

Varmekapaciteten ved fast volumen findes fra middelenergien som

$$\frac{C_v}{Nk} = \frac{1}{Nk} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\beta^2 \frac{1}{N} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = 1 - \beta^2 \frac{e^\beta}{(e^\beta - 1)^2} \quad (4.7)$$

Den teoretiske varmekapacitet som funktion af temperaturen ( $\frac{1}{\beta}$ ) ses i figur 4.3.

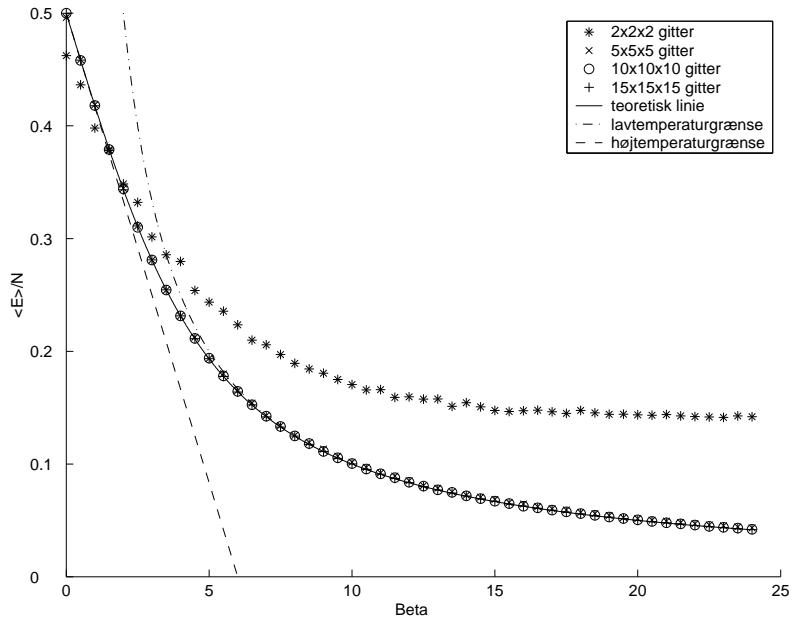
Den teoretiske spredning på energien vil spille en rolle i forbindelse med normering af energikorrelationsfunktionen (afsnit 6.2). Denne findes ud fra sammenhængen  $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle (= \frac{1}{N} \langle \Delta E^2 \rangle) = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$  (det første lighedstegn gælder da varianser kan adderes). Idet

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^M \varepsilon_i^2 e^{-\beta \varepsilon_i} \approx \frac{M}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 D_0(\varepsilon) e^{-\beta E} dE = \frac{-2 + e^{-\beta} (\beta^2 + 2\beta + 2)}{\beta^2 (e^{-\beta} - 1)} \quad (4.8)$$

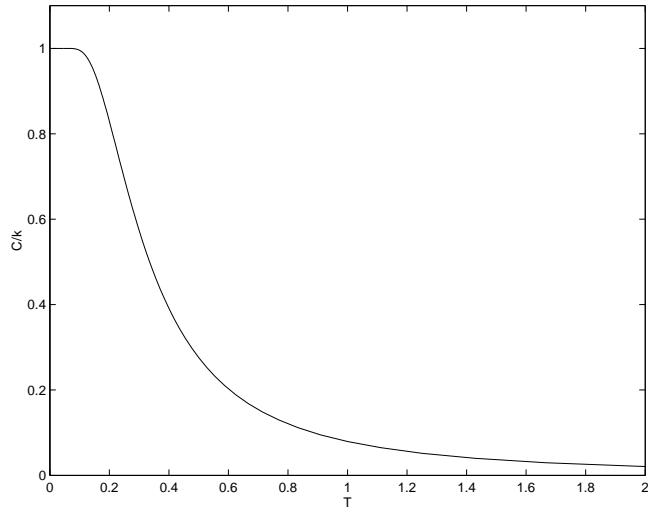
findes variansen til

---

<sup>2</sup>ved rækkeudvikling til 2. orden



**Figur 4.2** Middelenergi pr. partikel  $\frac{\langle E \rangle}{N}$ . Punkter angiver værdier fundet med MC-simulering (Power-MC), og kurver angiver teoretiske værdier.



**Figur 4.3**  $\frac{C_v}{Nk}$  som funktion af temperaturen. Formen på varmekapacitetens temperaturafhængighed i denne model af hænger af valget af energifordeling.

$$\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} - \frac{e^\beta}{(1-e^\beta)^2} \quad (4.9)$$

I [Beierlein, 1999, side 113] udledes den generelle relation

$$\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \Rightarrow \frac{C}{k} = \beta^2 \langle \Delta\varepsilon^2 \rangle, \quad (4.10)$$

Det ses ved sammenligning af ligning 4.7 og 4.9, at denne relation er opfyldt, hvilket kan tjene som en kontrol af vores udregninger.

## 4.5 Dynamikken

Dynamikken i modellen »styres« af Metropolisalgoritmen (diskuteret i kapitel 3). Denne algoritme er i sin natur diskret i tid, idet man i hvert tidsskridt forsøger et hop med en partikel.

I den kontinuerte grænse kan man definere en *hoprate*,  $\Gamma$ , som sandsynligheden pr. tid for en ændring i tilstanden. Dermed vil  $\Gamma dt$  være sandsynligheden for at ændre tilstand i tidsintervallet  $dt$ .

### Detailed balance

»Detailed balance« er kravet om, at der i ligevægt ikke må være en netto sandsynlighedsstrøm mellem to tilstande. For alle tilstandspar  $i$  og  $j$  skal der derfor gælde at

$$P_i \Gamma_{(i \rightarrow j)} = P_j \Gamma_{(j \rightarrow i)} \quad (4.11)$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\Gamma_{(j \rightarrow i)}}{\Gamma_{(i \rightarrow j)}} \quad (4.12)$$

hvor  $P_i$  og  $P_j$  er sandsynlighederne for at være i hhv. tilstand  $i$  og tilstand  $j$  (givet ved Boltzmann-faktorer), og  $\Gamma_{(i \rightarrow j)}$  og  $\Gamma_{(j \rightarrow i)}$  er hopraterne mellem tilstandene.

I overensstemmelse med Metropolis algoritmen, og definitionen af tidsskalaen (se afsnit 4.3) er hopraterne givet ved

$$\Gamma_{j \rightarrow i} = \begin{cases} e^{-\beta(E_i - E_j)} & \text{for } E_i > E_j \\ 1 & \text{for } E_i < E_j \end{cases} \quad (4.13)$$

hvor  $E_i$  og  $E_j$  er energien af systemet i tilstanden  $i$  og  $j$ .

Hopraterne er altså proportionale med sandsynligheden for at et MC-hop accepteres og både højre og venstresiden i ligning 4.12 kan derfor skrives som  $e^{-\beta(E_i-E_j)}$ . Dermed er kravet opfyldt i RMC-modellen.

### Masterligning

Dynamikken i systemet kan nu skrives op ved hjælp af en masterligning, som er en differentialligning i tiden, der beskriver ændringen i tid i sandsynlighed for at systemet befinner sig i en given tilstand. For den  $i$ 'te tilstand opstilles ligningen

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_j (\Gamma_{j \rightarrow i} P_j - \Gamma_{i \rightarrow j} P_i), \quad (4.14)$$

hvor  $\Gamma$  hopraten mellem tilstande og  $P_i(t)$  er sandsynligheden for systemet er i tilstand  $i$  til tiden  $t$ . Ändringen i sandsynlighed for at finde systemet i tilstand  $i$  er således givet ved sandsynligheden for at systemet befinner sig i en anden tilstand  $P_j$  gange hopraten fra tilstand  $j$  til  $i$  fratrukket sandsynligheden for at systemet befinner sig i tilstand  $i$  gange hopraten væk fra denne tilstand.

Denne kontinuitetsligning (ligning 4.14) beskriver en »sandsynlighedsbevarelse« i systemet. I ligevægt skal sandsynlighedstrømmen til en tilstand være lig med strømmen væk fra en tilstand.

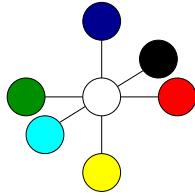
Ligning 4.14 er i virkeligheden et ligningsystem med en ligning for hver tilstand. For RMC-modellen er der

$$M = \frac{N_g!}{(N_g - N)!} \quad (4.15)$$

tilstande, hvilket giver et meget stort differentialligningssystem med en  $M \times M$ -matrix. Via vores MC-simuleringer løser vi dette ligningssystem approximativt. I det næste vil vi dog se på en udledning af en analytisk middelhoprato for systemet.

#### 4.5.1 Middelhopraten

Middelhopraten,  $\langle \Gamma \rangle$ , beskriver dynamikken i systemet til korte tider, idet sandsynligheden for at systemet har ændret tilstand inden for et kort tidsinterval,  $dt$ , i middel er givet ved  $\langle \Gamma \rangle dt$ . På figur 6.3 side 45 ses korttidsdynamikken i en simulering, sammenlignet med det teoretiske fundet i dette afsnit. Mellemregningerne kan findes i appendix A.1 side 83.



**Figur 4.4** Skitse af partikler omkring et hul (hvid kugle). Partiklerne på figuren har ikke samme farve for at illustrerer at de er forskellige. Deres forskellighed kommer af at de har hver deres energilandskab. Hopraten for et hul er da givet ved ligning 4.16.

For en given ligevægtstilstand er der  $J$  tilgængelige nabotilstande<sup>3</sup>. Overgangen til en nabotilstand består i at en partikel hopper ind i et hul. På figur 4.4 ses partikler der omgiver et hul. Den samlede hoprate for systemet er givet ved

$$\Gamma = \sum_{j=1}^J \Gamma_j, \quad (4.16)$$

hvor  $\Gamma_j$  er hopraten af den  $j$ 'te partikel ind i et hul det er nabo til;

$$\Gamma_j = \begin{cases} e^{-\beta(\varepsilon_{j,1} - \varepsilon_{j,0})} & \text{for } \varepsilon_{j,1} > \varepsilon_{j,0} \\ 1 & \text{for } \varepsilon_{j,1} < \varepsilon_{j,0} \end{cases}, \quad (4.17)$$

hvor  $\varepsilon_{j,0}$  er energien af partiklen der hvor den starter, og  $\varepsilon_{j,1}$  er energien af partiklen i hullet<sup>4</sup> (i princippet skulle man bruge energien af hele systemet,  $E$ , men da der kun ses på energiforskelle gör det ingen forskel). Da systemet er i ligevægt vil  $\varepsilon_{j,0}$  være bolzmannfordelt;

$$D_{j,0} = \begin{cases} \frac{\beta e^{-\beta \varepsilon_{j,0}}}{1-e^{-\beta}} & \text{for } 0 < \varepsilon_{j,0} < 1 \\ 0 & \text{ellers.} \end{cases} \quad (4.18)$$

Da  $\varepsilon_{j,0}$  er ukorelleret med  $\varepsilon_{j,1}$  vil denne være givet ved en ligefordeling;

$$D_{j,1} = \begin{cases} 1 & \text{for } 0 < \varepsilon_{j,1} < 1 \\ 0 & \text{ellers.} \end{cases} \quad (4.19)$$

For at finde middelhopraten for systemet skal der integreres over alle de  $2J$  partikelenergier (fra  $-\infty$  til  $\infty$ ). Dette skrives som;

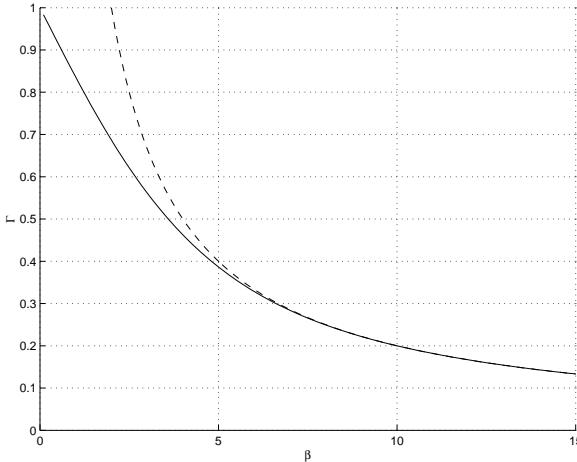
$$\langle \Gamma \rangle = \int^{(2J)} \Gamma \prod_{j=1}^J D_{j,0} D_{j,1} d\varepsilon_{j,0} d\varepsilon_{j,1}, \quad (4.20)$$

Dette  $2J$ -dobbelt integral kan umiddelbart virke lidt uoversueligt, men det er heldigvis muligt at omskrive det, se appendix A.1.  $\langle \Gamma \rangle$  kan skrives som;

---

<sup>3</sup>De overgange der ikke er tilgængelige, er dem hvor to partikler ender med at være i samme gitterpunkt.

<sup>4</sup>se f.eks. afsnit 5.4.3 side 35 om ventetidsalgoritmen



**Figur 4.5**  $\langle \Gamma_i \rangle$  som funktion af  $\beta$ , se ligning 4.22. Den stiplede linier angiver lavtemperatur grænsen, se ligning 4.23.

$$\langle \Gamma \rangle = \sum_{i=1}^J \langle \Gamma_i \rangle = J \langle \Gamma_i \rangle, \quad (4.21)$$

hvor  $\langle \Gamma_i \rangle$  er et dobbeltintegral der kan findes til

$$\langle \Gamma_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_i D_{i,0} D_{i,1} d\epsilon_{i,0} d\epsilon_{i,1} = \frac{2(e^\beta - 1 - \beta)}{\beta(e^\beta - 1)} = 2\beta^{-1} - \frac{2}{e^\beta - 1}. \quad (4.22)$$

I lavtemperaturgrænsen,  $\beta \rightarrow \infty$ , gælder at

$$\langle \Gamma_i \rangle \rightarrow \beta^{-1}. \quad (4.23)$$

$\langle \Gamma_i \rangle$  kan tolkes som middelhoprate for en partikel ind i et hul. Denne er vist på figur 4.5. Som forventet går  $\langle \Gamma_i \rangle \rightarrow 1$  for  $\beta \rightarrow 0$ . Lavtemperaturgrænsen, ligning 4.23, er tilfredsstillende ved  $\beta < 8$ . Her er fejlen mindre end  $10^{-3}$ .

Systemets samlede hoprate er givet ved ligning 4.21. Det er nødvendigt at kende antallet af tilgængelige nabo tilstande,  $J$ . For et gitter punkt ved siden et hul er sandsynligheden for at der er en partikel givet ved  $\frac{N_p}{N_g - 1}$ . For hvert hul er antallet af tilgængelig nabotilstand derfor  $6 \frac{N_p}{N_g - 1}$ , og for hele systemet gælder der (i middel) at

$$\langle J \rangle = N_h 6 \frac{N_p}{N_g - 1}. \quad (4.24)$$

Da  $\langle \Gamma \rangle = \langle J \rangle \langle \Gamma_i \rangle$ , er middelhopraten givet ved

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{12N_h N(e^\beta - 1 - \beta)}{(N_g - 1)(e^\beta - 1)\beta} \simeq N_g \frac{12\rho\rho_h(e^\beta - 1 - \beta)}{\beta(e^\beta - 1)} \quad (4.25)$$

hvor det sidste lighedstegn gælder for store systemer ( $1 - \frac{N_g}{N_g - 1} \ll 1$ ). Idet  $\rho_h = 1 - \rho$ , gælder der for en given system størrelse at  $\langle \Gamma \rangle \propto \rho\rho_h = \rho - \rho^2 = \rho_h - \rho_h^2$ . Udtrykket har en symmetri, således at et system med et hul har den samme  $\langle \Gamma \rangle$  som et system med en partikel. I de systemer vi specielt vil undersøge er  $\rho_h \ll 1$ , og her gælder der at  $\langle \Gamma \rangle \propto \rho_h$ . Af ligning 4.25 (og 4.23) ses endvidere at for lave temperaturer er  $\langle \Gamma \rangle \propto T$ . I højdensitets-/lavtemperaturgrænsen gælder der altså at

$$\langle \Gamma \rangle \propto \rho_h T. \quad (4.26)$$

# 5 Algoritmer og implementering

En stor del af projektet har bestået i at udvikle et MC-simulerings program. I dette kapitel beskrives de anvendte algoritmer, samt hvordan selve implementeringen er foretaget med Fortran90. På nogle punkter er programmet ikke det mest optimale, og der hvor der er mulighed for fremtidige forbedringer vil disse blive kommenteret. Dele af Fortran90 koderne kan ses i appendix C.

Et diagram over strukturen i programmet kan ses på figur 5.1. I det følgende gennemgås de udvalgte dele af programmet.

## Allokering af hukommelse

Programmet starter med at alllokere hukommelse til at gemme data. Den største mængde hukommelse bruges til at gemme partikel- og hulpositioner. Positionen af partiklerne gemmes i tre arrays, der i princippet har den samme information. Et  $L_x \times L_y \times L_z$ -array med partikel numre, et  $N_g \times 3$ -array med partiklernes  $x$ ,  $y$  og  $z$  koordinat, samt et array med deres position i energilandskabet (se afsnit 5.2). Derudover er der et  $N_g \times 3$  array, der holder øje med ændringen af positionen.

Ved at bruge flere arrays spares programmet tid idet man kan udlade nogle gennemsøgninger af et array med positioner. I afsnit 5.5 er en diskussion af hukommelsesforbruget betydning for hastigheden af programmet.

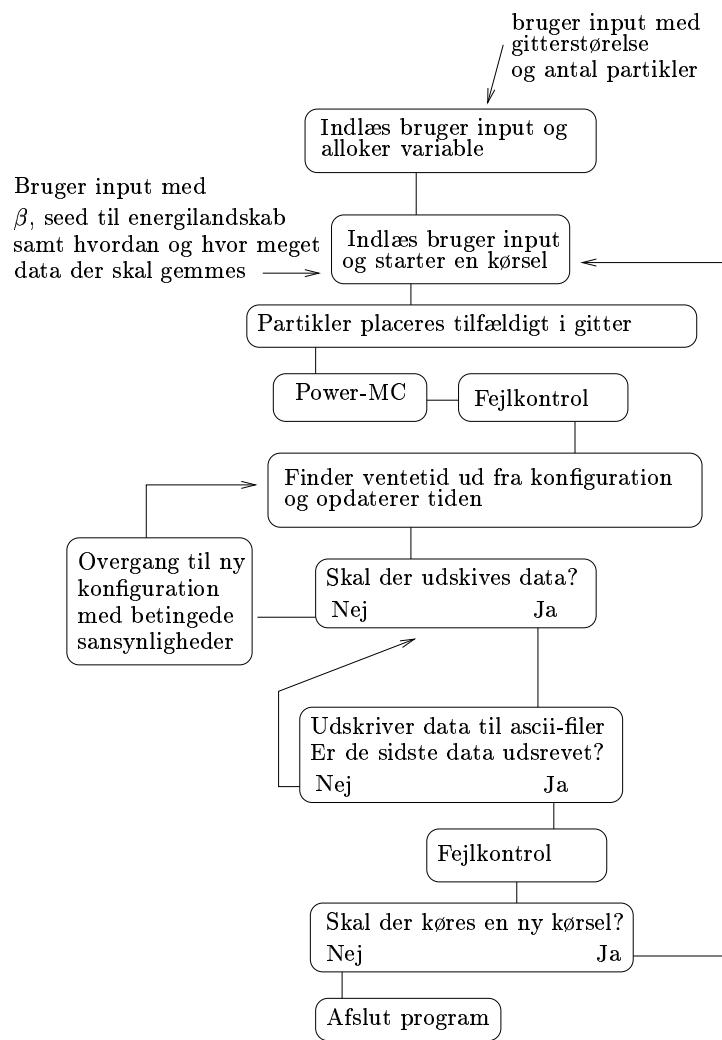
## Start af kørsel

Programmet modtager forskellige input fra brugeren -  $\beta$ , seed til energilandskabet (se afsnit 5.1) samt hvordan og hvor meget data der skal gemmes.

Efter indlæsningen placeres partiklerne tilfældigt i gitteret. Denne tilfældige placering er uden betydning, og kan udelades, idet partiklerne umiddelbart der efter blandes igen med »Power-MC« algoritmen. Power-MC er en algoritme til at bringe systemet i ligevægt, se afsnit 5.3.

## Simuleringsløkke

Programmet er nu klar til at køre selve simuleringerne, men først udskriver det start placeringen og energi af partiklerne. På diagrammet over strukturen vises løkken



**Figur 5.1** Diagram over strukturen af programmet til MC-simulering af RMC-modellen.

som den anvendes i programmet med »ventetidsalgoritmen«, se afsnit 5.4.3. Efter simuleringsløkken er kørt vender programmet tilbage og spørg om der skal køres en ny kørsel.

## Datafiler

Programmet gemmer ændringer af partiklernes positioner til bestemte tider. Data gemmes i blokke, hvor der i hvor der i hver blok gemmes efter en  $\log_2$  tidsskala (f.eks til tiderne 1,2,4,8,16 ... ). Det er derfor muligt at gemme både korttidsdynamik og langtidsdynamik uden at gemme en stor mængde data. Ved at der kun udskrives ændringerne spares plads. Den nye energi af partikler der har rykket udskrives ligeledes. I en anden fil udskrives systemets samlede energi med lineære tidsintervaller. Til standard outputtet (der som udgangspunkt er skærmen) udskives løbende hvor langt programmet er nået (samtid dato og tid). Alle filer udskrives som ASCII tekst. Selve databehandlingen er foretaget med MatLab.

## Fejlkontrol

Som det fremgår af figur 5.1 foretager programmet en fejlkontrol på passende tidspunkter. Her tjekkes for forskellige tænkelige og utænkelige fejl, f.eks om det er overenstemmelse mellem de forskellige arrays med partikel koordinater.

## Kompilering

Programmet er kompileret med Intels Fortran 90 Compiler til Linux version 8.0 [*Intel Fortran Compiler for Linux*, 2004]. Optimeringsflaget »-o« er anvendt. Flaget »-static«, der medtager alle biblioteker, er anvendt da programmet skulle køre på maskiner, der ikke havde kompileren installeret.

## Computerresurser

Computerprogrammet er kørt på regnekластeren på Institut II på RUC. Specifikationerne på disse computere er som følgende:

Fabrikat	Fujitsu Simens Computers
Processor	Intel Pentium 4 HT 2.8 / 512 kb cache
Hukommelse	512 Mb DDR 400

## 5.1 Generering af tilfældige tal

Til simuleringerne af RMC-modellen skal der bruges en stor mængde tilfældige tal: dels skal hver partikel tildeles en tilfældig energi i hvert gitterpunkt, dels skal der trækkes tilfældige tal for hvert hop(forsøg). I begge tilfælde er der nogle overvejelser at gøre i forbindelse med valg af randomgenerator.

For et system med sidelængden  $n$  er der  $n^3$  gitterpladser, og antallet af energier er dermed  $N \cdot n^3$ , hvor  $N$  er antallet af partikler. Ved en given densitet er  $N \propto n^3$  og dermed skalerer antallet af tilfældige energier med  $n^6$ .

De fleste randomgeneratorer er lineære, hvilket betyder, at et nyt tilfældige tal i en serie skabes ud fra det forrige. Med en sædvanlig randomgenerator er det derfor nødvendigt at gemme alle partikelenergier, idet man ikke har umiddelbar adgang til et bestemt tal i serien af tilfældige tal. Det ville være en stor fordel at have en randomgenerator, hvor der er adgang til et givet tal i rækken.

En sådan algoritme findes hos [Press et al., 2003] under navnet »ran4«. Ideen bag denne algoritme er, at det tilfældige tal generes ved »blande« to integers via forskellige bit-operationer med nogle prædefinerede, særligt velegnede tal.

ran4 har vi implementeret som beskrevet i [Press et al., 2003], med den undtagelse at vi har ændret argumenterne i producedurekaldet, fra 1 til 2. Oprindeligt kunne man sætte et seed med et negativt tal, og derefter bede om et nummer i rækken med et positivt tal. Dette er ændret så det i et kald er muligt både at sætte seed, og nummer i rækken. De to input der gives til ran4 et gitterindex (der repræsenterer placeringen af en partikel), og et tal givet ved;

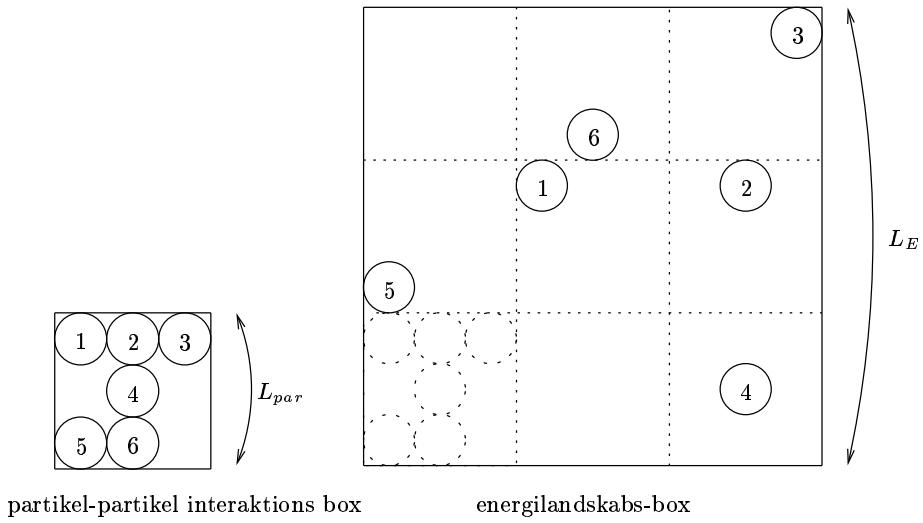
$$[\text{partikel nummer}] + [\text{antal partikler}] \times [\text{seed til energilandskab}],$$

der repræsenterer et partikel nummer. Som det ses ovenstående indgår der et seed til energilandskabet. Dette gør det muligt at lave simuleringer af flere (ukorellerede) energilandskaber.

Til hop-dynamikken benyttes »ran2« fra [Press et al., 2003]. Denne randomgenerator er rimelig hurtig, pålidelig og har en periode på  $2.3 \times 10^{18}$ .

## 5.2 Dobbelt periodiske rande

Som i mange andre simuleringer benyttes periodiske rande til at afgrænse systemet (se endvidere kapitel 3.4 om periodiske rande). Vi har i midlertidigt valgt at benytte to set periodiske rande, som vist på figur 5.2. Et for positionen af partiklerne, og et for partiklerne energilandskab. Når en partikel bevæger sig ud over den periodiske »positions«-rand kommer den ikke ind i den anden side som en tro kopi af sig selv, idet den ikke har et identisk energilandskab.



**Figur 5.2** Princippet i opbygning af simuleringsbokse. Til venstre ses partikel-partikel interaktionsboksen, som på figuren har sidelængden  $L_{par} = 3$  og til højre ses energilandskabsboksen med sidelængden  $L_E = 9$ . Begge disse bokse har periodiske rande. Hver partikel har sin egen energilandskabsboks og alene dens placering i sit eget energilandskab afgør hvilken energi partikel har. (Sammenhængen mellem placering i energilandskabsboks og interaktionsboks er givet ved placeringen i energilandskab modulo sidelængden  $L_{par}$ ).

Da ran4 bruges til genererer partikel energier, kan partikel energilandskabet have en sidelængde på  $L_\varepsilon \simeq 10^3$ . For et givent seed kan ran4 danne et tilfældigt tal for hver »integer«, og da der med fortran er ca.  $N \simeq 10^9$  integers svarer dette til  $L_\varepsilon = \sqrt[3]{N} \simeq 10^3$ . Den maksimale sidelængde på de periodiske rande på positionen er  $L = 30$ , da programmet her begynder at køre langsommere pga. den store mængde data til at gemme positioner. Denne diskussion fortsættes i afsnit 5.5 om regnetiden for programmet.

De periodiske rande er effektueret på følgende måde. Ønsker man at flytte en partikel i  $x = x_0$  med  $\Delta x$  gøres dette med en modulus funktion. Den nye koordinat findes som;

$$x_1 = \text{mod}_{(L_x)}(x_0 - 1 + \Delta x) + 1, \quad (5.1)$$

hvor  $L_x$  er længden af boksen. Grunden til at der først trækkes 1 fra og derefter lægges 1 er at ved f.eks.  $L_x = 3$  ønskes koordinaterne 1, 2 og 3 (ikke 0, 1 og 2).

### 5.3 Power-MC

Algoritmen til at få systemet i ligevægt har vi valgt at kalde Power-MC. En ny tilstand findes ved at vælge en tilfældig partikel, og flytte den over i et tilfældigt

hul. Herefter rykkes partiklen til en tilfældig simuleringsbox. Overgangen accepteres i henhold til Metropolis-algoritmen (se afsnit 3.1 side 13).

Algoritmen er hurtig til at finde ligevægt, og alle tilstænde er tilgængelige. Den kan dog ikke benyttes til at beskrive dynamikken i systemet.

### Validering

Som standard foretages 1000 iterationer pr. partikel til at få systemet i ligevægt. For et system på  $\sim 8000$  partikler svare dette til ca.  $8 \times 10^6$  iterationer. På de anvendte computerer tager dette omkring 16 sekunder, eller 2 millisekunder pr. partikel.

For at undersøge om systemet er i ligevægt, ses på den dimensionsløse energi.

$$\tilde{E}(\beta, t) = \left\langle \frac{E(\beta, t) - \langle E \rangle}{E_0 - \langle E \rangle} \right\rangle, \quad (5.2)$$

hvor  $\langle E \rangle$  er ligevægtsenergien ved den pågældende temperatur, og  $E_0$  er ligevægtsenergien ved  $\beta = 0$  (den energi som systemet har når partiklerne sidder tilfældigt). Middelværdien,  $\langle \dots \rangle$ , går over forskellige systemer, der er startet ude af ligevægt.

$\tilde{E}$  vil løbe fra 1 til 0 efterhånden som systemet kommer i ligevægt. En karakteristisk tid for relaxation mod ligevægt,  $\tau$ , kan defineres som tidsintegralet af  $\tilde{E}$ :

$$\tau \equiv \int_0^\infty \tilde{E}(\beta, t) dt \quad (5.3)$$

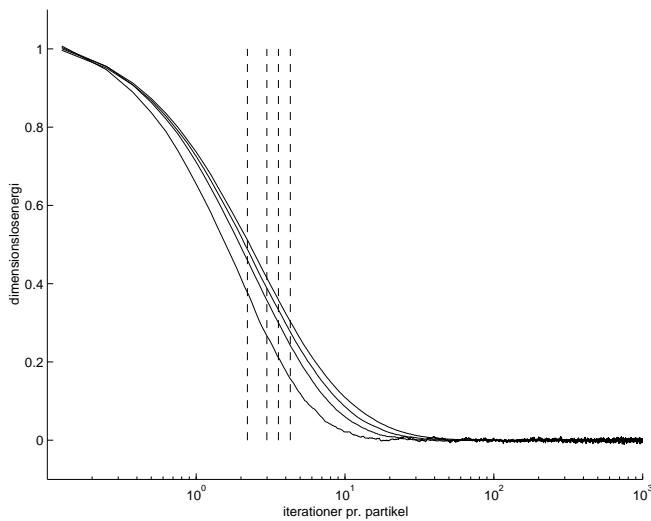
Det er rimeligt, at antage at systemet er i ligevægt ved  $100\tau$ . Som det fremgår af figur 5.3 er dette opfyldt til fulde i det undersøgte temperatur interval.

## 5.4 Dynamik

Dynamikken i modellen er beskrevet ved den i afsnit 4.5, side 4.5, opstillede differentialligning. I en klassisk Monte-Carlo simulering løses denne ligning nummerisk i diskrete tidsskridt. I det følgende beskrives nogle forskellige algoritmer, der i grænsen for  $t \rightarrow \infty$  alle giver samme resultat, men som egner sig til forskellige formål,

### 5.4.1 Partikelhop

I denne algoritme kommes fra en tilstand til en anden ved at en tilfældig partikel forsøger at hoppe i en tilfældig retning. Hoppet tillades i henhold til Metropolis-algoritmen (se afsnit 3.1 side 13). Denne metode er almindeligt accepteret til at beskrive dynamikken i et systemet.



**Figur 5.3** Dimensionsløse energi (ligning 5.2) som funktion af iterationer pr. partikel med Power-MC algoritmen i et system med 8000 partikler. Der er vist grafer for  $\beta = \{4, 8, 12, 18\}$ , midlet over 8 simuleringer. De stippled linjer angiver  $\tau = \{2.2 \pm 0.6, 3.0 \pm 0.2, 3.6 \pm 0.1, 4.2 \pm 0.1\}$  ( $\tau$  er fundet ved numerisk integration).

I dette projekt har vi undersøgt  $\rho = 0$  grænsen for RMC-modellen med en partikelhop-algoritmen. Det er imidlertid mere interessant at undersøge RMC-modellen i grænsen med høj densitet og beta. Her er partikelhopalgoritme meget langsom, da de fleste hopforsøg vil blive afvist, enten pga. at hoppet ikke er til et hul, eller det er til et højere energiniveau.

#### 5.4.2 Hulhop

I de systemer, der ønskes undersøgt er densiteten af huller lav. Partikelhopalgoritmen vil være ineffektiv, da kun få partikler har mulighed for at rykke, og man derfor vil bruge en del regnekraft på hopforsøg, der afvises. Det første skridt mod effektivisering af programmet var derfor at lade hullet hoppe istedet.

Selv med hulhop-effektiviseringen vil mange hopforsøg blive afvist, når temperaturen sænkes, idet Boltzmannfaktorerne/hopraterne bliver små. I det endelige program er der derfor anvendt en endnu smartere algoritme.

#### 5.4.3 Ventetidsalgoritme

I løbet af projektet har vi i stedet udviklet en »ventetidsalgoritme«. Metoden er beskrevet hos Bulnes et al. [1998], og er generelt nyttig, når man har et system med et begrænset antal nabotilstande eller små hoprater.

Ideen i denne algoritme er, at vi ved, at et hul (eller en partikel) hopper på et eller andet tidspunkt. Så i stedet for lave adskillige hopforsøg før et hop endelig accepteres, ville det være betydelig mere effektivt at vende billedet om og beregne, hvor lang tid vil gå, før der hoppes.

Fra en given tilstand vil der være en række tilgængelige nabotilstande,  $J$ . I modellen er  $J = 6 \times [\text{Antal huller}] - 2 \times [\text{Antal Hul-Hul naboer}]$ . Det sidste led tager højde for ikke ændres tilstand, hvis to huller bytter plads. I det implementeringen sættes hopraten for, at to huller bytter plads til  $\Gamma_{(\text{hul} \rightarrow \text{hul})} = 0$ , hvormed  $J = 6 \times [\text{Antal huller}]$  altid er den samme. Den samlede rate for systemet ændre tilstand er givet ved:

$$\Gamma = \sum_j^J \Gamma_j, \quad (5.4)$$

hvor  $\Gamma_j$  er hopraten til den  $j$ 'te tilstand, givet ved ligning 3.9 side 13. Der »trækkes« en ventetid således at fordelingen af ventetider,  $\Delta t$ , er eksponentielt aftagende. Der skal gælde at

$$\begin{aligned} e^{-\Gamma \Delta t} &= [\text{rand}] \\ \Downarrow \\ \Delta t &= -\frac{\ln([\text{rand}])}{\Gamma}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

hvor  $[\text{rand}]$  er givet ved en lige fordeling mellem 0 og 1. Der vælges en overgang med en vægtede sandsynligheder: den  $j$ 'te overgang er sandsynligheden givet ved  $\Gamma_j/\Gamma$ .

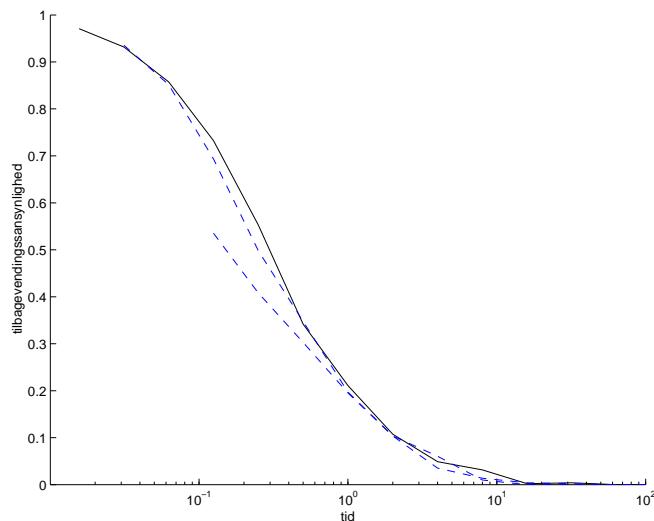
En forskel mellem partikelhopalgoritmen og ventetidsalgoritmen er at den ene har diskret tid, mens den anden har kontinuer tid. Til lange tider giver de to algoritmer det samme. På figur 5.4 ses tilbagevendingssansynligheden for et system, dels fundet med ventetids- og dels med partikelhopalgoritmen. Her ses at ved (tilpas) lange tider fås det samme resultat med de to algoritmer.

## 5.5 Regnetid

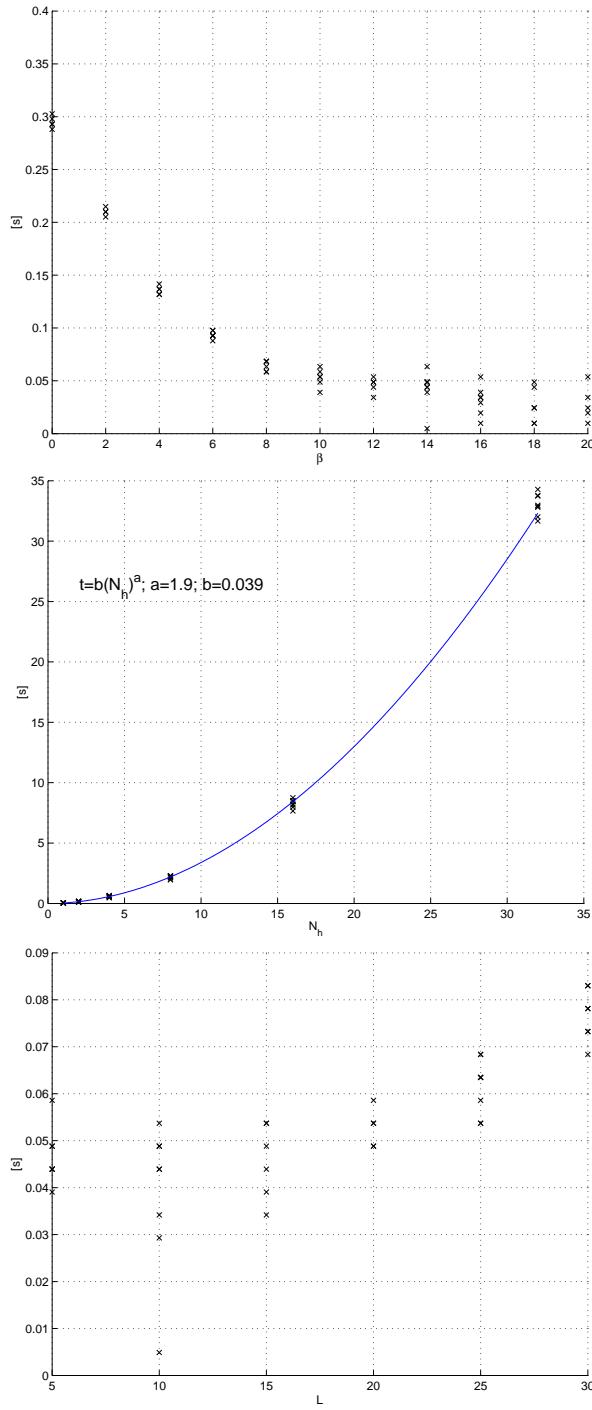
Kørselstiderne for de enkelte simuleringer har varet fra 1 min. til 6 dage.

På figur 5.5 ses den tid det tager at simulere  $t = 10^4$  som funktion af  $\beta$ , antal huller og systemstørrelse med ventetidsalgoritmen. Regnetidens afhængighed af systemparametrene er som følgende:

Regnetiden falder ved højere  $\beta$ . Forklaringen er at de ventetider der trækkes bliver længere da  $\Gamma$  generelt er mindre, se ligning 4.26 side 28. Den aftagende regnetid med  $\beta$  vil ikke ses med partikelhop-algoritmen.



**Figur 5.4** Tilbagevendingssansynligheden (dvs. hvad er sandsynligheden for at finde partiklen der hvor den startede) fundet ved brug af ventetid- og partikelhopalgoritme i et system hvor  $\beta = 4$ , sidelængden er  $L = 2$  og der er 1 partikel. Det lille system er for at både ventetids- og partikelhop algoritmer kan kører. Den fuldt optrukne linie viser for ventetidsalgoritmen, mens de stiplede linier er hvor metropolis algoritmen er anvendt. I det ene tilfælde med  $\Delta t = \frac{1}{6}$  som tidsskridt og det andet med  $\Delta t = \frac{0.1}{6}$  som tidsskridt. For den med  $\Delta t = \frac{0.1}{6}$  er kurven sammenfaldende med den for ventetidsalgoritmen. For  $\Delta t = \frac{1}{6}$  er det derimod først ved  $t = 1$ . Der er for alle tre midlet over 64 systemer med hver 8 blokke data.



**Figur 5.5** Regnetid i sekunder for at simulere  $t = 10^4$  med ventetidsalgoritmen.  
Strukturen af programmet ses på figur 5.1. De angivet tider er kun for tidsforbruget af selve ventetidsalgoritmen.

Øverst som funktion af  $\beta$  i en simulering med  $N_h = 1$  og  $L = 20$ .

I midten som funktion af antal huller i en simulering med  $\beta = 10$  og  $L = 20$ .

Nederst som funktion af systemstørrelse i en simulering med  $\beta = 10$  og  $N_h = 1$ .

Se afsnit 5.5 for yderligere kommentarer.

Regnetiden vokser med  $N_h^2$ . De ventetider der trækkes er generelt proportional med  $N_h^{-1}$  og dermed ville man måske forvente en regnetid der var proportional med  $N_h$ .<sup>1</sup> Den ekstra  $N_h$  afhængighed er der to grunde til:

1. Ved hvert tidsskridt søges alle huller igennem for at finde hopraten.

Den ekstra regnetid kan undgås ved regne hopraten ud som

$$\Gamma_{(t+\Delta t)} = \Gamma_t + \Delta\Gamma,$$

hvor  $\Delta\Gamma$  er den ændring hullet der rykker giver anledning til.

2. Når den nye konfiguration skal findes ud fra betingede sandsynligheder, søges hullerne igennem fra en ende.

Den ekstra regnetid kan reduceres ved at benytte en såkaldt »træstruktur« til at finde den nye konfiguration. Her er søgetiden proportional med  $\log(N_h)$ .

Man vil ikke umiddelbart forvente at regnetiden ville afhænge af systemstørrelsen, men for tilstrækkeligt store gitre ses alligevel en afhængighed. I disse systemer blive der brugt en del hukommelse til at gemme partikelpositioner. Til at gemme positionerne bruges 32bit = 4byte »integers« (heltal). Som tidligere nævnt gemmes positionerne to gange. I det ene array gemmes  $N_g = L^3$  tal og i de tre andre arrays gemmes  $3N_g = 3L^3$  tal. Altså  $10L^3$  i alt. Dette svare til et hukommelses forbrug på;

$L=10$	$\sim$	$40$ kb
$L=20$	$\sim$	$320$ kb
$L=30$	$\sim$	$1\ 080$ kb

På de anvendte computere er der en »cache-hukommelse« på 512 kb ,som svare mere eller mindre til mængden af data. En forklaring på den øgede beregningstid kan være at computeren må benytte den øvrige hukommelse, der er langsommere end cache-hukommelse.

Det smarte ved at benytte ran4 (afsnit 5.1) er at der spares hukommelse. Med ran4 fås et energilandskab pr. partikel på  $10^9$  punkter. Hvis alle energier skulle gemmes ville det ende op med en meget stor mængde data. I fortran 90 bruges 4 byte til at gemme et tal, og i en simulering med 8000 partikler, ville dette svare til at gemme  $3.2 \times 10^7$  Gb data!

---

<sup>1</sup>Fra ligning 5.5 og ligning 4.26 side 28 kan det findes at  $\Delta t \propto N_h^{-1}$



# 6 Resultater

I dette kapitel præsenteres vores resultater af simuleringer af RMC-modellen. Simuleringerne blev udført for densiteterne

- $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  for  $\beta = 0, 1, 2, \dots, 13$  med sidelængden  $L = 20$
- $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  for  $\beta = 0, 2, 4, \dots, 16$  med sidelængden  $L = 10$
- $\rho = 0$  for  $\beta = 0, 3, 6, 9, 12, 18, 24$  på et gitter med sidelængden  $L = 20$

De angivne her samplestørrelser gælder partikel-partikel interaktionen, mens energilandskabsstørrelsen i alle tilfælde er  $L_E = 1000$ , se afsnit 5.2, side 32. For de to første er ventetidsalgoritmen anvendt, mens for  $\rho = 0$  er et program hvor metropolis algoritmen bliver brugt på en partikel alene i et energilandskab.

I appendix B, side 87 kontrolleres for finite-size effekter. Der argumenteres for, at på de anvendte samples er finite-size fejlen højst på et par procent (hvilket er af samme størrelsesorden som usikkerheden fra støj).

Hvor andet ikke er angivet er resultaterne en midling for 8 forskellige samples med 8 blokke, og usikkerheder er estimeret ud fra disse 8 samples med 95% konfidenslimit. Under antagelse af at data er normalfordelt kan usikkerheden findes som [Walpole et al., 1998]

$$[\text{Usikkerhed}]_{95\%} = 2 \frac{\sigma_m}{\sqrt{N_m}} \quad (6.1)$$

hvor  $\sigma_m$  er spredningen på data, og  $N_m$  er antallet af ukorrelerede data.  $\sigma_m$  estimeres med  $\sigma_m^2 = \sum_i \frac{(x_i - \bar{x}_m)^2}{N_m}$  (igen antages at data er normalfordelt).

## 6.1 Diffusionsegenskaber

I det næste findes diffusionskoefficienten på baggrund af middekvadratforskydningen af partiklerne. Diffusionskonstanten bruges til at lave Arrhenius-plot for de forskellige densiteter.

### 6.1.1 Middelkvadratforskydningen

Middelkvadratforskydning angiver, hvor langt systemets partikler har bevæget sig i middel til et givet tidspunkt:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(\mathbf{t}) - \mathbf{r}_i(\mathbf{0})|^2 \right\rangle \quad (6.2)$$

hvor  $|\mathbf{r}_i(\mathbf{t}) - \mathbf{r}_i(\mathbf{0})|^2$  er kvadratet på længden af forskydningsvektoren og  $\langle \dots \rangle$  er en midling over samtlige samples.

På figur 6.1 og 6.2 ses middelkvadratforskydningen som funktion af tiden for de tre densiteter. Det fremgår, at til korte tider er  $\langle r^2 \rangle \propto t$  for alle temperaturer. Til lange tider ses ligeledes at  $\langle r^2 \rangle \propto t$ , hvilket kan tolkes som at systemet er diffusivt, hvormed middelkvadratforskydningen givet ved Einstein-relationen [Schrøder, 2000]

$$\langle r^2(t) \rangle_{\text{diffusion}} = 6Dt \quad (6.3)$$

hvor  $D$  er diffusionskonstanten.

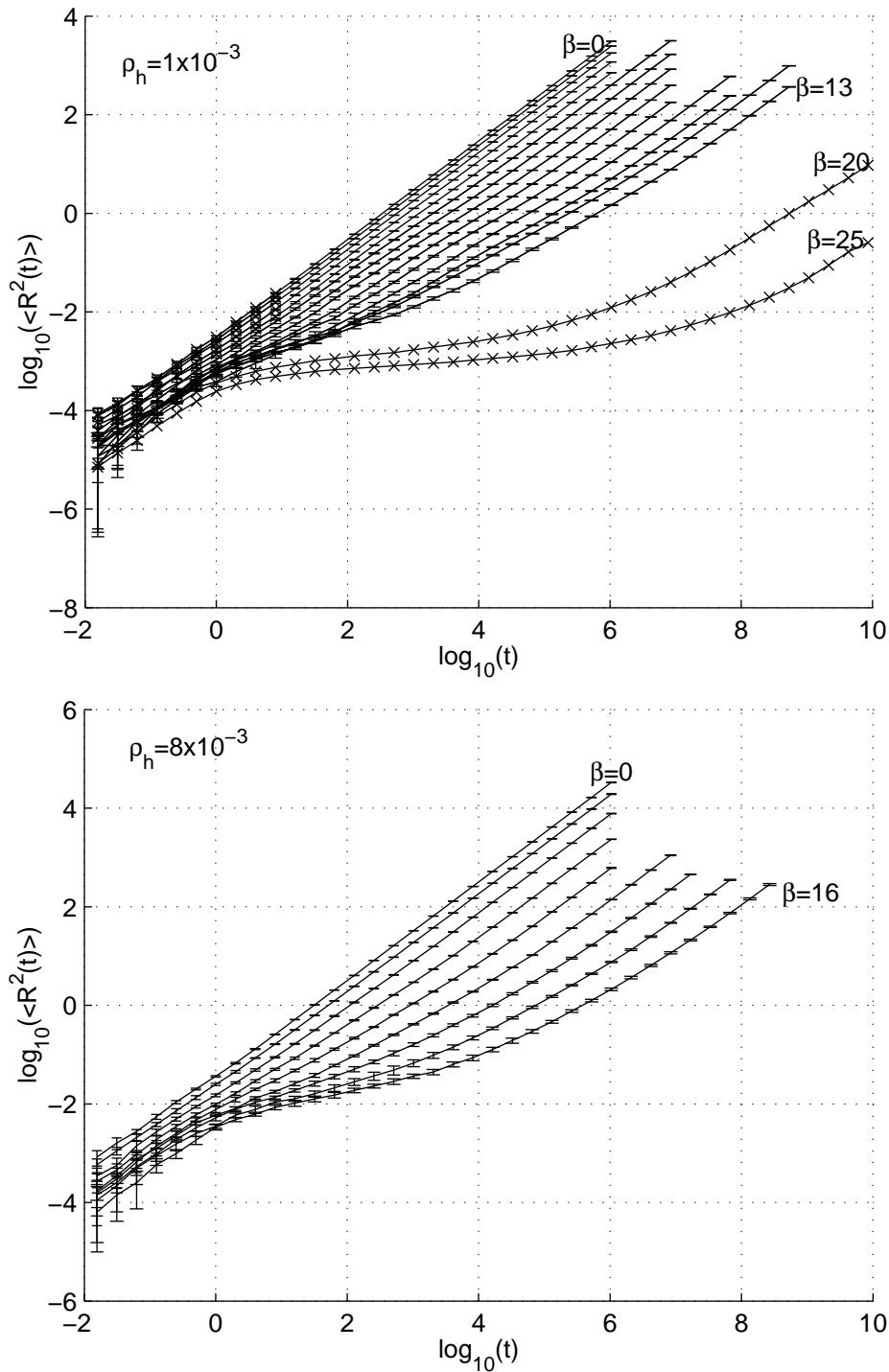
I mellem de to områder udvikler der sig et plateau, der er tydeligere jo lavere temperaturen er.

For  $\rho_h = 10^{-3}$  har vi lavet to enkelte simuleringer for  $\beta = 20$  og  $\beta = 25$ , som er indtegnet på figur 6.1. Disse kurver viser tydeligt udviklingen af plateauet. Som det også fremgår af figuren, når disse systemer ikke at blive diffusive inden for simuleringslængde, men på grund af den yderst effektive Power-MC-algoritme (beskrevet i afsnit 5.3) kan vi sikre os at systemet er bragt i ligevægt, selv ved meget lave temperaturer.

Udviklingen af et plateau er karakteristisk for modeller af viskøse væsker og fortolkes ofte sådan, at systemet er fanget i et lokalt minimum. Det vil sige, at plateauet er et udtryk for vibrationer omkring et lokaliseret minimum i energilandskabet. Vi har imidlertid argumenteret for at vibrationerne så at sige er fjernet fra modellen, hvilket betyder, at disse "vibrationer" er af en lidt anden karakter (og foregår på en væsentlig længere tidsskala). Plateauet må således hidrøre fra, at partikler hopper rundt mellem få pladser omkring startpositionen, og dermed ikke i middel bevæger sig væk fra startpositionen.

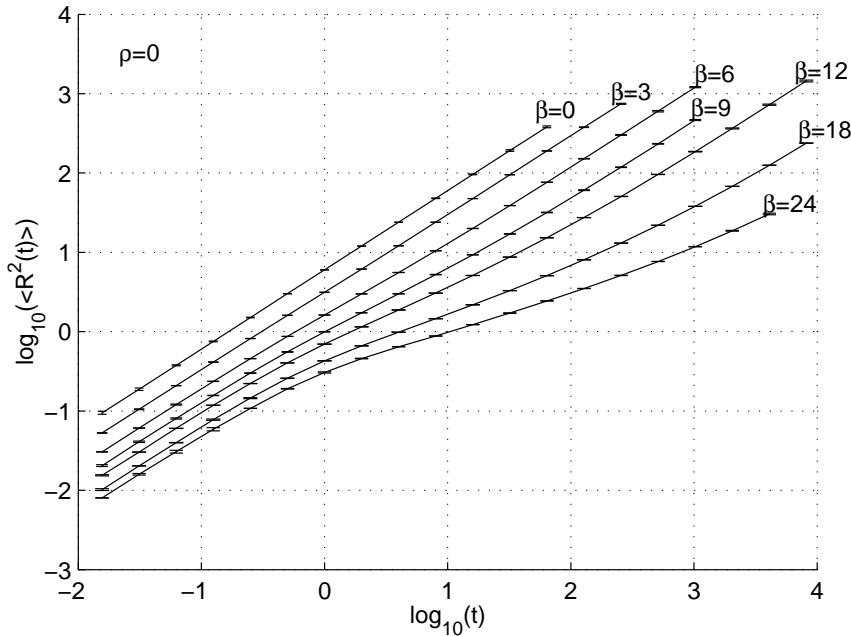
At  $\langle r^2 \rangle \propto t$  til korte tider skyldes at systemet kun når at foretage en enkelt overgang (et enkelt hop). Ud fra middelhoprate (se afsnit 4.5), kan middelkvadratforskyningen til korte tider udregnes, idet antallet af hop er givet ved

$$\int_0^t \Gamma(t) dt \approx \langle \Gamma \rangle t \text{ for } t \ll 1. \quad (6.4)$$

**Figur 6.1**

Øverst: middelkvadratforskydningen for  $\rho_h = 10^{-3}$  for  $\beta = 0, \dots, 13$ . Indtegnet med x er middelkvadratforskydningen for  $\beta = 20$  og  $\beta = 25$  (disse simuleringer er kun kørt for et enkelt sample med 1024 blokke og errorbars er derfor ikke angivet).

Nederst: middelkvadratforskydningen for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ . I figur 6.2 ses middelkvadratforskydningen for  $\rho = 0$ .



**Figur 6.2** Middelkvadratforskydningen for  $\rho = 0$ . Det ses at selv for en enkelt partikel på gitteret vil der udvikle sig et plateau på middelkvadratforskydningen.

Et enkelt hop har længden 1 og middelkvadratforskydningen er derfor 1. Antagelsen er at en enkelt partikel omkring hvert hul, når at hoppe. Med lav densitet (og dermed lille sandsynlighed for at to huller er naboyer) bliver den samlede middelkvadratforskydning derfor (se afsnit 4.5.1, side 25)

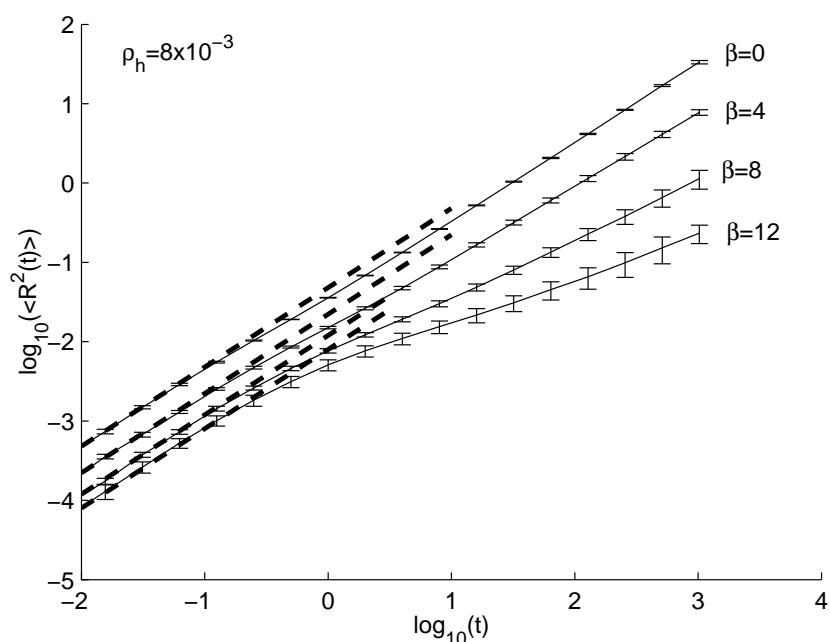
$$\langle r^2(t) \rangle \approx \rho_h \langle \Gamma \rangle t^{1/2}. \quad (6.5)$$

På figur 6.3 er denne approximation vist sammen med middelkvadratforskydningen for et system med sidelængden 5 og densiteten  $8 \times 10^{-3}$ . Disse data er lavet separat for at få mindre støj på korttidsdelen af middelkvadratforskydningen. Det ses på figuren, at denne approximation er meget nøjagtig for  $t < 10^{-1}$ .

### 6.1.2 Diffusionskoefficient

Den tidsafhængige diffusionskoefficient kan defineres på forskellige måder. Den simpleste er at isolere diffusionskonstanten i Einstein-relationen [Allen & Tildesley, 1991]:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \Rightarrow D(t) \equiv \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle \quad (6.6)$$



**Figur 6.3** Middelkvadratforskydningen til korte tider for densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  og  $\beta = 0, 4, 8, 12$ . De stiplede linier er en korttidsapproximation med den i afsnit 4.5 udregnede middelhoprate,  $\langle \Gamma \rangle$  (se ligning 4.25). Det ses, at for  $t < 10^{-1}$  er meget god overensstemmelse mellem data og approximation.

Denne størrelse som funktion af tiden (for samme data som på figur 6.1) kan ses på figur 6.4. I  $\beta = 0, \rho = 0$  grænsen udfører systemet en random walk og er diffusivt med det samme. Med større densitet og lavere temperatur må det forventes, at systemet er længere tid om at blive diffusivt, og denne formodning bekræftes også af figur 6.1.

På figur 6.4 ses, at diffusionskoefficienten når ned på et konstant niveau for næsten alle  $\beta$ -værdier (hvilket også bekræfter, at systemet har nået at blive diffusivt inden for simuleringens længde). Den temperaturafhængige diffusionskonstant kan bestemmes som den værdi kurven går asymptotisk imod. På figur 6.5 ses disse kurver med et fit til den nederste del af kurven angivet.

De temperaturafhængige diffusionskonstanter,  $D_\beta$ , er fundet ved at fitte de tidsafhængige diffusionskoefficienter,  $D(t)$ , til følgende udtryk [Kob & Andersen, 1993b]

$$D(t) = (t/\tau)^\gamma + D_\beta \quad (6.7)$$

hvor  $\tau$ ,  $\gamma$  og  $D_\beta$  er fitteparametre.

Med denne fitteprocedure kan vi estimere det niveau kurverne går imod, selv om de ikke når helt ned på dette niveau, som for eksempel kurven for  $\beta = 24, \rho = 0$  på figur 6.4. På figur 6.5 ses de tidsafhængige diffusionskoefficienter for de tre densiteter med et fit kurvernes endepunkter angivet.

På figur 6.6 er middelkvadratforskydningen for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  plottet som funktion af  $Dt$ . Det ses at alle kurverne ender på samme linie, og verificerer, at diffusionskonstanten er korrekt bestemt.

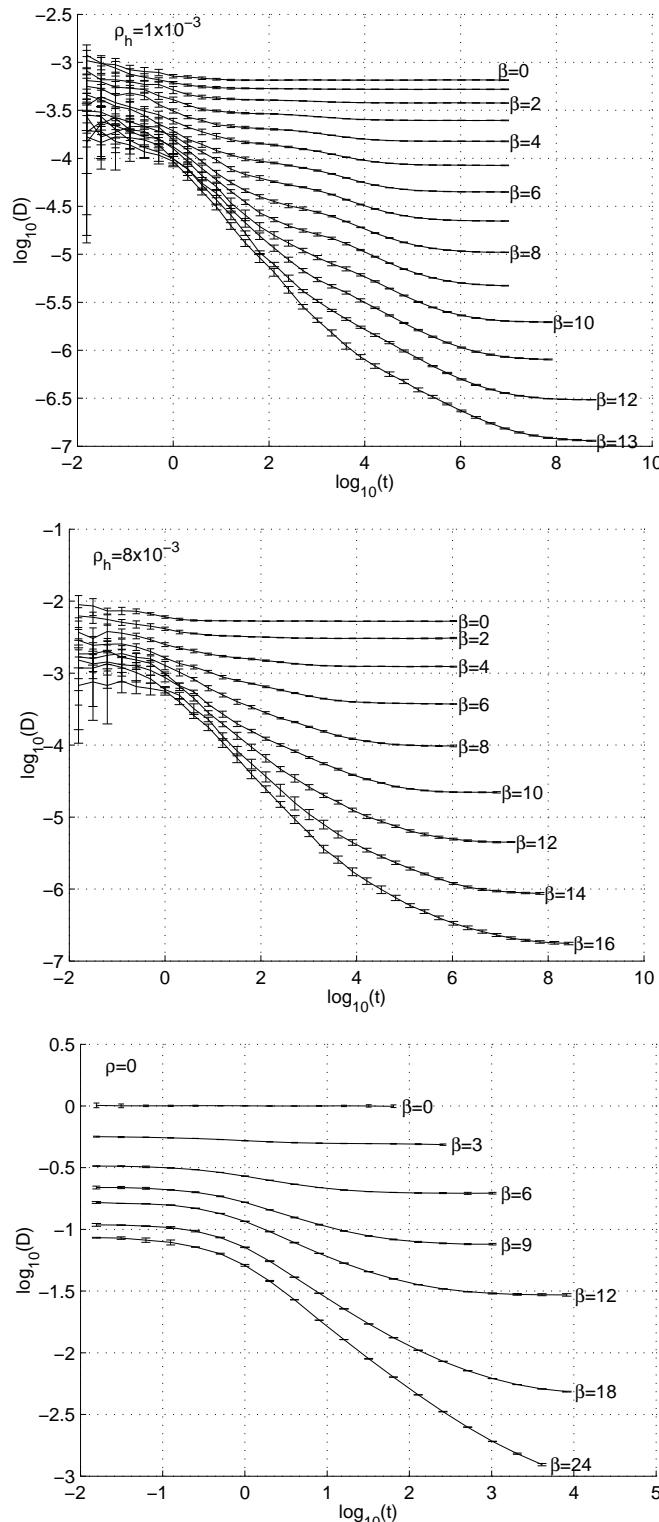
Diffusionskonstanterne som funktion af temperaturen for de forskellige densiteter er vist på figur 6.7. Denne figur viser både det uskalerede plot (»rå« datapunkter) samt et plot af disse data skaleret med diffusionskonstanten for  $\beta = 0$ ,  $D_0$ , på y-aksen og med  $\beta_g$  på x-aksen. »Glastemperaturen«,  $\beta_g$ , har vi defineret til 13 for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ , og de øvrige  $\beta_g$ 'er er fittet således at de tre kurver har samme værdi i punktet  $\beta/\beta_g = 1$ .

Figuren viser, at densiteten  $\rho = 0$  mere eller mindre følger en Arrhenius-lov

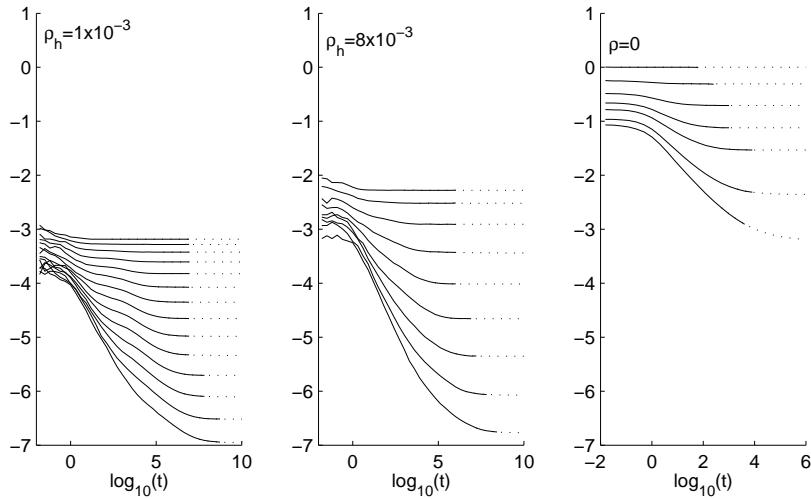
$$D = D_0 e^{\beta E_A} \quad (6.8)$$

hvor  $E_A$  er aktiveringsenergien.

Ved de højere densiteter ses tydeligvis non-Arrhenius opførsel og densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  er klart mere fragil end densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ , hvilket også forventes jvf. kapitel 4. Non-Arrhenius opførsel kan forklares ved at der ikke er nogen konstant aktiveringsenergi  $E_A$ , men en energi, som vi vil kalde  $\Delta E$ , der er temperatur afhængig (og densitetets afhængig),  $\Delta E(\rho, \beta)$ . Den tilsvarelende aktiveringsenergi,  $\Delta E$ , kan findes på to måder, der svarer til to fortolkninger [Dyre, 1995]. Den ene måde er ved at isolere  $\Delta E$  i ligning 6.8



**Figur 6.4** Diffusionskoefficienten (defineret i ligning 6.6) for de tre densiteter. Det ses at den diffusionskonstant (defineret som det konstante niveau kurverne går imod),  $D_\beta$ , falder med temperaturen. Desuden ses det, at diffusionskoefficienten for  $\rho = 0$ ,  $\beta = 0$  kørslen er 1, hvilket er i overensstemmelse med at en almindelig random walk er diffusiv med det samme.



**Figur 6.5** Samme grafer som på figur 6.4, nu blot med et fit (stiplet linie) til den nederste af kurven angivet. Den fittede diffusionskonstant,  $D_\beta$ , er anvendt på figur 6.7 til fragilitetsplot. For  $\beta < 4$  er  $D_\beta$  for de tre densiteter blot beregnet ved en middelværdi af de sidste punkter på kurven, idet vi har vurderet, at systemet er blevet klart diffusivt indenfor simuleringens længde. De øvrige kurver er fittet til udtrykket i ligning 6.7 ved brug af de sidste 4-6 punkter.

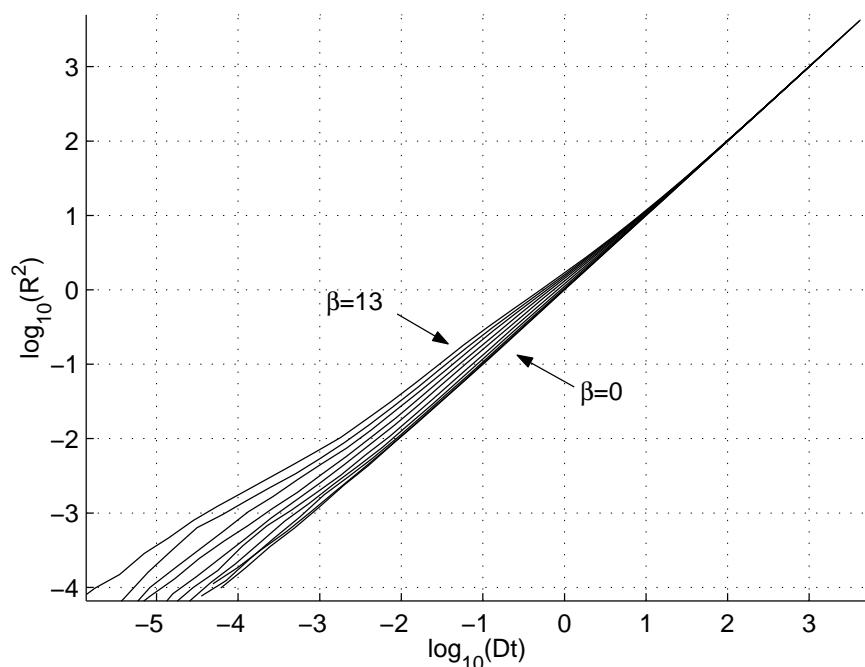
$$\Delta E \equiv -\beta^{-1} \log \left( \frac{D}{D_0} \right) \quad (6.9)$$

og den anden er ved en differentiation<sup>1</sup>

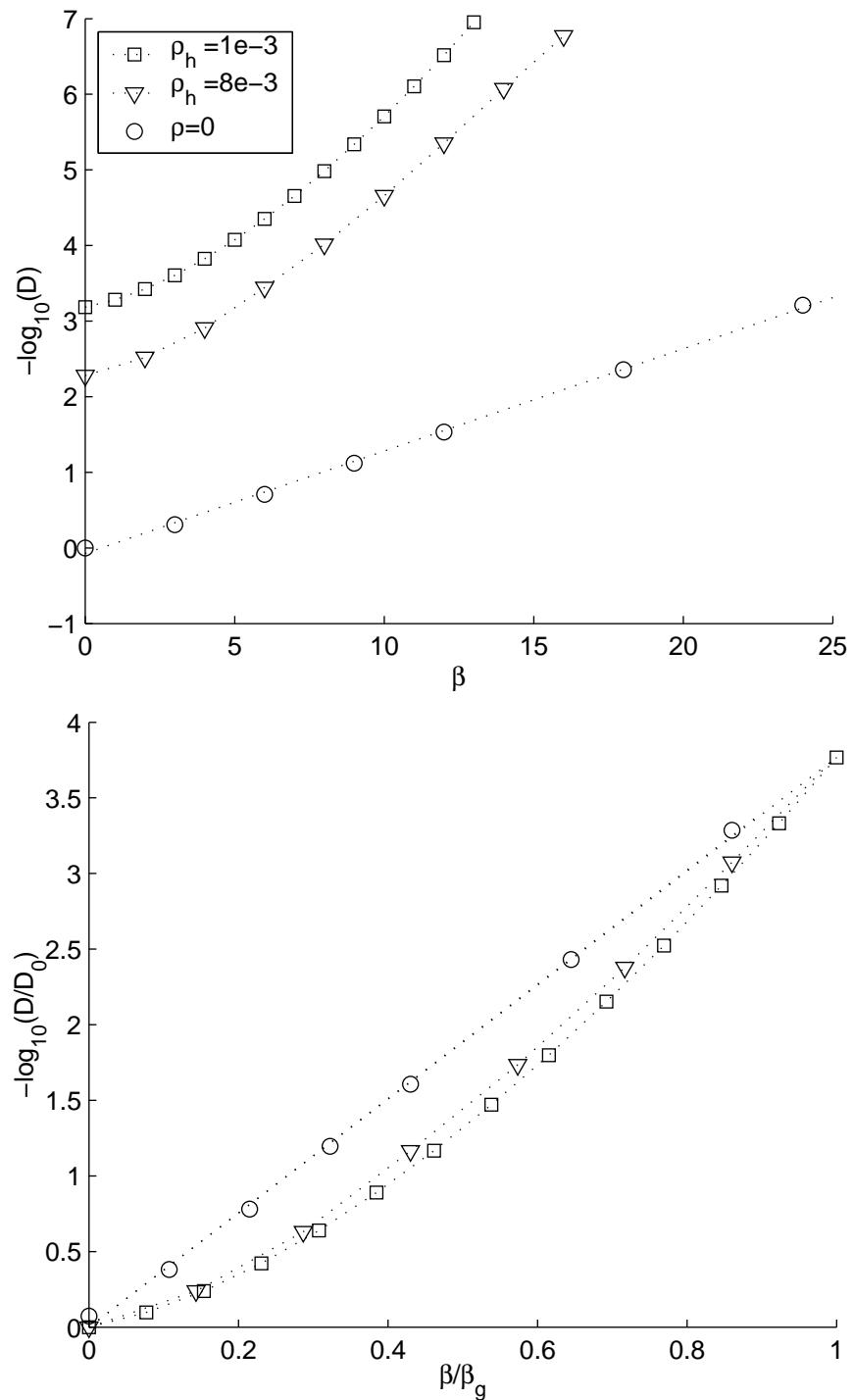
$$\Delta E' \equiv \frac{\partial(-\ln D)}{\partial \beta} = \frac{\partial(-\ln D_0 e^{-\beta \Delta E})}{\partial \beta} \quad (6.10)$$

Aktiveringsenergiene er vist på figur 6.8. I midten ses aktiveringsenergien fundet ved differentiation. Figuren bekræfter, at  $\Delta E$  for densiteten  $\rho = 0$  er uafhængig af temperaturen, og har som forventet en værdi tæt på den teoretiske percolationsenergi,  $E_c = 0,311$  (se kapitel 4). Med den første metode ses at for  $\beta \rightarrow \infty$  vil  $\Delta E \rightarrow E_c$  (ved et nærmere eftersyn af den før fundene  $\Delta E'$ , kan en asymptotisk opførsel også anes). Den asymptotiske opførsel kan forklares ved at aktiveringsenergien kan skrives som  $\Delta E = E^* - E^\dagger$ , hvor  $E^*$  er den absolute værdi af den største energi der skal passeres og  $E^\dagger$  er den typiske energi. For lave temperaturer vil systemet have en energi der er tæt på nul,  $E^\dagger \rightarrow 0$ , og i  $\rho = 0$  må den største energi der skal passeres være givet ved  $E^* \rightarrow E_c$ . Her ved findes det for  $\rho = 0$  at  $\Delta E \rightarrow E_c$ .

<sup>1</sup>Der bruges et mærke hvis der eksplicit skelnes mellem de to tilsvarende aktiveringsenergier,  $\Delta E \neq \Delta E'$ . Hvis der er en konstant aktiveringsenergi gælder der at  $\Delta E = \Delta E' (= E_A)$ .



**Figur 6.6** Middelkvadratforskydningen for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  som funktion af  $Dt$ . Det at de rammer inde på samme linie bekræfter, at den korrekte diffusionskonstant,  $D$ , er bestemt.

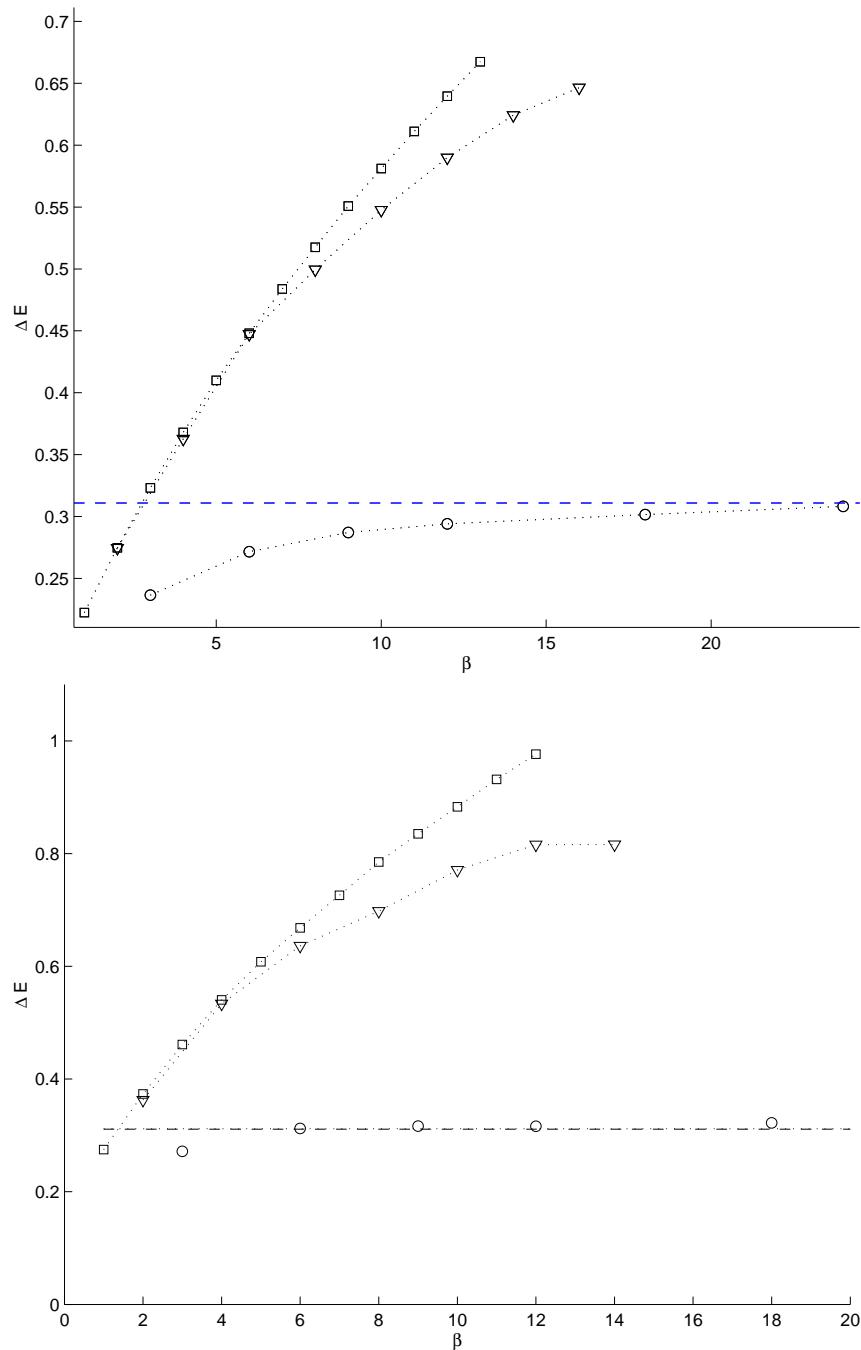


**Figur 6.7** Fragilitetsplot af diffusionskonstanten som funktion af  $\beta$

Øverst: Uskaleret. For  $\rho = 0$  er data fittet til en ret linie. For de to øvrige densiteter er linien bare forbundne datapunkter.

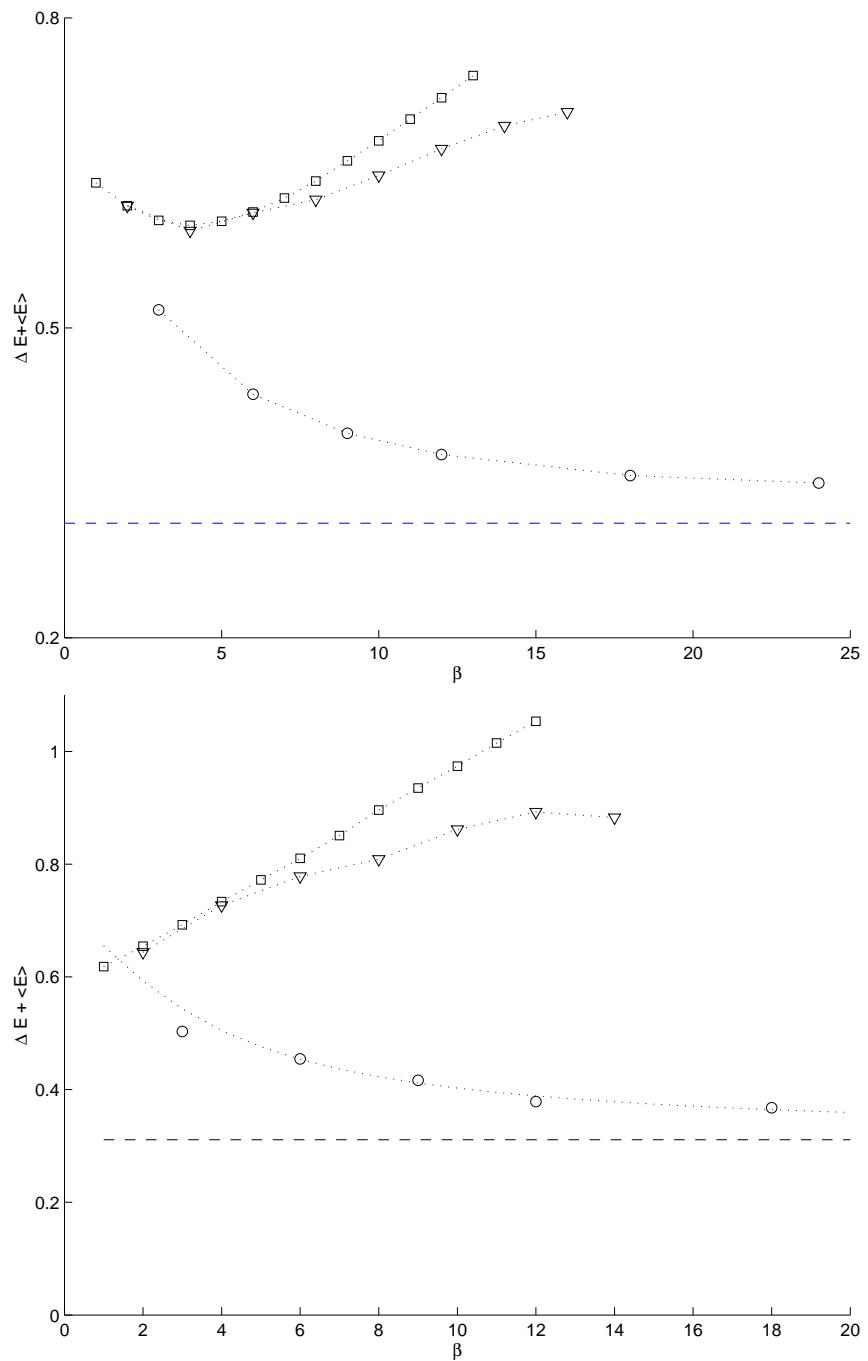
Nederst: skaleret med  $D_0 = D(\beta = 0)$  og  $\beta_g$ .  $\beta_g$  er defineret til 13 for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  og fittet efter endepunktet af denne kurve for hhv.  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  og  $\rho = 0$  til  $\beta_g = 13.95$  og  $\beta_g = 30.9$ . Det ses, at modellen udviser en ren Arrheniusopførsel for 0-densitetsgrænsen, mens de to høje densiteter er klart mere fragile.

Errorbars er mindre end symbolerne og er derfor ikke angivet.



**Figur 6.8** De tilsvneladende aktiveringsenergier,  $\Delta E$ . Øverst fundet ved ligning 6.9 og nederst fundet som den afledte af fragilitetsplottet (figur 6.7). Den stippled linie angiver percolations-energien,  $E_c$ .

- $\sim \rho = 0$
- ▽  $\sim \rho_h = 8 \times 10^{-3}$
- $\sim \rho_h = 10^{-3}$ .



**Figur 6.9**  $E^* = \Delta E + \langle E \rangle$ , hvor  $\Delta E$  øverst er fundet med ligning 6.9 og nederst med differentiation. Den fuldt optrukne linje viser et fit til,  $0.0381\beta + 0.603$ .

- $\circ \sim \rho = 0$
- $\nabla \sim \rho_h = 8 \times 10^{-3}$
- $\square \sim \rho_h = 10^{-3}$

Det kunne nu tænkes at den typiske energi for systemet var middelenergien,  $E^\dagger = \langle E \rangle$ , hvorved  $E^* = E_c = \Delta E + \langle E \rangle$ . Denne  $E^*$  ses på figur 6.9. Grafen for  $\rho = 0$  ligger ikke på  $E_c$  hvilket tyder på at  $E^\dagger$  ikke bare er middelenergien. Der ses imidlertid at for  $\rho_h = 10^{-3}$  fitter de sidste punkter godt til en ret linie, hvormed der her gælder at

$$\Delta E' = 0.0381\beta + 0.0603 - \langle E \rangle. \quad (6.11)$$

Denne spidsfindighed er ikke undersøgt nærmere.

### 6.1.3 Den mystiske bule

På middelkvadratforskydningerne for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  anes et ekstra sving på kurverne omkring  $\beta \simeq 8$  (og i mindre grad ved  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ , men ikke ved  $\rho = 0$ ). Dette ses endnu tydeligere på figur 6.4, hvor der nærmest fremkommer ekstra plateau. For at undersøge dette nærmere har vi set på de afledte af middelkvadratforskydningen. I første omgang var disse var imidlertid meget støjfyldte, så til denne undersøgelse lavere vi ekstra kørsler af de korte tider. Resultatet blev »merget« med de gamle data og ses på på figur 6.10.

På figuren ses, at den (logaritmisk) afledte,  $\partial \log_{10} \langle r(t)^2 \rangle / \partial \log_{10} t$ , udvikler en meget tydelig bule, hvilket bekræfter at middelkvadratforskydningen »slår et sving«. Dette sving synes at forsvinde igen ved de lavere temperaturer. Nederst på figuren er tidsaksen skaleret med diffusionskonstanten, og det kunne se ud til at maksimum for »bulen« skalerer med diffusionskonstanten.

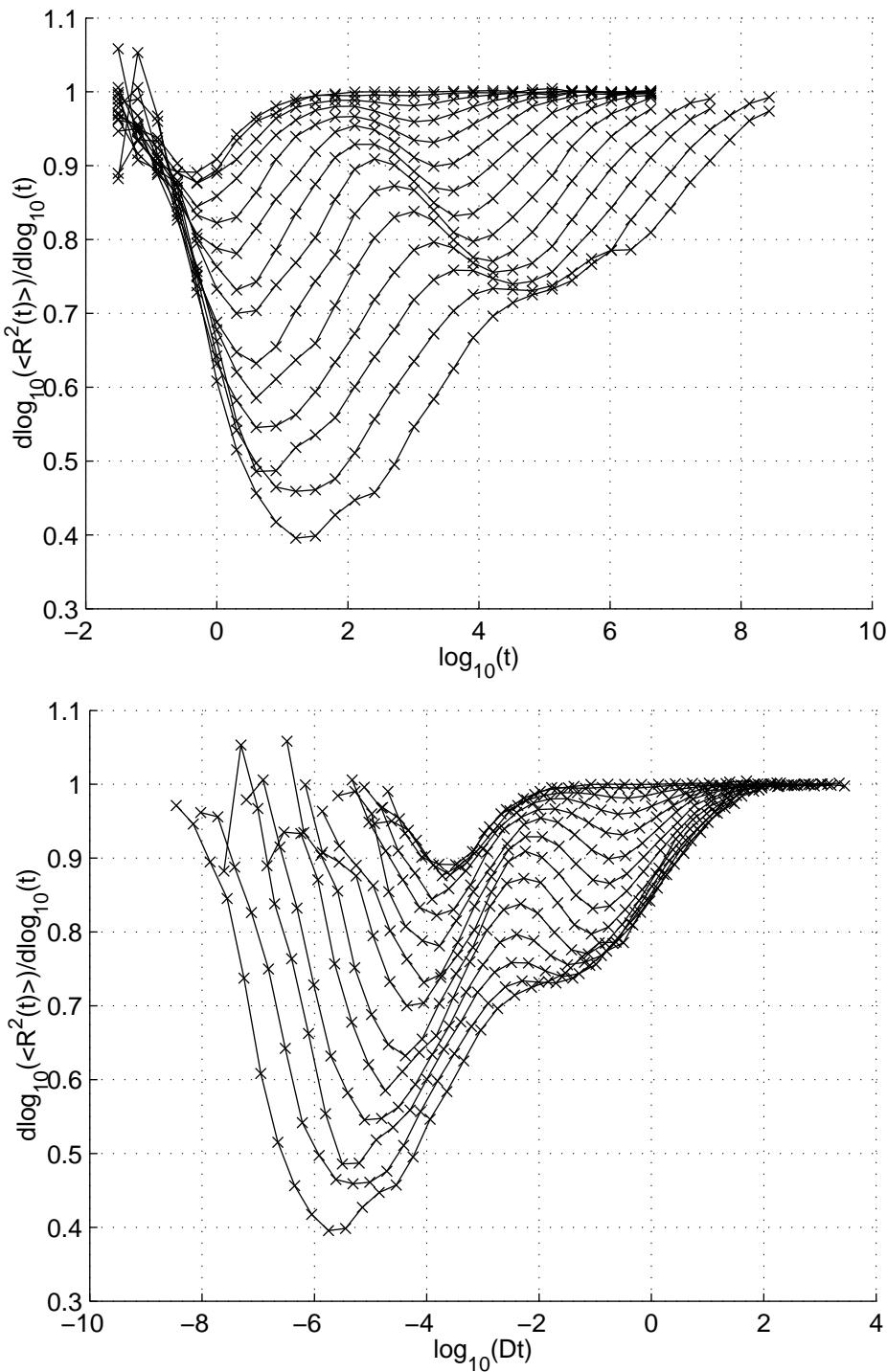
Vi har pt. ingen god forklaring på hvorfor denne bule opstår, og hvorfor den ser ud til at forsvinde igen ved lavere temperaturer. Vi har undersøgt om det kunne være en finite-size effekt (se appendix B side 87), men det ser det ikke ud til.

## 6.2 Energikorrelationer

En ofte benyttet metode til undersøgelse af ligevægtopførsel af (væske)modeller er at studere tidskorrelationsfunktioner. Disse kan nemlig relateres direkte til lineær response funktioner (relaxationsfunktioner) via FD-teoremet [Ritort & Sollich, 2003].

Til undersøgelse af relaxationen i modellen ser vi først på tidskorrelationsfunktionen for energien. Her kan både defineres en enkelpartikel korrelation,  $K_\varepsilon$  samt en systemenergi korrelation,  $K_E$

$$K_\varepsilon(t) = \frac{\langle \Delta \varepsilon(0) \Delta \varepsilon(t) \rangle}{\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle} \quad \text{og} \quad K_E(t) = \frac{\langle \Delta E(0) \Delta E(t) \rangle}{\langle \Delta E^2 \rangle} \quad (6.12)$$



**Figur 6.10** Figuren øverst viser den afledte af middelkvadratforskydningen for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  som funktion af tiden. Nedest ses samme afledte, men skaleret i forhold diffusionskonstanten, og det kunne se ud som om maximum på »bulen« skalerer med diffusionskonstanten. Kurverne bekræfter, at der opstår et ekstra »sving« på grafen for middelkvadratforskydningen i mellem-temperaturområdet, og som ser ud til at forsvinde igen ved de lavere temperaturer.

hvor  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(t) - \langle \varepsilon \rangle$  og  $\Delta E(t) = E(t) - \langle E \rangle$ .

Udfra disse kan defineres forskellige relaxationstider som kan bruges til undersøgelse af fragiliteten. Vi har valgt at se på tre forskellige

**Den fittede tid** findes ved fit til en stretched exponential

$$s(t) = a \exp(-(t/\tau_s)^\gamma) \quad (6.13)$$

(se afsnit 2.2, side 5) findes en typisk tid,  $\tau_s$

**Den integrerede tid** defineret som  $\tau_{int} \equiv \int K_E dt$

**Den aflede tid** defineret som den maksimale hældning på kurven i et semilog-plot:

$$\frac{\partial^2 K_E}{\partial(\log_{10} t)^2}(\tau) = 0$$

Sammenhængen mellem de to energier er givet ved  $\Delta E = \sum_i \Delta\varepsilon_i$ . Ved indsættelse i ligning 6.12 kan det findes at

$$K_E(t) = K_\varepsilon(t) + \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Delta\varepsilon_i(0) \Delta\varepsilon_j(t) \rangle}{\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle}. \quad (6.14)$$

Hvis krydsleddene er nul, dvs. når partikel  $i$  og  $j$ 's energi er ukorreleret, vil der gælde at  $K_E(t) = K_\varepsilon(t)$ .

På figur 6.11 og 6.12 ses energikorrelationsfunktionerne for  $\rho_h = \times 10^{-3}$  og  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  med fit til en stretched exponential. For  $\langle \varepsilon \rangle$  og  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$  hhv.  $\langle E \rangle$  og  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  benyttes de teoretiske værdier udledt i afsnit 4.4, side 21. Dermed er det faktum, at energikorrelationsfunktionerne faktisk starter i 1, et udtryk for at energierne i systemet er i overensstemmelse med den teoretiske middelværdi og spredning. På figuren kan det bemærkes, at der for  $K_E$  er mere støj end for  $K_\varepsilon$ , hvilket skyldes, at der er mindre data til  $E$  end  $\varepsilon$ .

$K_E(t)$  er sammenfaldende med  $K_\varepsilon(t)$  ved høje temperaturer, mens systemenergikorrelationen generelt relaxerer langsommere end partikelenergikorrelationen ved lave temperaturer. Dette kan aflæses via fitteparametrene på figur 6.13, og på figur 6.26 i næste afsnit. Dette viser altså, at partiklernes energier ved lave temperaturer indbyrdes ikke længere er ukorrelerede (»krydsleddene bliver ikke nul«), hvilket kunne forklares ved at partiklerne er fastlåst i længere tid og må »samarbejde« om at flytte.

### 6.2.1 Stretched exponentials

Figur 6.11 og 6.12 viser fit med stetched exponentials,  $s$ , til energikorrelationerne, og på figur 6.13 ses fitteparametrene.  $s$  giver et udmarket fit til korrellationsfunktionerne, men er dog problematisk i bunden af kurverne, hvor de »skyder« lidt under

datapunkterne. Dette viser, at  $s$  er en lidt for grovkornet model for relaxationen, men det ændrer dog ikke ved, at fittene kan bruges til at finde en karakteristisk tid for relaxationen. Problemet i bunden ses også i [Fusco et al., 2002] der omhandler en »constrained kinetics« model.

Som det fremgår af figur 6.13 bliver stiger relaxationstiderne kraftigt med faldende temperatur. På figur 6.14 og 6.14 ses Arrhenius plot, lavet på baggrund af tiderne for  $K_\varepsilon$ . Der ses stor lighed med det tidligere viste Arrhenius plot. Det bemærkes endvidere, at relaxationen af systemenergien,  $E$ , er længere end enkeltpartikel energien ved lave temperaturer.

På figur 6.13 vises den fittede stretch-parameter,  $\gamma$ . Denne er et mål for hvor udstrakt funktionen er, idet at hvis  $\gamma = 1$  er  $s$  blot et exponentielt henfald, mens for  $\gamma < 1$  fås en mere udstrakt funktion. Ved høje temperaturer ses en  $\gamma \simeq 0.9$ , mens den ved lavere temperaturer bliver mere udstrakte. For  $K_\varepsilon$  ender  $\gamma$  omkring 0.5, mens den for  $K_E$  ender på en lidt højere værdi. Det bemærkes, at ved den høje densitet er  $\rho_h = 10^{-3}$  er  $\gamma$  en smule højere (både for  $K_\varepsilon$  og  $K_E$ ).

Idet  $s(t = 0) = a$ , vil man forvente at  $a = 1$ . På figur 6.13 ses, at dette mere eller mindre er tilfældet. Ved nogle  $\beta$  værdier ses at fittet med  $s$  »skyder over«. Dette skyldes et problem med at fitte stretch exponentials, mere end det er et udtryk for en forkert  $\langle \varepsilon \rangle$  og  $\langle \varepsilon^2 \rangle$ .

### 6.2.2 Den afledte energikorrelation

På figur 6.15 ses den afledte af energikorrelationen som den er vist på figur 6.11 og 6.12. Til de tre laveste punkter, ved en given  $\beta$ , er der fittet med et andengrads polynomium, for at finde det sted hvor hældningen på  $K(\log_{10}(t))$  er størst.  $t_{min}$  og  $\frac{dK(t=t_{min})}{d\log_{10}(t)}$  er vist på figur 6.16.

I appendix A.2 vises at  $\tau_s$  er identisk med  $t_{min}$ , under antagelse at  $s$  giver et godt fit. Ved nærmere eftersyn ses at  $t_{min}$  er en smule mindre end  $\tau_s$ ,  $\sim 5\%$ , hvilket forklares ved at fittet ikke er perfekt, se figur 6.11 og 6.12.

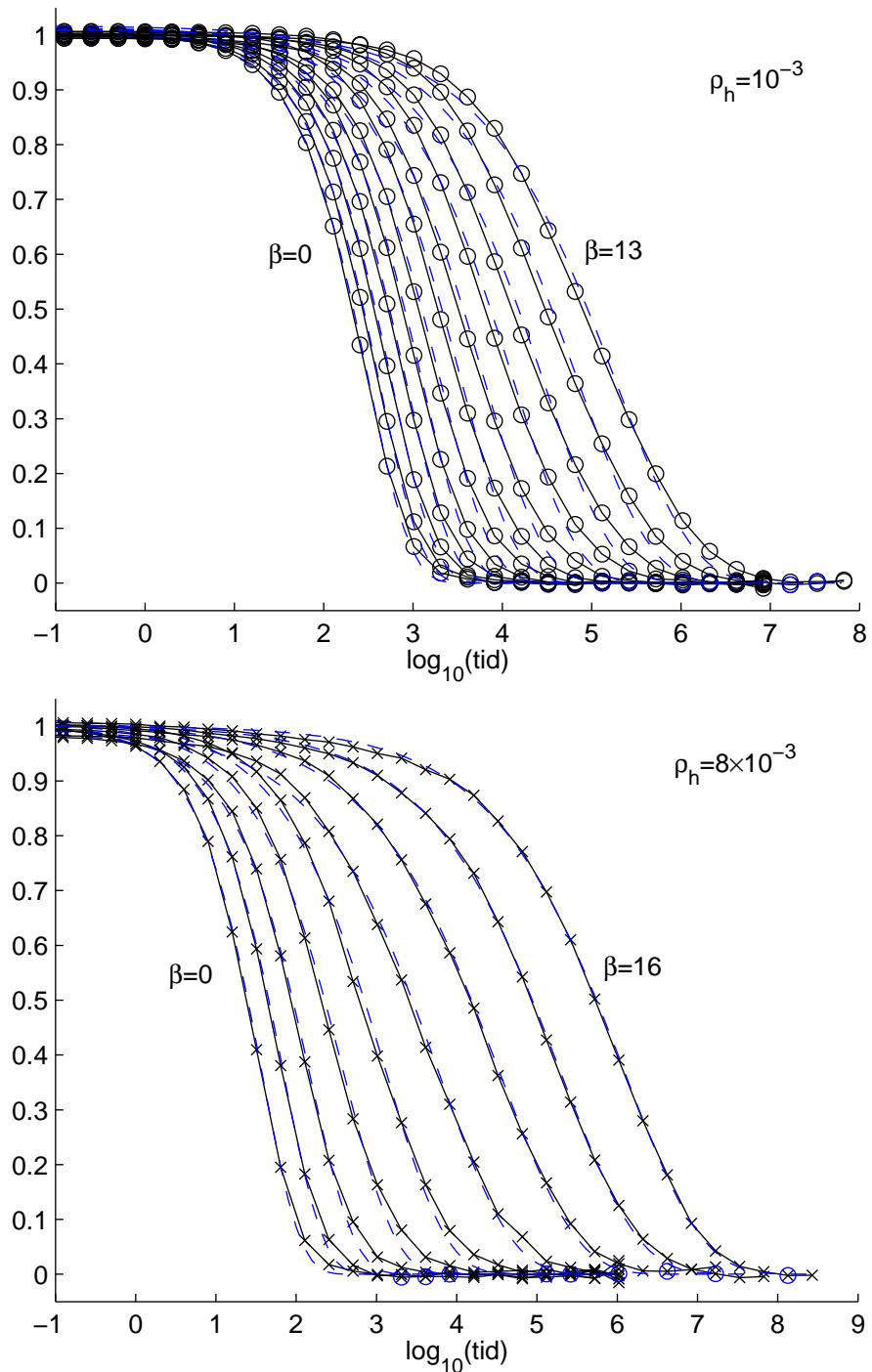
I appendix A.2 vises det også at

$$\frac{dK(t = t_{min})}{d\log_{10}(t)} = -0.85a\gamma \simeq -0.85\gamma \quad (6.15)$$

under antagelse af at stretch exponentials giver et godt fit. Igen ses en afvigelse på  $\sim 5\%$  med det forventede, hvilket forklares ved at fittet ikke er perfekt.

### 6.2.3 Den integrerede energikorrelation

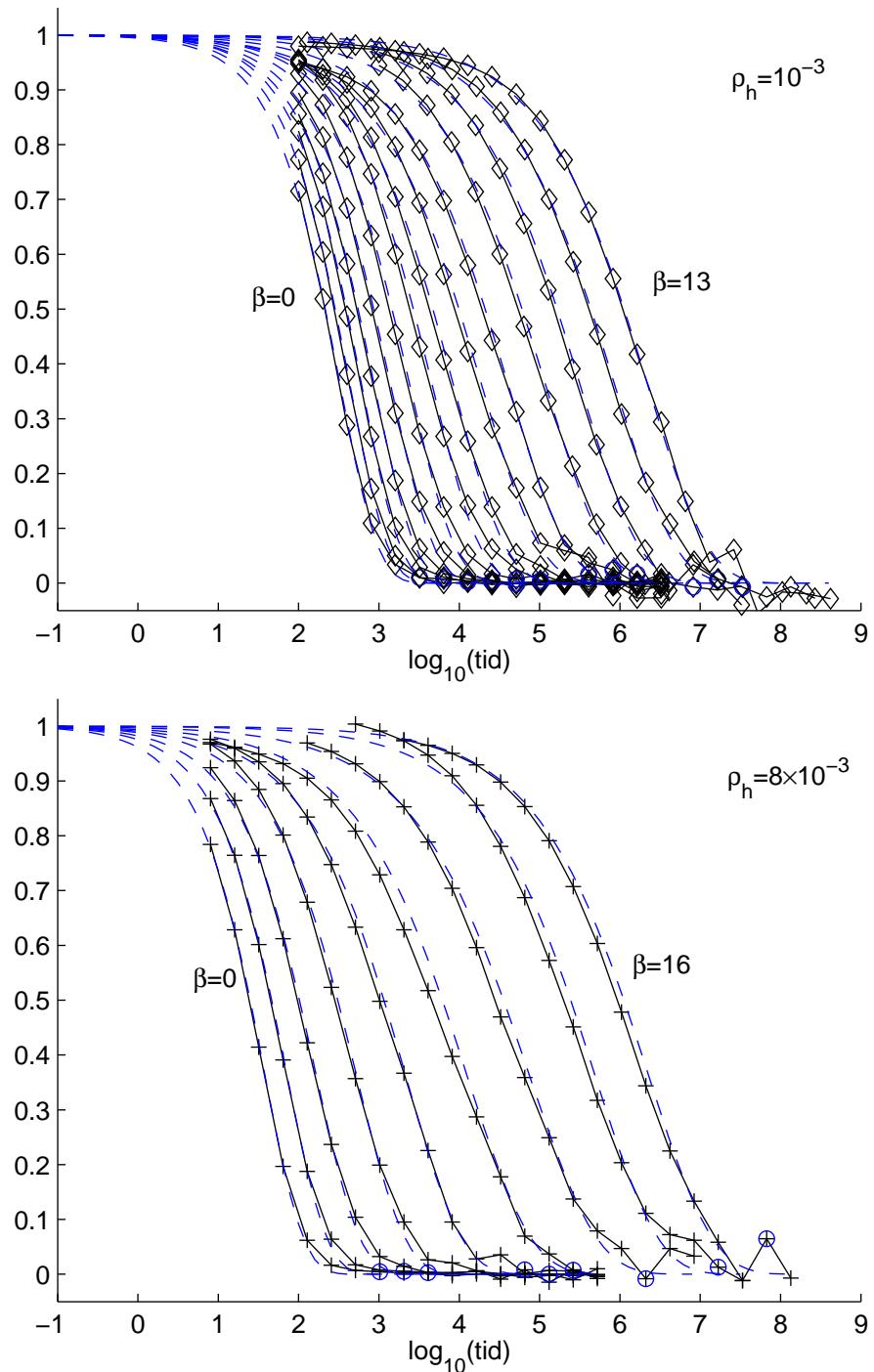
Integralet



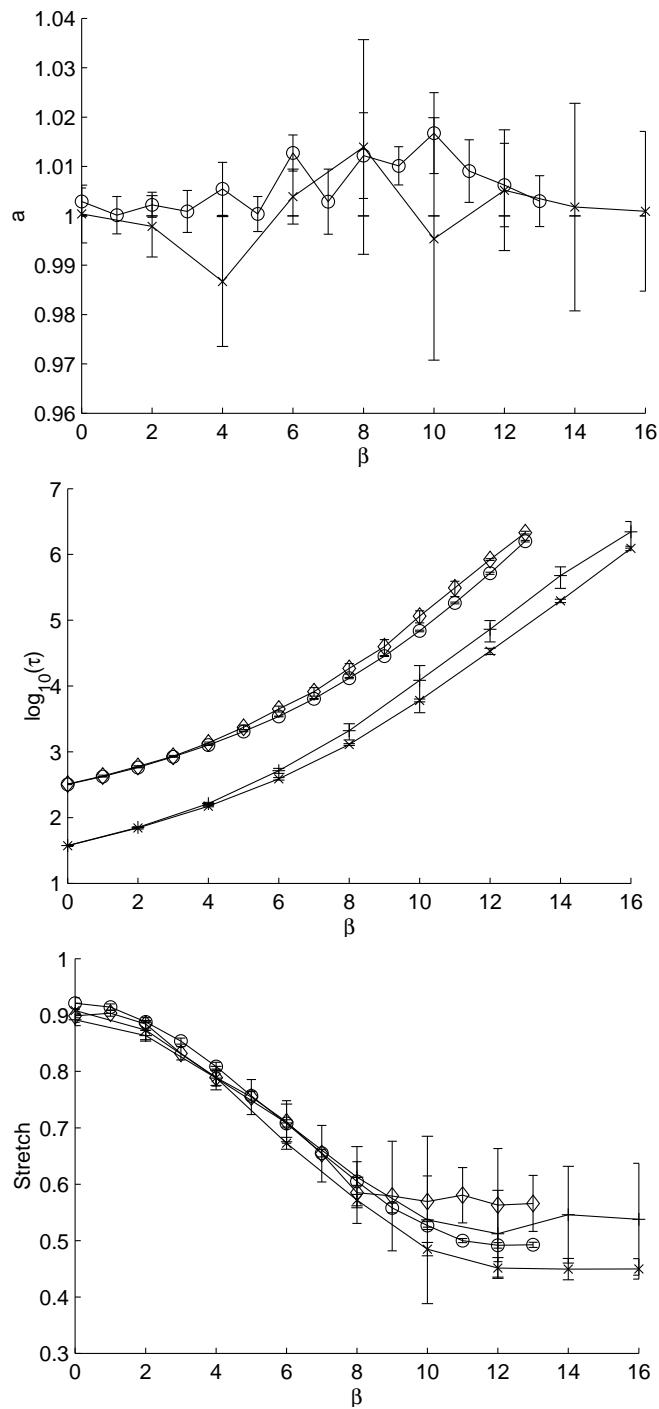
**Figur 6.11** Stretched exponentials (ligning 6.13) fittet til partikel-energikorrelationer. Fittene vises med stippled linier. Fitteparameterne ses i figur 6.11.

o:  $K_\varepsilon$  for  $\rho_h = 10^{-3}$

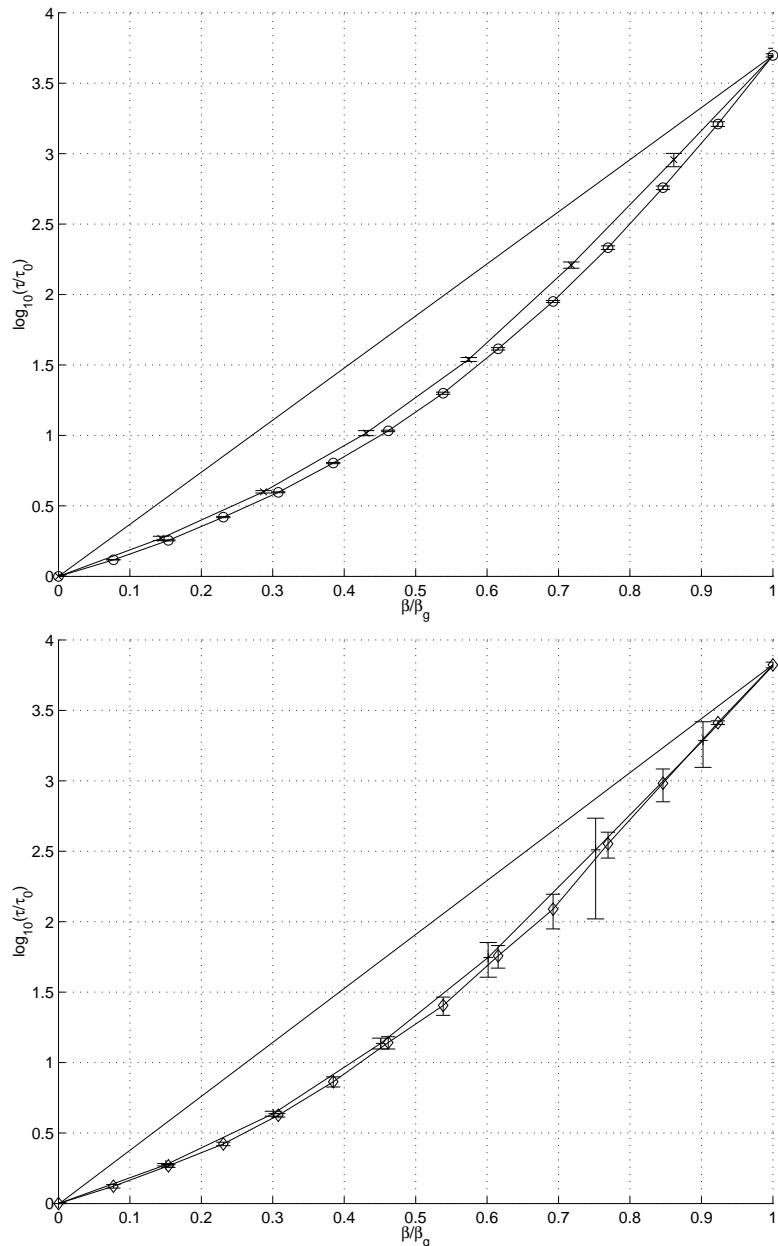
x:  $K_\varepsilon$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$



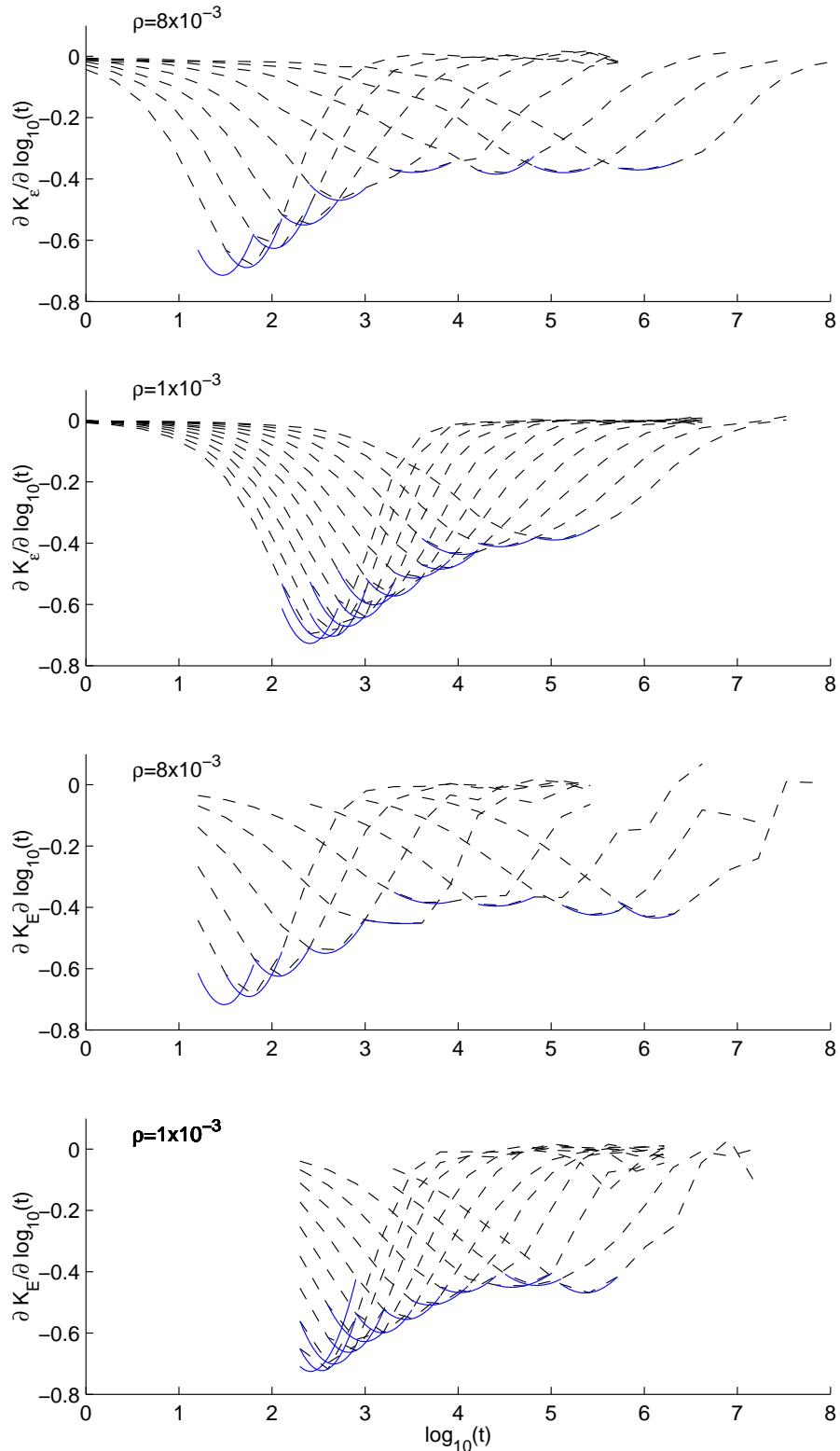
**Figur 6.12** Stretched exponentials, ligning 6.13, fittet til system-energikorrelationer. Fittene vises med stiplede linjer. Fitte-parametrene ses i figur 6.11. På fit til systemenergikorrelationer ( $K_E$ ) er  $a$  fastholdt på 1.  
 $\diamond$ :  $K_E$  for  $\rho_h = 10^{-3}$  (for  $\beta = 12$  og  $\beta = 13$  er kun anvendt 2 kørsler)  
 $+$ :  $K_E$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ .



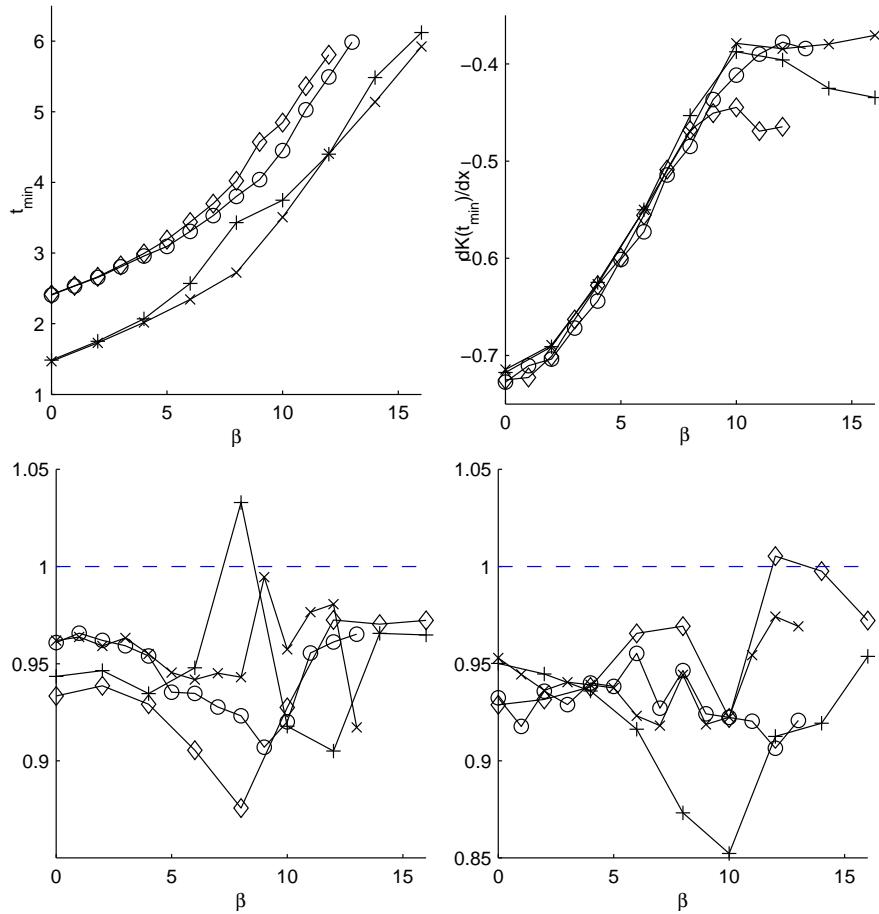
**Figur 6.13** Parametre fundet ved fit af en stretched exponential (ligning 6.13) til energikorrelationsfunktionerne, se figur 6.11. Øverst ses, at præfaktoren,  $a$ , i alle tilfælde ligge lige omkring 1. I midten ses de typiske tider,  $\tau$ , og det fremgår at denne parameter for begge densiteter er nogenlunde ens for partikel- og systemenergikorrelationen ved de høje temperaturer, mens  $\tau$  ved lavere temperaturer ligger højere for systemenergikorrelationen end for partikel-delen. Nedest ses »strectching«-parameteren. Denne starter omkring 1 (svarende til almindelig exponentiel relaxation) for dernæst at aftage til ca. 0,5. (○:  $K_\varepsilon$  for  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ , ×:  $K_\varepsilon$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ , ◇:  $K_E$  for  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ , +:  $K_E$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ .



**Figur 6.14** Arreniusplot, hvor den karakteristiske tid er fundet udfra partikelenergi-korrelationen med stretched exponentials. Linien med  $\circ$ 'er viser data for  $\rho_h = 10^{-3}$  med  $\beta_g = 13$ , mens linien med  $\times$ 'er viser data for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  med  $\beta_g = 13.9$ . Arreniusplot hvor den karakteristiske tid er fundet udfra systemenergi-korrelationens fit til stretched exponentials systemenergi-korrelationen. Linien med  $\diamond$ 'er viser data for  $\rho_h = 10^{-3}$  med  $\beta_g = 13$ , mens linien med  $+$ 'er viser data for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  med  $\beta_g = 13.3$ .

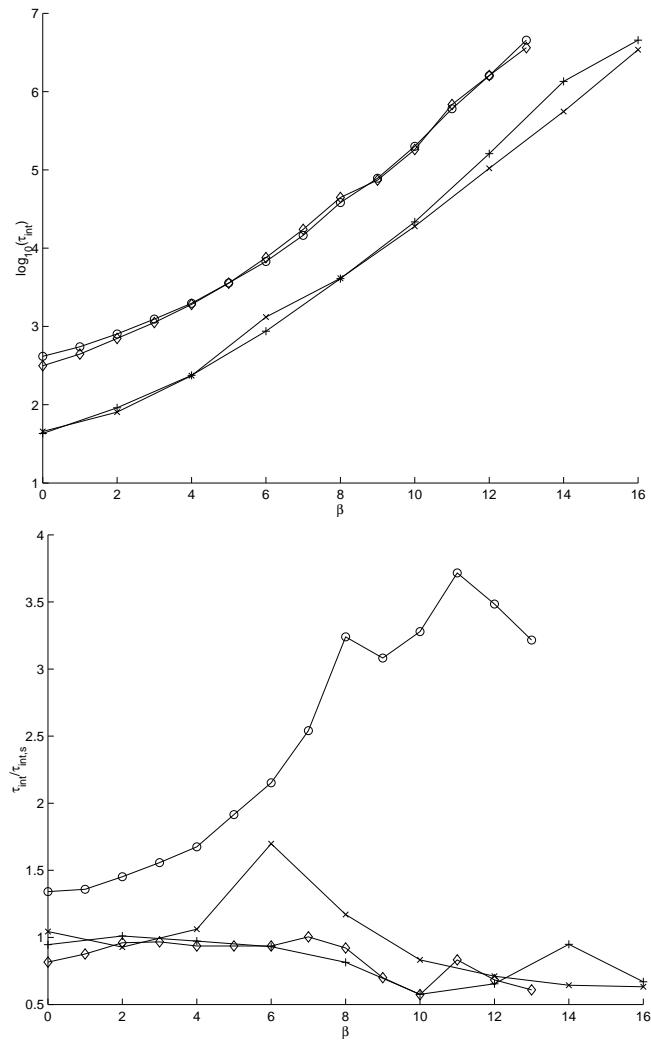


**Figur 6.15** Den differentierede energikorrelation,  $\frac{dK}{d\log_{10}(t)}$ , vist med stiplede linier. De fuldt optrukne linier viser fit med 2. grads polynomium til bunden af funktionen (der er fittet til de tre laveste punkter), se figur 6.16.



**Figur 6.16**  $\tau_{min}$  (øverst venstre) og  $\frac{dK}{dt}|_{t=\tau_{min}}$  (øverst højre) fundet med fit på figur 6.15. Nederst sammenlignes med stretch exponentials fitte parametrene  $\tau_0$  og  $\gamma$  ved at se på  $t_{min}/\tau_0$  (venstre) og  $\frac{dK}{dt}|_{t=\tau_{min}} \frac{1}{-0.85\gamma}$  (højre) forholdene

- :  $K_\epsilon$  for  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$
- ×:  $K_\epsilon$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$
- ◊:  $K_E$  for  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$
- +:  $K_E$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ .



**Figur 6.17** Den karakteristiske tid  $\tau_{int}$  fundet ved integration af energikorrelationerne og  $\tau_{int}\gamma/\Gamma'(\gamma)\tau_{int,s}$  forholdet.

$$\tau_{int} = \int_0^\infty K dt. \quad (6.16)$$

definerer en karakteristisk relaxations tid  $\tau_{int}$  for  $K$ . Denne er fundet for de forskellige korrelationer ved numerisk integration<sup>2</sup>. Forsøger man at integrerer hele datasættet vil men finde en negativt  $\tau_{int}$  lige så ofte som en positiv. Den sidste del er af datasættet er derfor ikke medtaget. På figur 6.17 ses  $\tau_{int}$  for de simulerede systemer.

Integratorer en stretched exponentials,  $s$ , findes det at<sup>3</sup>

$$\tau_{int,s} = \int_0^\infty s dt = \tau_s \frac{a\Gamma'(\gamma)}{\gamma} \quad (6.17)$$

hvor  $\Gamma'(n) \equiv \int_0^\infty u^{n-1} e^{-u} du$  her er den såkaldte gammafunktion<sup>4</sup>, eksempelvis er  $\Gamma'(0) = 1$  og  $\Gamma'(1/2) = \sqrt{\pi} \simeq 1.77$ . Specielt bemærkes det at ved eksponentielt henfald,  $\gamma = 1$ , er  $\tau_{int} = \tau_s$ . Er  $0 < \gamma < 1$  vil  $\tau_{int,s} > \tau_s$ .

På figur 6.17 ses  $\tau_{int}\gamma/\Gamma'(\gamma)\tau_{int,s}$  forholdet. Dette ville forventes at være 1, hvis stretched exponentials giver et godt fit. Grafen med »o« er for  $K_\varepsilon$  i et system med  $\rho = 8 \times 10^{-3}$ . For denne er forholdet over en. Forklaringen på dette er det dårlige fit stretched exponentials laver til den sidste del af kurven, hvor der netop er et stort bidrag til integralet (alle graferne er vist med logaritmisk tid). For de andre systemer ses at forholdet er tæt på en (måske lidt under), dette forklarer ved at det numeriske integral ikke er lavet til uendelig.

### 6.3 Van Hove's korrelationsfunktion

Til at undersøge dynamikken i modellen kan van Hove's korrelationsfunktion anvendes. Denne funktion er defineret som [Kob & Andersen, 1993b]:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{r}_j(t)) \rangle \quad (6.18)$$

og beskriver forskydningen af partikler i forhold til hinandens startpunkter som funktion af tiden. Ofte studeres »egendelen« af denne funktion,  $G_s(\mathbf{r}, t)$ , som er diagonalelementerne ( $i = j$ ).

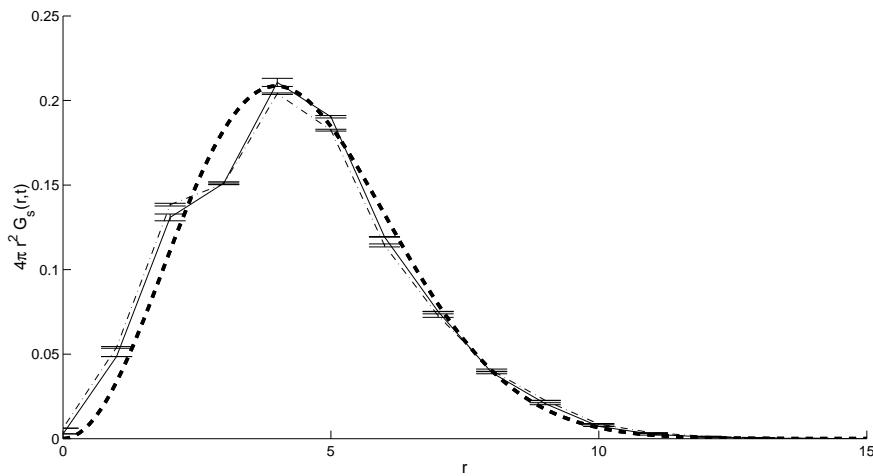
For et isotrop system vil denne størrelse kun afhænge af længden på vektoren  $r = |\mathbf{r}|$ , og man kan derfor udtrykke distributionen af partikelforskydninger, i rummet ved  $4\pi r^2 G_s(r, t)$ .

---

<sup>2</sup>Det numeriske integral er fundet ved brug af MatLab's prædefinerede trapez-sum

<sup>3</sup>Ligning 6.17 er løst ved brug af Maple.

<sup>4</sup>Bemærk mørket på  $\Gamma'$  der indikerer at denne ikke er en hoprater (hoprater betegnes med  $\Gamma$ ).



**Figur 6.18** Fordelingen af partikelforskydninger for densiteten  $\rho = 0$ ,  $\beta = 0$  og  $\beta = 3$ . Da modellen er diskret vil fordelingen få et kantet udseende og en Gauss-kurve vil ikke ligge præcis på. Dette problem er størst ved de korte afstande, mens Gausskurven passer med data ved de længere afstande, hvor diskretiseringen betyder mindre.

$\cdots \sim \beta = 0$  ( $\langle r^2 \rangle = 23,762$ )  
 $\cdots \sim \beta = 3$  ( $\langle r^2 \rangle = 23,767$ )  
 $\cdots \sim F_G$

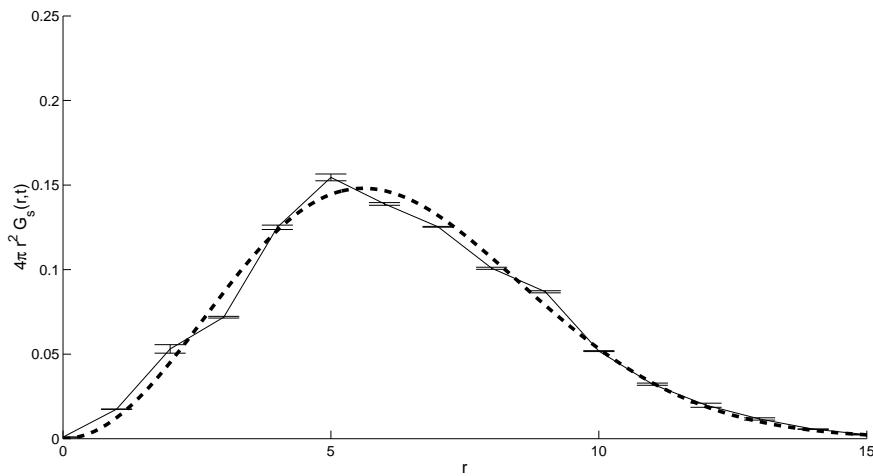
I 0-densitetsgrænsen vil man forvente at disse er Gaussfordelt. Den rumlige Gaussfordeling,  $F_G$ , ved given middelkvadratforskydning er givet ved [Schrøder, 2000]

$$F_G(\mathbf{r}, t) = \left( \frac{3}{2\pi\langle r^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3\mathbf{r}^2}{2\langle r^2(t) \rangle} \right) \quad (6.19)$$

hvorved distributionen af forskydninger er  $4\pi r^2 F_G$ .

På figur 6.18 er  $G_s(r, t_1)|_{\rho=0, \beta=0}$  og  $G_s(r, t_2)|_{\rho=0, \beta=3}$  indtegnet, hvor  $t_1$  og  $t_2$  er valgt, således at  $\langle r^2(t_1) \rangle_{\beta=0} = \langle r^2(t_2) \rangle_{\beta=3}$ . Da modellen er diskret vil forskydningen blive lidt kantet, hvilket specielt ses ved de korte afstande. Den tykke, stiplede kurve er Gaussfordelingen svarende til middelkvadratforskydningen. Som det ses passer denne rimelig godt ved lange afstande, hvor diskretiseringen betyder mindre, mens den ved korte afstande ikke stemmer helt overens med  $G_s$ . Til gengæld er der stort set overensstemmelse mellem de to diskrete kurver, hvilket må betyde, at »Gaussfordelingen« ser således ud i det diskrete rum, og  $G_s(r, t)|_{\rho=0, \beta=0}$  kan dermed tjene som referencekurve for de øvrige densiteter.

På figur 6.19 ses  $G_s(r, t)|_{\rho=0, \beta=0}$  til et senere tidspunkt, og det fremgår at jo større middelkvadratforskydningen bliver, jo mere ligner fordelingen en Gaussfordeling, dvs. at diskretiseringen betyder mindre.



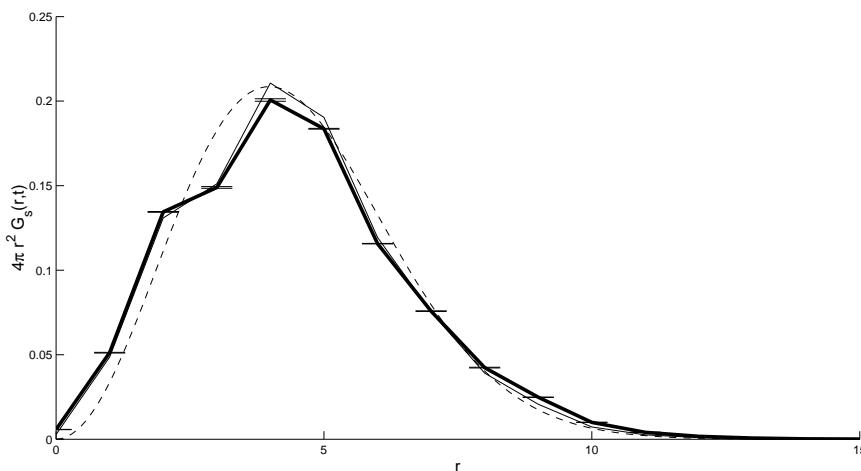
**Figur 6.19** Fordelingen af partikelforskydninger for densiteten  $\rho = 0$ ,  $\beta = 0$  ( $\langle r^2 \rangle = 47, 16$ ) til et senere tidspunkt (og dermed større middelkvadratforskydning) end på figur 6.18. Ved sammenligning af de to figurer ses Gauss-kurven stemmer bedre overens med data. Det betyder altså, at jo større middelkvadratforskydningen er, jo mindre betydning får diskretiseringen.

Vi ønsker nu, at sammenligne partikelforskydninger ved de forskellige densiteter og temperaturer, men med samme middelkvadratforskydning. Sådan som vores data er opsamlet (se kapitel 5) vi har dog kun umiddelbart adgang til forholdsvis få datapunkter, og disse er logaritmiske i tid. Det er derfor svært at finde to tider, der rammer præcis samme middelkvadratforskydning. De følgende data er således meget lidt systematiske. Med interpolation kunne man ramme de samme middelkvadratforskydninger, men dette er (i denne omgang) altså ikke gjort.

På figur 6.20 ses  $G_s(r, t)$  for  $\rho = 0$ ,  $\beta = 0$  og  $\rho = 1 \times 10^{-3}$ ,  $\beta = 3$  samt Gaussfordelingen med samme middelkvadratforskydning. Kurverne er stort set sammenfaldende, hvilket indikerer, at dynamikken opfører sig »gaussisk« ved høje temperaturer, selv ved høje densiteter.

På figur 6.21 ses  $G_s(r, t)$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ ,  $\beta = 14$  til to forskellige tider samt fordelingen for  $\rho = 0$  (med samme middelkvadratforskydning) og Gaussfordelingen indtegnet som reference. Det ser ud, at fordelingen »flader ud« ved lav temperaturer og høj densitet og bliver mindre »gaussisk«. Dette skyldes, at der er en betydelig andel af partiklerne ved  $\beta = 14$ , der ikke er flyttet, mens andre har flyttet sig længere end ved  $\rho = 0$ ,  $\beta = 0$ . Dette er tegn på at en dynamisk heterogenitet bliver dominérende ved lave temperaturer og høje densiteter.

Denne tendens ses ligeledes på figur 6.22, hvor  $G_s(r, t)$  er plottet for  $\beta = 0, 6, 12$  i de to høje densiteter. Gauss-kurverne for de givne middelkvadratforskydninger er antydet med en prikkel linie for at angive, hvor stor forskel, der er på de kurver. På denne figur er ikke tilføjet en  $\rho_0$ -reference.



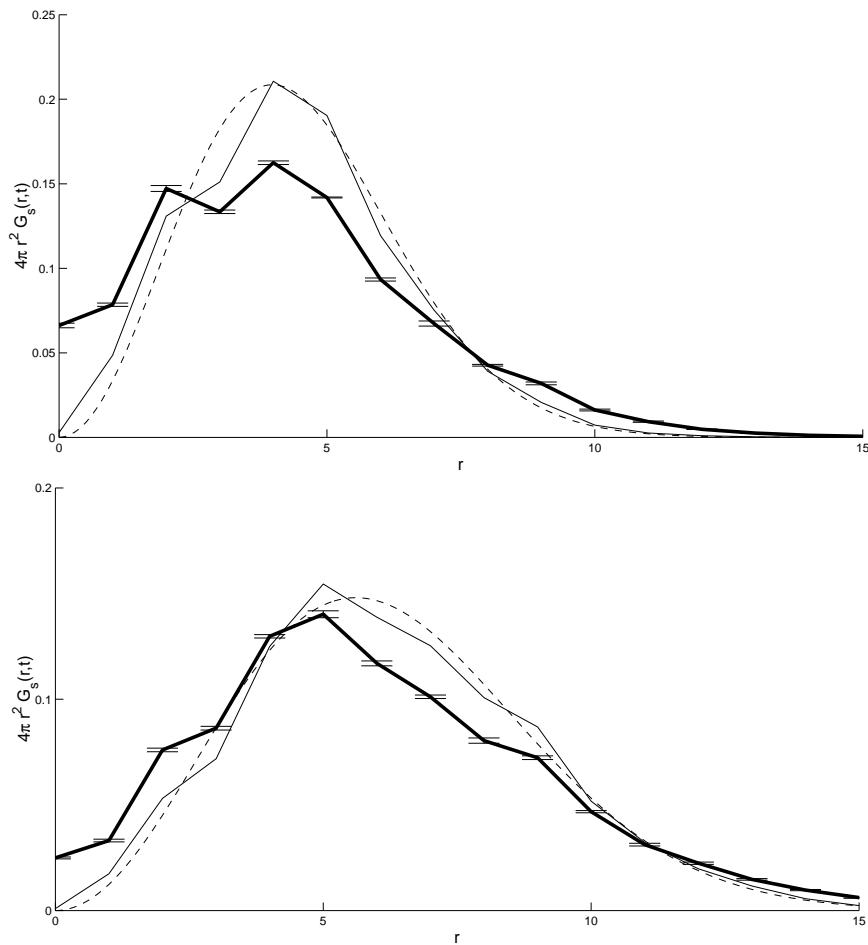
**Figur 6.20**  $G_s(r, t)$  for  $\rho = 0, \beta = 0$  ( $\langle r^2 \rangle_{\beta=0} = 23, 76$ ) (tynd) og  $\rho = 1 \times 10^{-3}, \beta = 3$  ( $\langle r^2 \rangle_{\beta=3} = 24, 25$ ) (tyk) samt Gaussfordelingen (stiplet) med samme middelkvadratforskydning. De to kurver er stort set sammenfaldende, hvilket indikerer, at dynamikken opfører sig »gaussisk« ved høje temperaturer, selv ved høje densiteter.

På denne figur kan udviklingen i temperatur for den samme densitet studeres mere systematisk, og det ses at forskydningerne går fra at være gaussiske (i den forstand, at de ligner  $\rho_0$ -grænsen) til at få et mere fladt forløb. Dette skyldes, at flere partikler ikke har flyttet, mens andre har flyttet sig meget, hvilket er yderligere evidens for at udviklingen i dynamikken temperatur går mod en opsplitning i mobile og fastlåste partikler ved lave temperaturer. Denne tendens blev også fundet ved MD-simuleringer i [Schrøder, 2000].

### 6.3.1 Tilbagevendingssandsynlighed

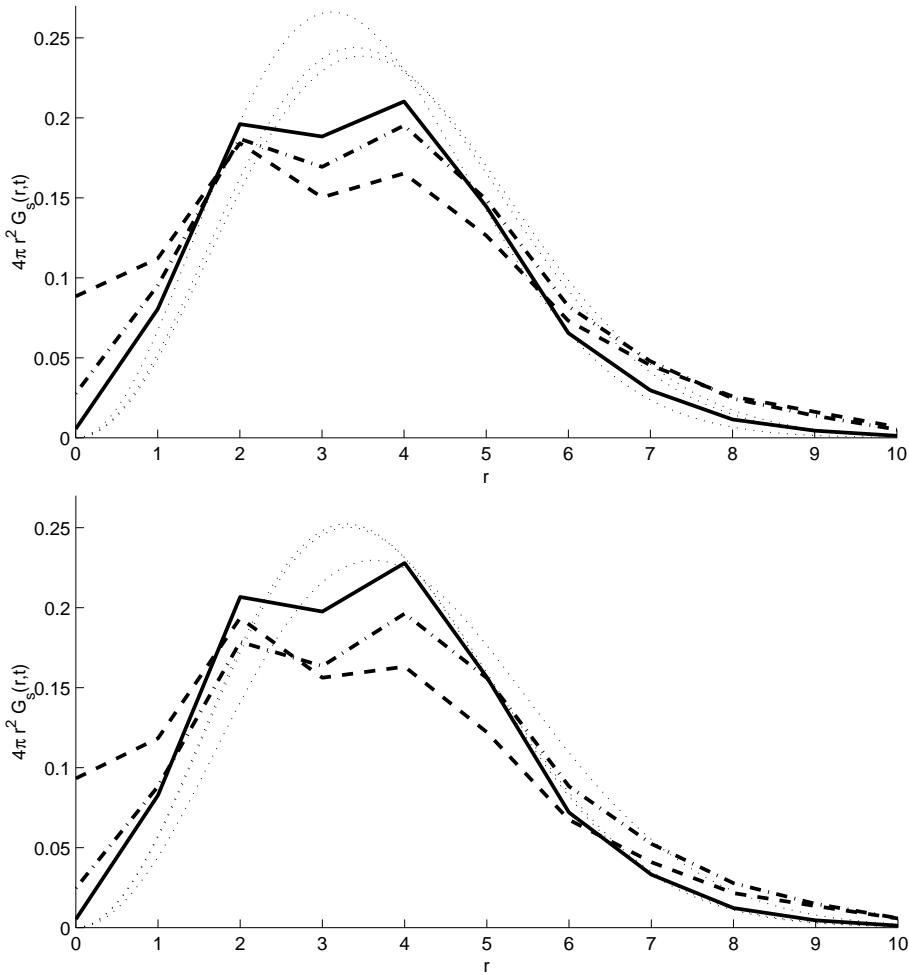
Tilbagevendingssandsynligheden (sandsynligheden for at finde en partikel på samme sted som den startede) er givet ved  $G_s(0, t)$ . Disse er vist på figur 6.23 for de 3 undersøgte densiteter. En stretched exponential er fittet til de to høje densiteter.

Det kan (lidet overraskende) konstateres, at partiklerne er langt mere mobile i  $\rho_0$ -densiteten end for de høje densiteter. For de lave temperaturer i  $\rho = 0$  ses, at der udvikler sig en skulder på tilbagevendingssandsynligheden. Dette er imidlertid blot et artefakt, idet  $\rho = 0$  kørslerne er lavet med diskret tid, og som det ses opstår skulderen netop ved tidsskridtet 1. Desuden kan det bemærkes, at det ser ud til KWW-funktionen fitter bedre til disse funktioner end til energikorrelationsfunktionerne.



**Figur 6.21**  $G_s(r, t)$  for  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ ,  $\beta = 14$  til to forskellige tider samt fordelingen for  $\rho = 0$  (med samme middelkvadratforskydning) og Gaussfordelingen indtegnet som reference.

Øverst:  $\langle r^2 \rangle_{\beta=0} = 23, 76$  og  $\langle r^2 \rangle_{\beta=14} = 24, 35$   
Nederst:  $\langle r^2 \rangle_{\beta=0} = 47, 16$  og  $\langle r^2 \rangle_{\beta=14} = 47, 22$ .

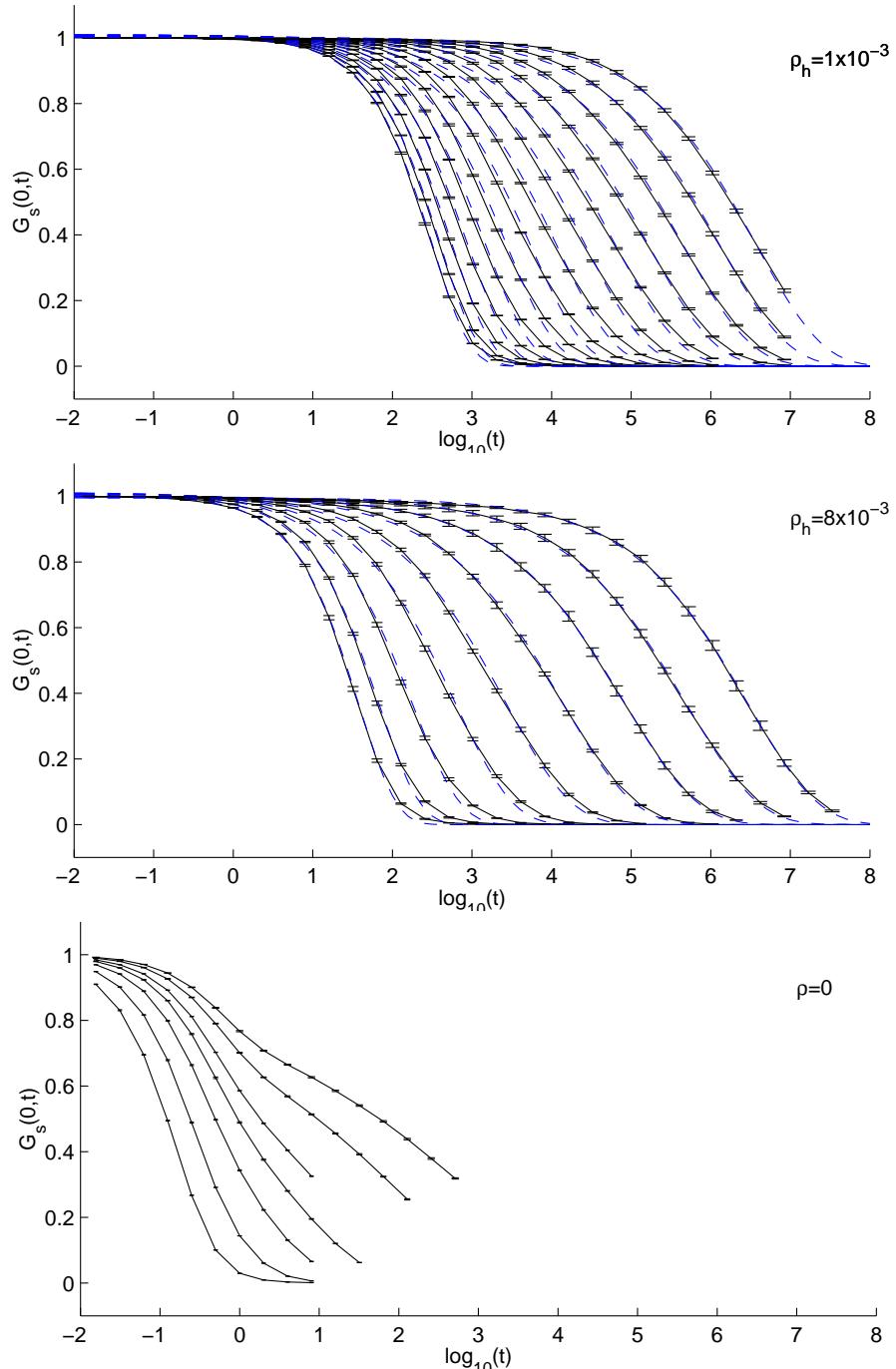


**Figur 6.22** Øverst ses  $G_s(r,t)$  for  $\beta = 0$  (fuldt optrukket),  $\beta = 6$  (halv optrukket) og  $\beta = 12$  (stiplet) i densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ . Nederst ses densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  efter samme princip.

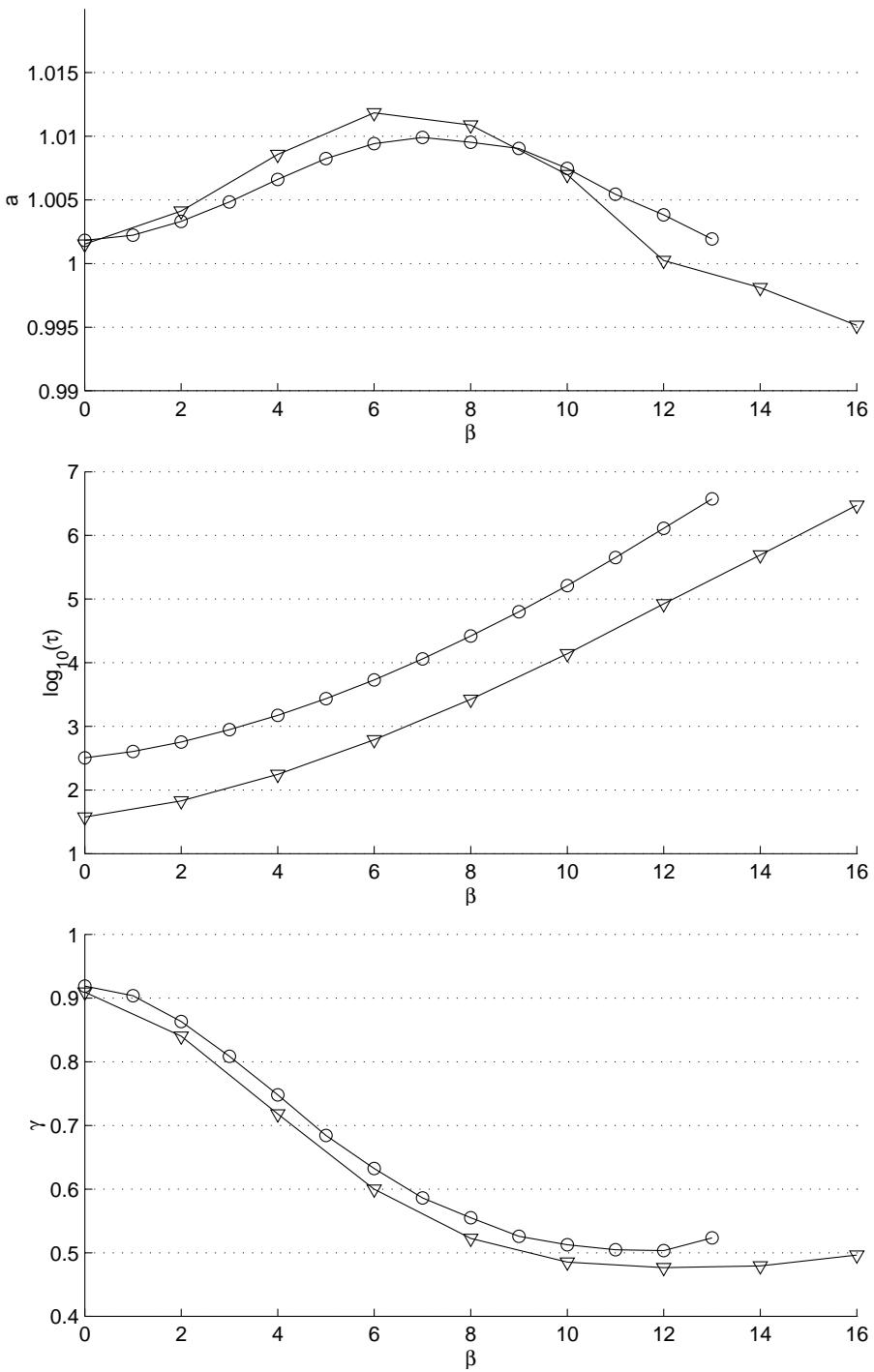
De tre kurver på begge figurer har næsten samme middelkvadratforskydning, og det ses, at udviklingen i dynamikken temperatur går mod en opsplitning i mobile og fastlåste partikler ved lave temperaturer.

Øverst:  $\langle r^2 \rangle_{\beta=0} = 15, 57$ ,  $\langle r^2 \rangle_{\beta=6} = 18, 17$  og  $\langle r^2 \rangle_{\beta=12} = 17, 37$ .

Nederst:  $\langle r^2 \rangle_{\beta=0} = 15, 77$ ,  $\langle r^2 \rangle_{\beta=6} = 19, 60$  og  $\langle r^2 \rangle_{\beta=12} = 16, 06$



**Figur 6.23** Tilbagevendingssandsynligheden for de tre undersøgte densiteter med  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  øverst og  $\rho = 0$  nederst.



**Figur 6.24** Parametre anvendt til fit med stretch exponentials til tilbagevendingssandsynligheder, se figur 6.23.  $\circ \sim \rho_h = 10^{-3}$  og  $\nabla \sim \rho_h = 8 \times 10^{-3}$ .

Fitteparametrene som funktion af  $\beta$  ses på figur 6.24. Disse viser samme tendenser som ses på figur 6.13.  $\gamma$  starter ved  $\beta = 0$  i ca. 0,9 og falder til en værdi på ca. 0,5, dog ligger densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  lidt lavere end  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ . Relaxationstiderne  $\tau$ , stiger efter samme ikke-Arrhenius mønster som set på både figur 6.13 og 6.14. Præfaktoren,  $a$ , ligger meget tæt på 1, men dette er ikke overraskende eftersom vi fitter til hele kurveforløbet og dermed nærmest tvinger denne parameter til at blive 1.

Analogt til tilbagevendingssandsynligheden kan  $G_s(1, t)$ , som er sandsynligheden for finde partiklen i afstanden 1 fra dens startpunkt (dvs. at partiklen har foretaget netop et hop) som funktion af tiden, ses på figur 6.25. Denne funktion starter naturligvis i nul for dernæst at vokser op. Til lange tider vil den blive nul igen, idet alle partikler på et givent tidspunkt vil have flyttet sig længere væk. Ved sammenligning af de tre kurver ses det tydeligt, at der er en langt større træghed i systemet med den højeste densitet.

### Sammenligning af korrelationsfunktioner

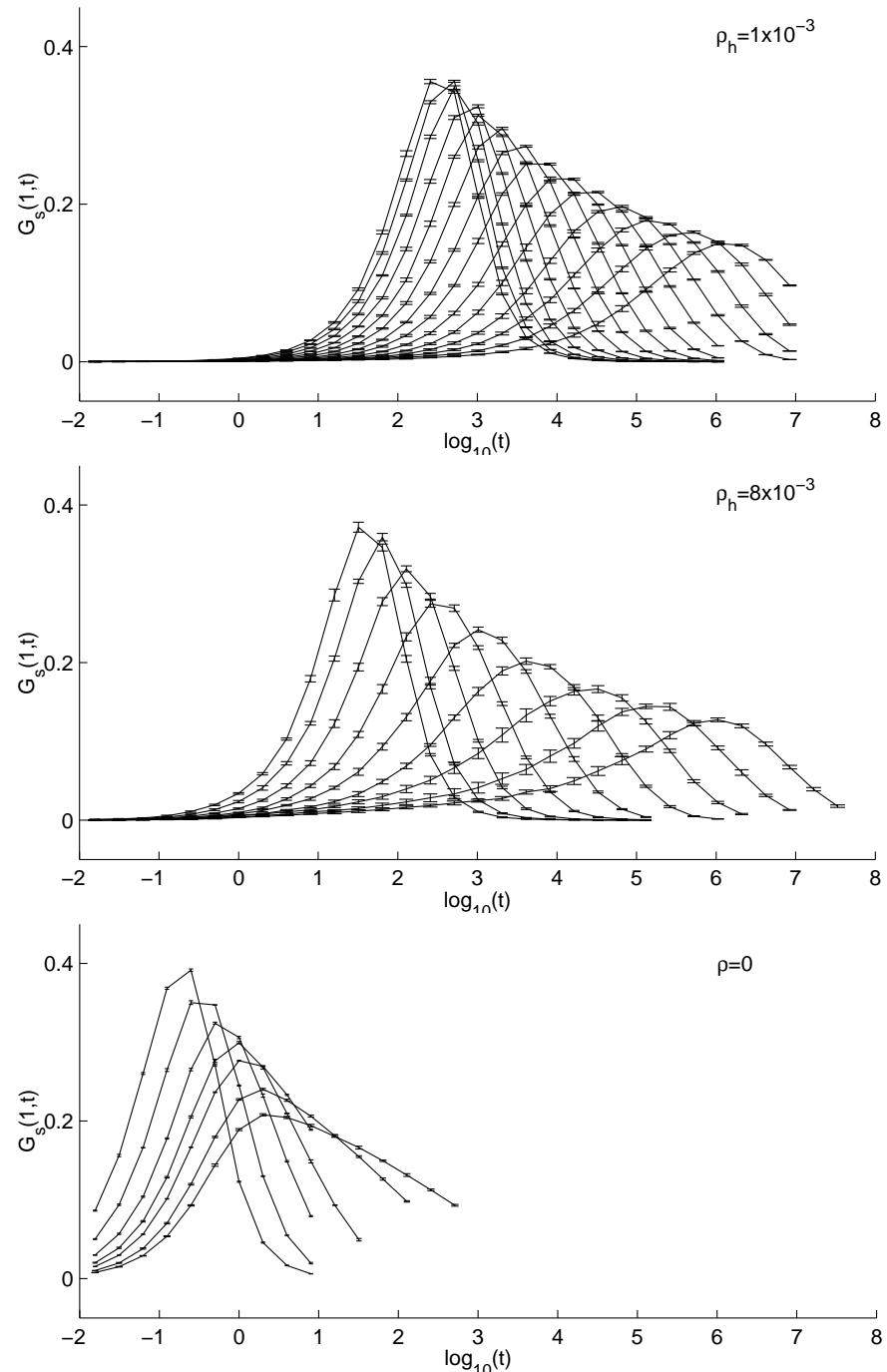
På figur 6.26 ses energikorrelationsfunktionen for partikel- og systemenergien samt tilbagevendingssandsynligheden i densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  for  $\beta = 0, 3, 6, 9, 12$ . Som allerede bemærket i forrige afsnit er partikel- og systemenergikorrelationerne sammenfaldende ved lave temperaturer, mens korrelationen for systemenergien relaxerer langsommere end partikelenergien.

Energikorrelationsfunktionerne og tilbagevendingssandsynligheden må dele visse følestræk, idet energien af en partikel afhænger af dens position på gitteret, og energien pr. partikel og for hele systemet vil blive mindre korrelerede, når partikler flytter sig væk fra deres startposition. Det er derfor måske lidt overraskende at det fremgår på figur 6.26, at tilbagevendingssandsynligheden relaxerer endnu langsommere en systemenergikorrelationsfunktion. Men dette skyldes, at der i virkeligheden er tale om to forskellige typer af interaktioner: den første er et udtryk for hver enkelt partikels interaktion med sit eget energilandskab, mens den anden udtrykker interaktionen med de omgivende partikler.

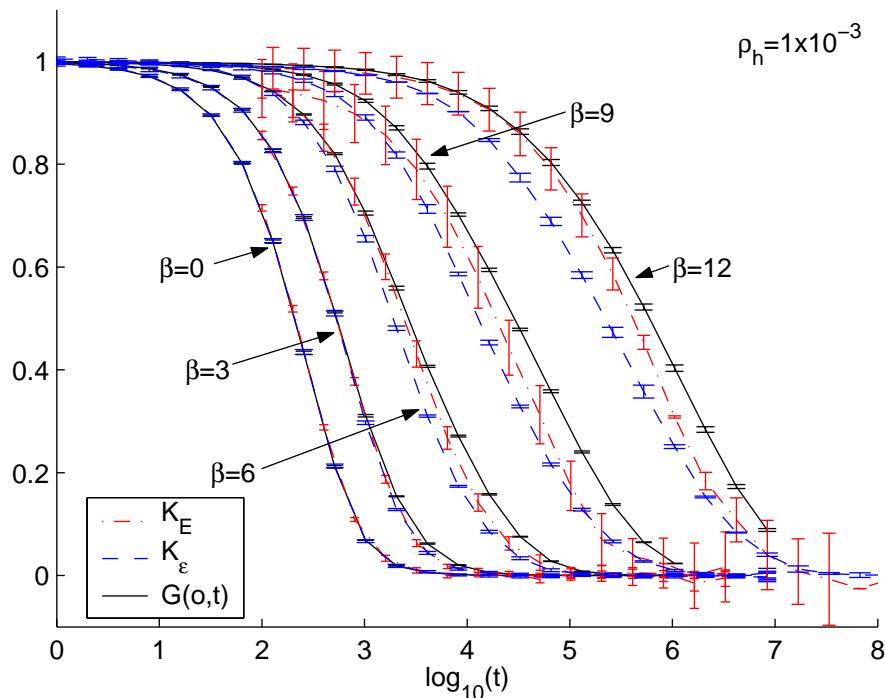
## 6.4 Korttidsdynamik i lavtemperaturgrænsen

Ved meget lave temperaturer ( $\beta \gtrsim 20$ ) fandt vi, at der udviklede sig en skulder på tilbagevendingssandsynligheden ( $G(0, t)$ ), som gradvist bliver til et egentligt plateau, se figur 6.27. Dette indikerer en opsplitning af dynamikken, som det er interessant at undersøge.

En forklaringsmodel for dette kunne være, at dynamikken ved de lave temperaturer er domineret af, at enkelte partikler, som er nabotil et hul, hopper mellem to favorable pladser og er fanget i dette »minimum« et vist stykke tid. Ved at antage at en sådan



**Figur 6.25**  $G_s(1,t)$  for de tre forskellige densiteter.



**Figur 6.26** Energikorrelationsfunktionen for partikel- og systemenergien ( $K_\epsilon$  og  $K_E$ ) samt tilbagevendingssandsynligheden ( $G(0,t)$ ) i densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  for  $\beta = 0, 3, 6, 9, 12$ . Det ses at de tre korrelationsfunktioner er sammenfaldende ved høje temperaturer, mens de skiller ved lavere temperaturer.

opførsel er gældende omkring hvert enkelt hul i vores sample og desuden at disse er uafhængige af de andre huller, kan vi lave en »two-site-approximation«:

En partikel starter i  $a$  og hopper derefter mellem to tilstande,  $a$  og  $b$ . Sandsynligheden for at finde partiklen i tilstand  $a$  til tiden  $t$ ,  $P_a(t)$ , vil da være givet ved følgende differentialligning

$$\frac{\partial P_a(t)}{\partial t} = -\Gamma_{(a \rightarrow b)} P_a(t) + \Gamma_{(b \rightarrow a)} P_b(t) \quad (6.20)$$

$$= -\Gamma_{(a \rightarrow b)} P_a(t) + \Gamma_{(b \rightarrow a)} [1 - P_a(t)] \quad (6.21)$$

idet ændringen i tid er givet ved sandsynligheden for, at partiklen befinner sig i tilstand  $b$  gange hopraten fra  $b$  til  $a$ ,  $\Gamma_{(b \rightarrow a)}$ , minus sandsynligheden for at partiklen er i tilstand  $a$  gange hopraten fra  $a$  til  $b$ ,  $\Gamma_{(a \rightarrow b)}$ . Dette kan ses som en meget forenklet udgave af en masterligningen for hele systemet, se afsnit 4.5.

Idet systemet starter i  $a$ ,  $P_a(t = 0) = 1$ , kan løsningen af den partielle differentialligning finde til<sup>5</sup>

$$P_a(\varepsilon_a, \varepsilon_b, t) = \frac{\Gamma_{(b \rightarrow a)}}{\Gamma} + \frac{\Gamma_{(a \rightarrow b)}}{\Gamma} \exp(-\Gamma t), \quad (6.22)$$

hvor  $\Gamma = \Gamma_{(a \rightarrow b)} + \Gamma_{(b \rightarrow a)}$ .

Nu har vi altså et udtryk for tilbagevendingssandsynligheden som funktion af tiden samt energien i de to tilstande,  $\varepsilon_a$  og  $\varepsilon_b$ . Næste skridt bliver at integrere energierne ud, så vi får et udtryk der kun afhænger af tiden

$$P_a(t) = \int \int D_a D_b P(\varepsilon_a, \varepsilon_b, t) d\varepsilon_a d\varepsilon_b, \quad (6.23)$$

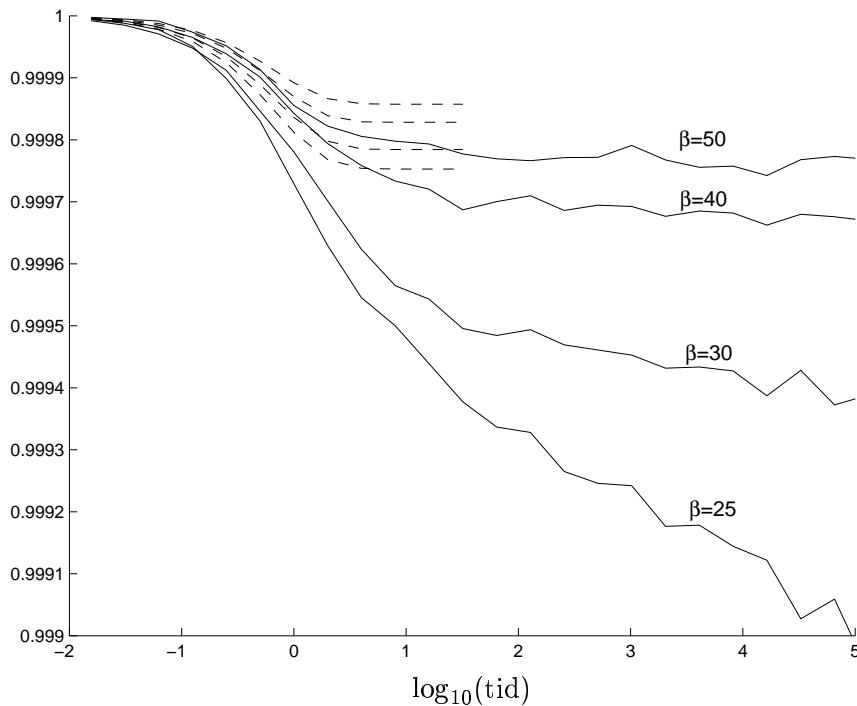
hvor  $D_a$  og  $D_b$  er fordelingsfunktionerne for hhv.  $\varepsilon_a$  og  $\varepsilon_b$ . Systemet starter ligevægt, og fordelingsfunktionen energien af starttilstanden,  $\varepsilon_a$ , må derfor være en Boltzman-fordeling

$$D_a(\varepsilon_a) = \frac{-\beta e^{\beta \varepsilon_a}}{(1 - e^{-\beta})} \quad (6.24)$$

Det er mere kompliceret at finde en fordelingsfunktion for nabos-energien,  $\varepsilon_b$ . Antagelsen i approximationen er, at kun een partikel ved et hul hopper. I virkeligheden findes der 6 mulige overgange for hvert hul, og hvis kun en enkelt udnyttes må det være overgangen med den mindste energiændring. Desuden, da energierne i denne model fordeles tilfældigt for hver enkelt partikel, vil to nabosite-energier pr. definition

---

<sup>5</sup>Den partielle differentialligning er løst ved brug af Maple V



**Figur 6.27** Tilbagevendingssandsynligheden ved lave temperaturer til korte tider for  $\rho_h = 10^{-3}$  (2. aksen spænder over  $\rho_h$  således at når alle huller i middel har flyttet 1, vil tilbagevendingssandsynligheden være i bunden af figuren). Two-site-approximationer vises med stiplede linier. Det ses at two-site-approximationen ikke er tilstrækkelig til at beskrive systemets dynamik. Der er midlet over 1024 samples.

være korrelerede. Derfor kan det antages, at fordelingsfunktionen for naboenegenerien må være fordelingsfunktionen for det mindste af 6 ligefordelte tal

$$D_b(\varepsilon_b) = 6(1 - \varepsilon_b)^5 \quad (6.25)$$

Dobbelt integralet i ligning 6.23 er fundet nummerisk til forskellige tider<sup>6</sup>, se figur 6.27. Som det fremgår af figuren er approximation ikke tilstrækkelig til at forklare plateauet. Ser man i de rå data-filer på hullernes opførsel ved en typisk tid hvor der er et plateau, kan man få et kvalitativt indblik i dynamikken. Her ses at hullerne inddeltes i tre grupper: 1. dem der slet ikke har rykket. 2. dem der rykker flere gange mellem to gitterpladser. 3. dem der rykker mellem flere gitterpladser. Den sidste gruppe vil falde uden for two-site-approximationen, hvilket kan forklare dens manglende tilstrækkelighed. For en betydelig del af huller tillader energierne altså at flere partikler kan rykke.

<sup>6</sup>Integralet er løst numerisk med Maple V

# 7 Opsamling og konklusion

I dette kapitel opsamles og diskutes de fundne resultater af vores simuleringer af RMC-modellen, og disse relateres til eksperimentelle resultater for viskøse væsker.

## 7.1 Resultater og approximationer

Vores data fra simuleringerne af RMC-modellen er forholdsvis omfattende, og vi har valgt at medtage »alt hvad vi nåede«. Dette inkluderer dels en databehandling i form af gængse metoder, fx. analyse af korrelationsfunktioner og middelkvadratforskydning, dels en undersøgelse af de uventede features i modellen, som dukkede op undervejs. Denne sidste del har vi ikke i alle tilfælde været i stand til at følge helt til dørs. Alt i alt bevirker dette, at vores resultat-afsnit stritter lidt i forskellige retninger. Vi vil her forsøge at samle trådene og tegne et billede af hvad vi kan konkludere om RMC-modellen.

Vi fandt, at der for lave temperaturer i middelkvadratforskydningen udviklede sig et plateau mellem korttidsopførslen og den diffusive opførsel til lange tider for de undersøgte densiteter – også  $\rho_0$ -grænsen.

I korttidsdynamikken ( $t \ll 1$ ) sås, at  $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ , hvilket normalt opfattes som tegn på diffusiv opførsel. Dette blev forklaret med, at systemet til korte tider kun når at foretage en enkelt overgang, og formodningen blev bekræftet på baggrund den beregnede middelhoprate for systemet.

Til lange tider bliver systemet diffussivt for (næsten) alle vores simuleringer, hvilket dels ses ved at diffusionskoefficienten bliver konstant, og dels ved at tilbagevendingsandsynligheden for de fleste temperaturer, når at aftage til 0, og dermed viser, at alle partikler har rykket.

Med undtagelse af  $\rho = 0, \beta = 0$  (der reelt blot er randomwalks) »fanges« systemet tilsyneladende omkring starttilstanden til tider  $t > 1$ , hvilket giver anledning til plateauet i middelkvadratforskydningen. Dette er der to forklaringer på: For det første vil der i højdensiteterne være en »cage effekt« [Kob & Andersen, 1993b], dvs. at partiklerne blokerer for hinanden, og systemet kan derfor blive fanget, selv for  $\beta = 0$ . Udviklingen af et plateau i middelkvadratforskydningen ses også i forskellige andre »kinetically constrained« gittermodeller, hvor der ikke er nogen energi involveret [Ritort & Sollich, 2003]. For det andet er energien i starttilstanden ved  $\beta > 0$

en ligevægts energi, mens den typiske energi af en nabotilstand vil være højere og dermed mindre favorabel. Dette kan forklare, hvorfor der også udvikler sig et plateau for  $\rho_0$ .

Ved at studere energikorrelationsfunktionen og van Hove's autokorrelationsfunktion fandt vi, at RMC-modellen udviser en temperaturafhængig, ikke-eksponetiel relaxation ved lave temperaturer. Dette blev studeret ved fit med en stretched exponential af energikorrelationsfunktionen samt tilbagevendingssandsynligheden, der tydeligt viste, at streching-parameteren  $\gamma$  aftog fra ca. 0.9 ved høje temperaturer (svarende til næsten eksponentiel relaxation) til en værdi på omkring 0.5. Fittet var imidlertid ikke optimalt, undtagen ved de lave temperaturer i tilbagevendingssandsynligheden.

Desuden har vi med en række forskellige definitioner af den karakteristiske relaxationstid som funktion af temperaturen vist, at systemet ved høje densiteter udviser non-Arrhenius opførsel.

Den tilsyneladende aktiveringsenergi, defineret på to forskellige måder ud fra Arrhenius-plot, stiger ved faldende temperatur i de høje densiteter og bliver i det ene tilfælde større end 1. Idet en enkelt partikels energi højest kan være 1, kunne dette indikere, at partiklerne må flytte kollektivt for at systemet kan blive diffusivt. For  $\rho = 0$  går den tilsyneladende aktiveringsenergi mod percolationsenergien for  $\rho = 0$ .

Ved  $\beta > 20$  ses en opsplitning af dynamikken (figur 6.27). Vores »two-site«-approximation viste sig dog at være for simpel til at beskrive fænomenet. Det ekstra plateau i tilbagevendingssandsynligheden er dog uden nogen tvivl et lokalt fænomen, som meget få partikler deltager i.

Vi fandt også et ekstra plateau i middelkvadratforskydningen ved densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ . Vi undersøgte om dette kunne være en finite-size effekt, hvilket det imidlertid ikke ser ud til.

## 7.2 RMC-modellen og eksperimentelle størrelser

RMC-modellen er en meget idealiseret model af en væske: molekylerne repræsenteres ved partikler, der kun interagerer via et »hard-core«-potentiale, som forhindrer at to partikler overlapper. Partiklernes bevægelsesfrihed er begrænset til et diskret gitter og i vores implementering får energilandskabet desuden et meget lidt realistisk udseende (kapitel 4). Det er derfor indlysende, at modellen ikke kan levere nogle kvantitative oplysninger, som kan sammenholdes med eksperimentelle resultater. Til gengæld kan man håbe, at modellen kvalitativt udviser nogle af de egenskaber, der karakteriserer en viskøs væske.

De to mest generelle og karakteristiske træk ved viskøse væsker er non-Debye relaxation og non-Arrhenius opførsel (se kapitel 2). Som første skridt på vejen mod en test af modellens ”glas-egenskaber” ville det derfor være naturligt at se på disse to egenskaber.

### Non-Arrhenius temperaturafhængighed

I resultatafsnittet er vist Arrhenius-plot for de undersøgte densiteter lavet på baggrund af diffusionskonstanten (figur 6.7) samt relaxationstider på energikorrelationsfunktionen (figur 6.14 og 6.13). Disse viste alle, at systemet bliver fragilt ved høje densiteter og desuden, at systemet er robust over forskellige definitioner af relaxationstider.

De fleste eksperimentelle fragilitets-kurver (fx. den som er vist på figur 2.3, side 6) er data fra isobare forsøg. I vores simuleringer fastholdes densiteten, hvilket i den eksperimentelle situation vil svare til isokore forhold. Man forestiller sig at en medvirkende årsag til den dramatiske stigning i relaxationstider, er at molekylerne i væsken er pakket så tæt, at de må »samarbejde« om en omstrukturering. Intuitivt kunne man derfor tænke godt sig, at denne effekt bliver større med en højere densitet ( $\propto$  mindre volumen).

I [Huang et al., 2002] undersøges sammenhængen mellem isobare og isokore fragilitetskurver for forskellige polymerer. Forfatterne interpolerer sig frem til en 3 dimensionel (T,P,V) overflade ved at »krydsplotte« data for forskellige temperatur- og tryk-forsøg. Udfra dette findes temperaturafhængigt forløb for et fastholdt specifik volumen. På figur 7.1 ses isokore fragilitets kurver for forskellige polymerer. Den parameter der vist på de forskellige kurver,  $\log_{10} a(T, P)$ , er en slags dimensionløs relaxationstid (som forfatterne kalder »shift-factor«) defineret på følgende måde

$$a(T, P) = \left( \frac{\tau(T, P)}{\tau(T_0, P)_0} \right) \quad (7.1)$$

hvor  $T_0$  er en vilkårlig reference temperatur.

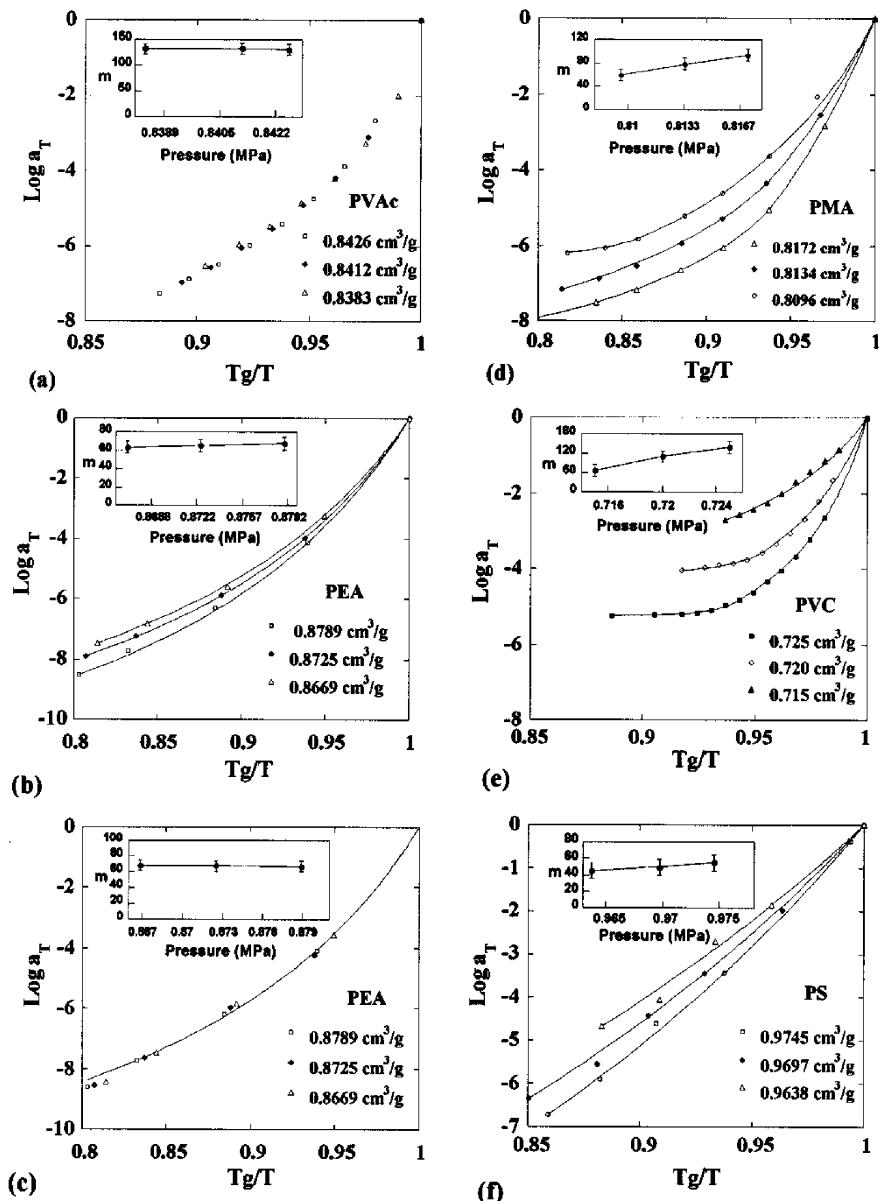
Det ses, at det specifikke volumen ( $\propto$  densiteten) for enkelte af materialerne ingen indflydelse har på fragiliteten, mens fragiliteten for de øvrige stiger med en øget densitet. Forfatterne finder, at fragilitetsindexet generelt er mindre under isokore fremfor isobare forhold med samme referencetilstand,  $(T_g, P_g, V_g)$

RMC-modellen's fragilitet ved høje densiteter må derfor siges (i det mindste) ikke at være i modstrid med empirien på dette punkt.

### Non-debye relaxation

Vi ser en ikke-eksponentiel relaxation i energikorrelationsfunktionerne og i tilbagevendingssandsynligheden ved høje densiteter og lave temperaturer. Disse størrelser er ikke lette at finde eksperimentelt, og vi har derfor ikke kurver til sammenligning. Stretching-parameteren fundet ved fit af en stretched exponential til energikorrelationsfunktionen og tilbagevendingsandsynligheden for de høje densiteter.

I principippet kunne den frekvensafhængige varmekapacitet beregnes ved at Laplace-transformere systemenergikorrelationsfunktionen [Nielsen & Dyre, 1996]. Disse ville så



**Figur 7.1** På figuren ses isokore fragilitetskurver for 6 forskellige polymerer:

- a. Polyvinylacetate b. Polyethylacrylate c. Polyethylacrylate e. Polyvinylchloride f. Polystyrene (opnået ved to forskellige målemetoder)

Som det ses afhænger materialernes fragilitet af densiteten (og dermed det specifikke volumen) således at et mindre specifikt volumen giver anledning til højere fragilitet. (På x-aksen på inlets'en på hver af graferne skal der naturligvis stå densitet, og ikke tryk!) Fra [Huang et al., 2002]

kunne sammenlignes med målinger af den frekvensafhængige varmekapacitet. Dette har imidlertid ikke nået, og det er måske også tvivlsomt om man ville få noget brugbart ud af det, når man tager modellens energifordeling i betragtning og der desuden er temmelig meget støj på systemenergi data.

### 7.3 Konklusion

På baggrund disse resultater konkluderer vi, at RMC-modellen indfanger nogle de mest generelle karakteristika for en dej væske, nemlig ikke-eksponentiel relaxation og non-Arrhenius temperaturafhængighed af de karakteristiske tider for systemet.

Modellen udviser en kompleks dynamik, der kvalitativt stemmer overens med forestillingen om en »dynamisk heterogenitet« i viskøse væsker. Dette aspekt bør dog undersøges nærmere end det er gjort her.



# A Mellemregninger

## A.1 Middelhopraten

I det næste ses på melleregningerne fra ligning 4.20 til ligning 4.21 i afsnit 4.5.1 side 25, og  $\langle \Gamma_i \rangle$  i samme afsnit findes. Overordnet er gangen i udledningen som følgende: Ved at løse et  $2J$ -dobbelt integral er det muligt at finde middelhopraten,  $\langle \Gamma \rangle$ . Med en omskrivning viser det sig imidlertid at middelhopraten kan findes som en sum af middelhoprater for enkelte partikler,  $\langle \Gamma_i \rangle$ , omkring huller. Hermed bliver det meget lettere. Sidst finde  $\langle \Gamma_i \rangle$  ved at løse et dobbelt integral.

Integralet til at finde  $\langle \Gamma \rangle$ , er et  $2J$ -dobbelt integral over partikel energier fra  $-\infty$  til  $\infty$ , se afsnit 4.5.1 side 25;

$$\langle \Gamma \rangle = \int^{(2J)} \Gamma \prod_{j=1}^J D_{j,0} D_{j,1} d\epsilon_{j,0} d\epsilon_{j,1}. \quad (\text{A.1})$$

hvor

$$\Gamma = \sum_{i=1}^J \Gamma_i, \quad (\text{A.2})$$

er en sum over

$$\Gamma_j(\epsilon_{j,0}, \epsilon_{j,1}) = \begin{cases} e^{-\beta(\epsilon_{j,1} - \epsilon_{j,0})} & \text{for } \epsilon_{j,1} > \epsilon_{j,0} \\ 1 & \text{for } \epsilon_{j,1} < \epsilon_{j,0} \end{cases}, \quad (\text{A.3})$$

og  $D$ 'erne er normerede fordelinger givet ved;

$$D_{j,0}(\epsilon_{j,0}) = \begin{cases} \frac{\beta e^{-\beta \epsilon_{j,0}}}{1-e^{-\beta}} & \text{for } 0 < \epsilon_{j,0} < 1 \\ 0 & \text{ellers.} \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

og

$$D_{j,1}(\epsilon_{j,1}) = \begin{cases} 1 & \text{for } 0 < \epsilon_{j,1} < 1 \\ 0 & \text{ellers.} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

$\Gamma$  er en sum over  $i$  og integralerne kan rykkes ind i summen.  $\langle \Gamma \rangle$  kan herved skrive som

$$\langle \Gamma \rangle = \sum_{i=1}^J \int^{(2J)} \Gamma_i \prod_{j=1}^J D_{j,0} D_{j,1} d\epsilon_{j,0} d\epsilon_{j,1} = \sum_{i=1}^J I_i. \quad (\text{A.6})$$

I det  $i$ 'te integral,  $I_i$ , kan  $\Gamma_i$  rykkes udenfor integralerne, dog ikke for de to integrationer hvor  $i = j$ ;

$$I_i = \int^{(2J-2)} \prod_{j \neq i}^J D_{j,0} D_{j,1} d\varepsilon_{j,0} d\varepsilon_{j,1} \times \int \int \Gamma_i D_{i,0} D_{i,1} d\varepsilon_{i,0} d\varepsilon_{i,1}. \quad (\text{A.7})$$

Da fordelingerne  $D_{j,0}$  og  $D_{j,1}$  er normerede giver de første integraler 1, og der gælder at

$$I_i = \int \int \Gamma_i D_{i,0} D_{i,1} d\varepsilon_{i,0} d\varepsilon_{i,1}. \quad (\text{A.8})$$

Da ses nu at  $I_i$  netop er det integral der man ville løse for at finde middelhopraten for en enkelt partikel til et hul,  $I_i = \langle \Gamma_i \rangle$ . Fra ligning A.6 kan det derforses at der må gælde at (svarer til ligning 4.21 side 27)

$$\langle \Gamma \rangle = \sum_{i=1}^J \langle \Gamma_i \rangle$$

Nu skal  $\langle \Gamma_i \rangle$  blot findes. Da  $\Gamma_i$  har en værdi når  $\varepsilon_{i,0} > \varepsilon_{i,1}$  og en anden når  $\varepsilon_{i,0} < \varepsilon_{i,1}$  må det inderste integral deles op i to.  $\langle \Gamma_i \rangle$  kan da skrives som

$$\langle \Gamma_i \rangle = \int_0^1 \frac{\beta e^{-\beta \varepsilon_{i,0}}}{1 - e^{-\beta}} \left[ \int_0^{\varepsilon_{i,0}} d\varepsilon_{i,1} + \int_{\varepsilon_{i,0}}^1 e^{-\beta(\varepsilon_{i,1} - \varepsilon_{i,0})} d\varepsilon_{i,1} \right] d\varepsilon_{i,0} \quad (\text{A.9})$$

ved indsættelse af fordelinger  $D_{i,0}$  og  $D_{i,1}$  samt  $\langle \Gamma_i \rangle$ . Idet

$$\int e^{ax} = a^{-1} e^{ax} \quad (\text{A.10})$$

gælder at

$$\int_{\varepsilon_{i,0}}^1 e^{-\beta(\varepsilon_{i,1} - \varepsilon_{i,0})} d\varepsilon_{i,1} = \beta^{-1} \left( 1 - e^{-\beta(1 - \varepsilon_{i,0})} \right) \quad (\text{A.11})$$

og dermed at

$$\langle \Gamma_i \rangle = \frac{\beta}{1 - e^{-\beta}} \int_0^1 e^{-\beta \varepsilon_{i,0}} \left[ \varepsilon_{i,0} + \beta^{-1} \left( 1 - e^{-\beta(1 - \varepsilon_{i,0})} \right) \right] d\varepsilon_{i,0} \quad (\text{A.12})$$

Ved brug af hjælpeintegralet

$$\int x e^{ax} dx = a^{-1} e^{ax} (x - a^{-1}) \quad (\text{A.13})$$

kan det nu findes at

$$\langle \Gamma_i \rangle = 2\beta^{-1} - \frac{2}{e^\beta - 1}. \quad (\text{A.14})$$

## A.2 Differentieret stretchexponentials

I dette appendix vises at der hvor en stretchexponential;

$$s = a \exp \left( - \left( \frac{t}{t_0} \right)^\gamma \right) \quad (\text{A.15})$$

har størst negativ hældning i plot med  $\log_{10}$  1. akse er ved  $t_{min} = t_0$ .

Først skiftes variabel,

$$t^* = \log_{10} t, \quad (\text{A.16})$$

således at

$$s = a \exp \left( - \left( \frac{10^{t^*}}{t_0} \right)^\gamma \right). \quad (\text{A.17})$$

Den første afledte kan findes til

$$\frac{ds}{dt^*} = -\gamma \ln(10) s \left( \frac{10^{t^*}}{t_0} \right)^\gamma \quad (\text{A.18})$$

og den anden afledte til

$$\frac{d^2s}{dt^{*2}} = \gamma^2 \ln(10)^2 s \left( \frac{10^{t^*}}{t_0} \right)^\gamma \left( \left( \frac{10^{t^*}}{t_0} \right)^\gamma - 1 \right). \quad (\text{A.19})$$

Det ses at der ved  $t_0 = 10^{t^*} \Rightarrow t = t_0$  gælder at  $\left( \frac{10^{t^*}}{t_0} \right)^\gamma - 1 = 0$  og dermed at  $\frac{d^2s}{dt^{*2}} = 0$ . Hermed er det vist at  $t_{min} = t_0$ .

Størrelsen af hældningen ved  $t = t_0$  findes ved indsættelse i ligning A.18

$$\frac{ds}{dt^*} \Big|_{t=t_0} = -a\gamma \frac{\ln(10)}{e} \simeq -0.85a\gamma \quad (\text{A.20})$$



## B Finite-size effekter

Det er vigtigt at undersøger om systemstørrelserne i simuleringerne er større nok og at der ikke er såkaldte »Finite-size« effekter. Med dette menes at de målelige størrelser der er fundet er som for et »uendeligt« stort system.

For densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  er vores simuleringer kørt med en systemstørrelse på  $20 \times 20 \times 20$  (sidelængden  $L = 20$ ). Til undersøgelse af finite-size effekter har vi lavet simleringer med systemstørrelsen med  $L = 10$  og  $L = 30$  for  $\beta = 13$ . Denne  $\beta$  er valgt da Finite-size effekter primært må forventes at dukke op for de højeste  $\beta$ -værdier. For densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  er den anvendte systemstørrelse  $10 \times 10 \times 10$  og der er lavet kørsler af systemstørrelser med sidelængden  $L = 5$  og  $L = 20$  for  $\beta = 12$ . (Denne  $\beta$ -værdi er ikke den højeste anvendt, men vi har grundet tidspres været nødt til at bruge denne. Kørslen med denne densitet er meget tidskrævende for det store system, idet kørselstiden skalerer med kvadratet på antallet af huller, se kapitel 5.)

På figur B.1 ses middelkvadratforskydningen for de tre systemstørrelser for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ . Til korte tider er de tre kurver ens, mens der ses en tydelig forskel til lange tider: den mindste systemstørrelse er længere tid om nå samme middelkvadratforskydning som de større. Det ser dog ud til at kurverne konvergerer, idet der er væsentlig længere mellem  $\langle r^2(t) \rangle_{L=10}$  og  $\langle r^2(t) \rangle_{L=20}$  end der er mellem  $\langle r^2(t) \rangle_{L=20}$  og  $\langle r^2(t) \rangle_{L=30}$ . Nederst ses forholdet mellem de to mindste systemer og det største, og det fremgår også, at de to største systemer ligger tættere på hinanden.

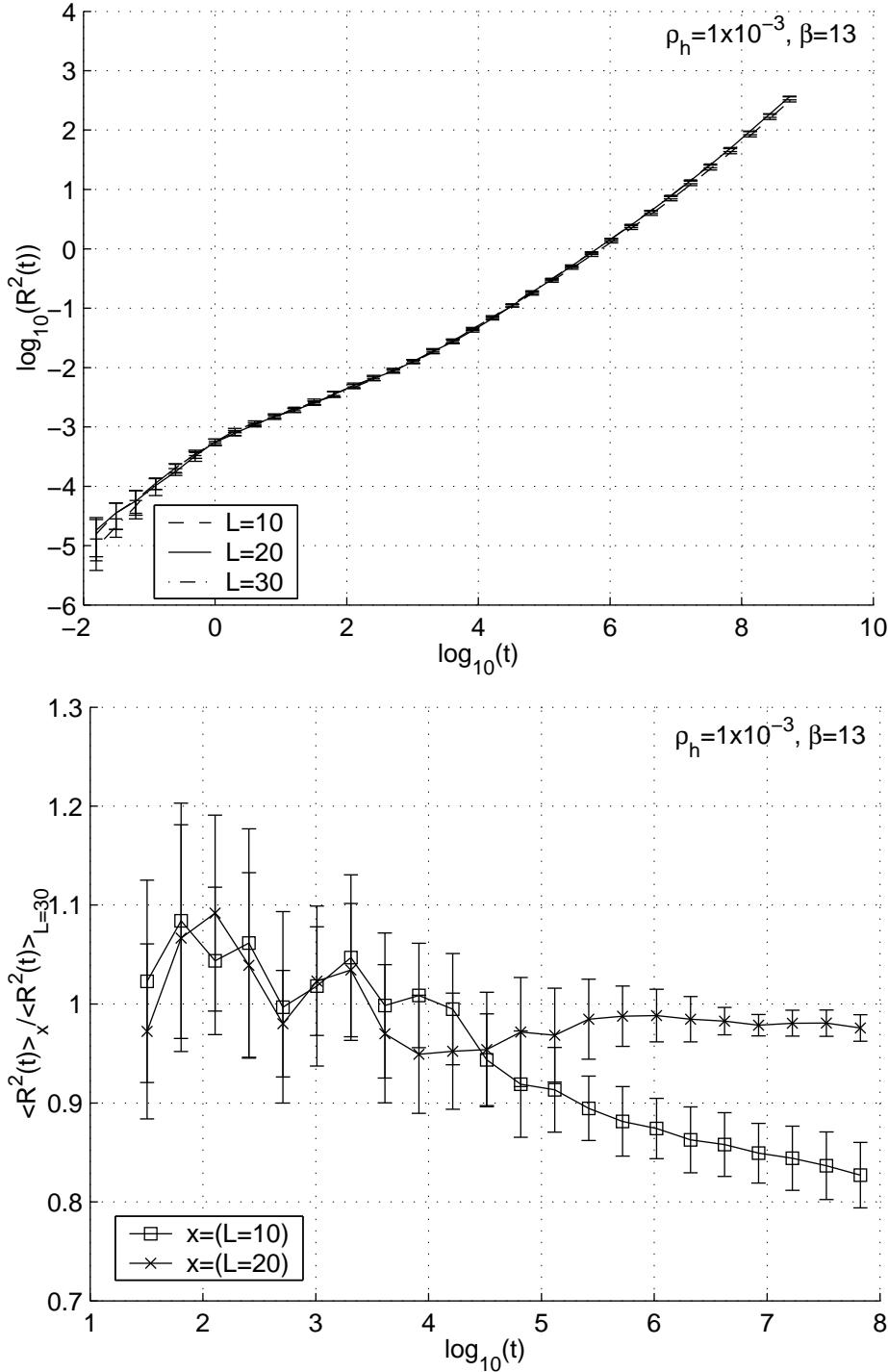
På figur B.2 er middelkvadratforskydningen samt forholdet mellem de to mindste systemer og det største ligeledes vist for densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  for  $\beta = 12$ , og de samme tendenser kan konstateres for denne densitet.

For at give et overslag på, hvor tæt vi er på den optimale systemstørrelse har vi fittet diffusionkonstanterne til følgende udtryk [Stauffer & Aharony, 1994]

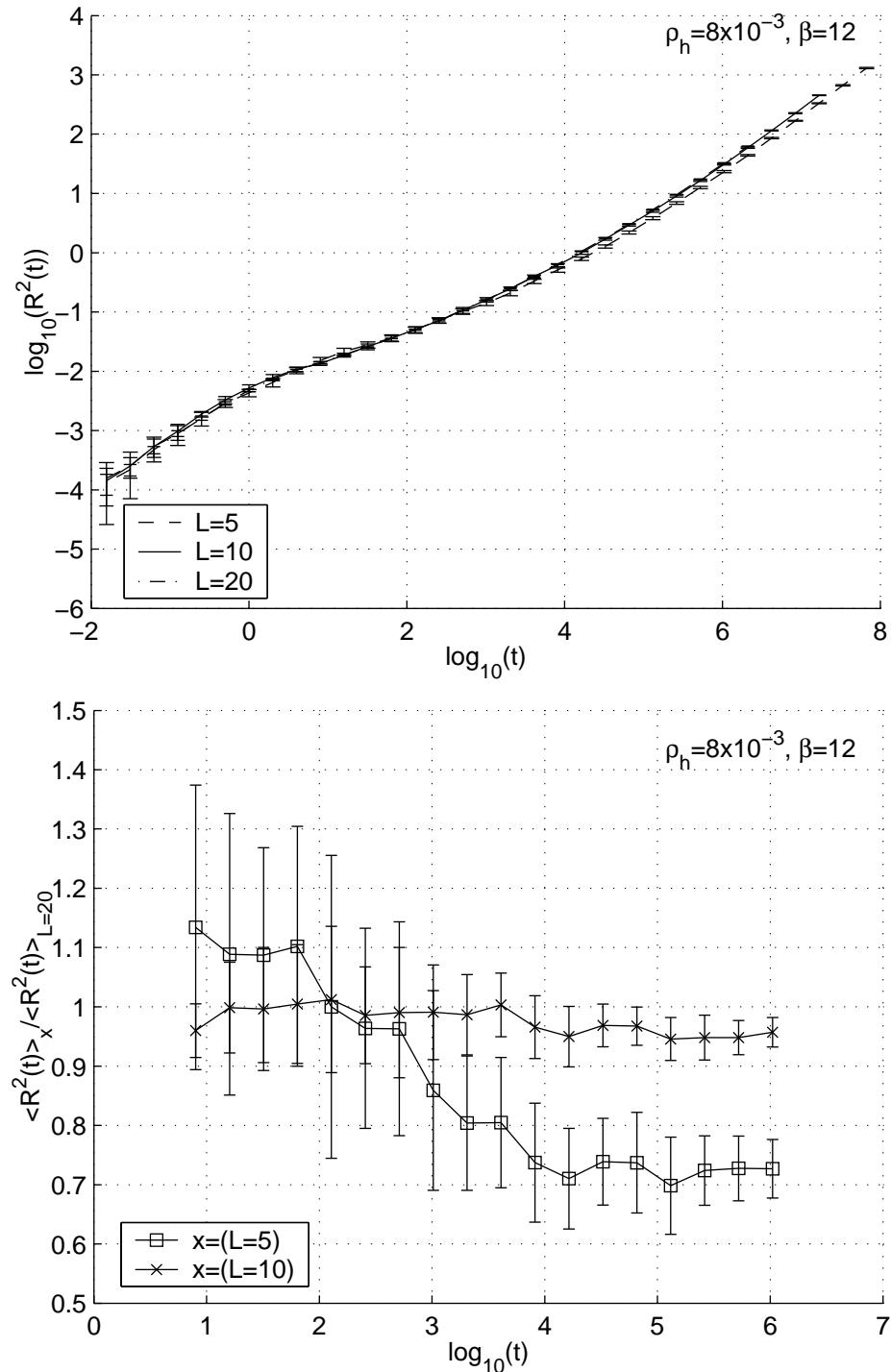
$$D(L)^{-1} = \left( \frac{L}{L_0} \right)^{-\gamma} + C, \quad (\text{B.1})$$

hvor  $L_0$ ,  $\gamma$  og  $C$  er fitteparametre og  $D(L)$  er diffusionskonstanten for den givne systemstørrelse og  $\beta$ -værdi. Diffusionskonstanterne for de forskellige systemstørrelser er fundet på samme måde som beskrevet under afsnit 6.1.2, side 44.

På figur B.3 ses diffusionskonstanten som funktion af sidelængden samt fittet til ligning B.1 ( $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  til venstre og  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$  til højre). Errorbars fundet



**Figur B.1** På figuren er middelkvadratforskydningen for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$   $\beta = 13$  afbilledet for de tre forskellige systemstørrelser:  $L = 10, 20, 30$ . Det ses, at de tre kurver er stort set sammenfaldende til de korte tider, mens der forskel til lange tider, hvor det fremgår, at det mindste system er længere tid om at blive diffusivt (er mindre "mobilt"). Nederst ses forholdet mellem de to mindste systemer og det største, hvor det også fremgår at de tre kurver indenfor usikkerheden er uskelnelige til korte tider, mens de skiller til de lange tider.



**Figur B.2** Middelkvadratforskydningen for  $\rho_h = 8 \cdot 10^{-3}, \beta = 12$  med systemstørrelserne med  $L = 5, 10, 20$ . Nederst ses forholdet mellem de to mindste systemer og det største.

ved midling over forskellige samples. Vi har kun tre forskellige systemstørrelser og dermed tre datapunkter til fittet, og vi får derfor pr. definition et godt fit. Det ville være interessant, at se hvor en systemstørrelse med  $L = 40$  ville placere sig på disse grafer.

Konklusionen må være, at »finite size« fejlen på middelkvadratforskydningen og diffusionskonstanten er på højest nogle få procent dvs. samme størrelse som fejlmarginerne fra støj.

## B.1 Den mystiske bule – revisited

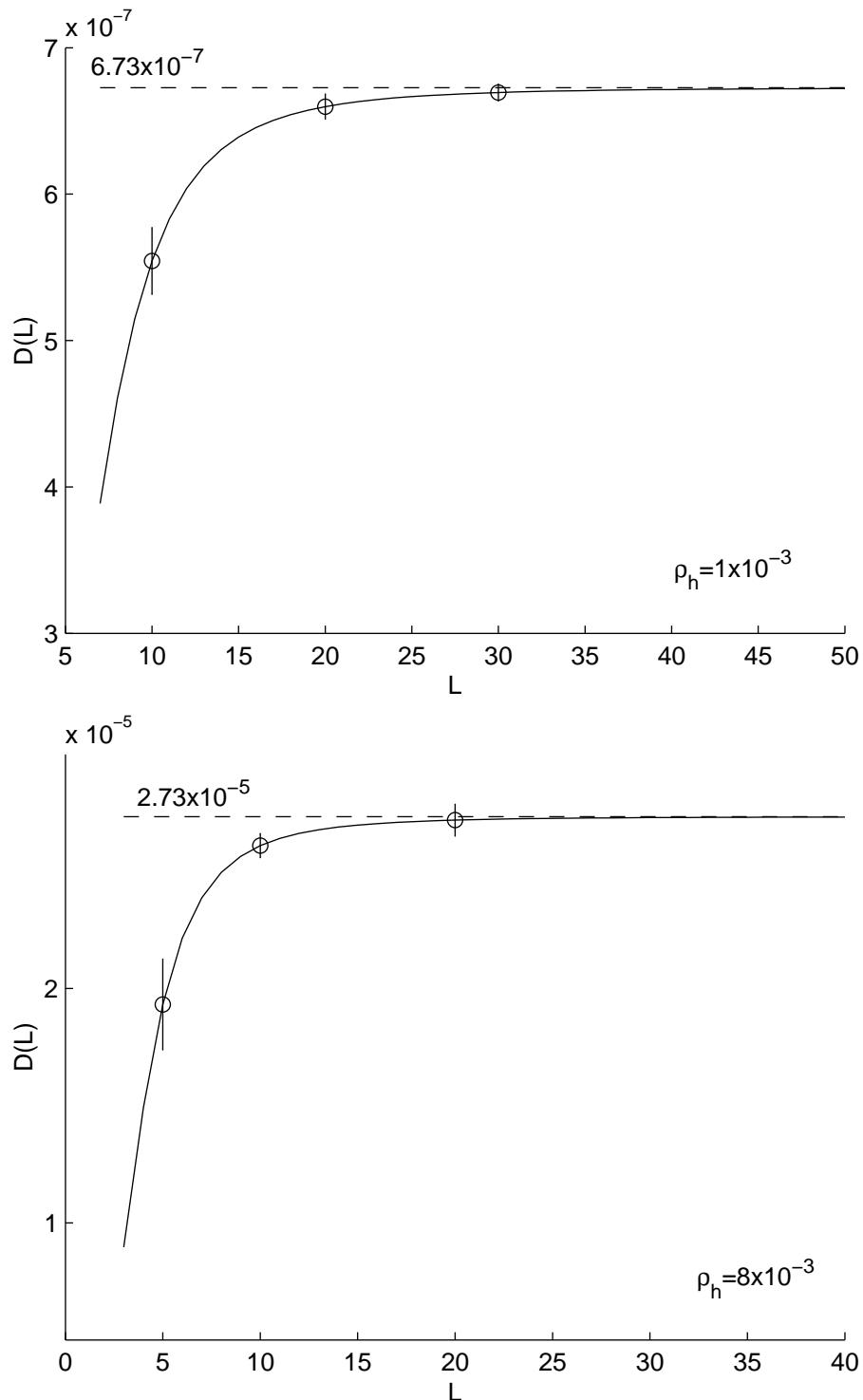
I afsnit 6.1.3., side 53, kommenterede vi det sving, der opstod på både middelkvadratforskydningen- og diffusionskoefficientkurverne. Her vil vi undersøge, hvorvidt disse blot er finite-size effekter eller om forklaringen skal søges et andet sted. Der er i virkeligheden to forskellige karakteristika ved dette sving, der bør undersøges:

- dels er vi interesserede i at vide om svinget ”flytter sig” med en ændret systemstørrelse
- dels ønsker vi at undersøge om, det faktum, at svinget ser ud til at forsvinde ved lavere temperaturer i sig selv kunne være en finite-size effekt.

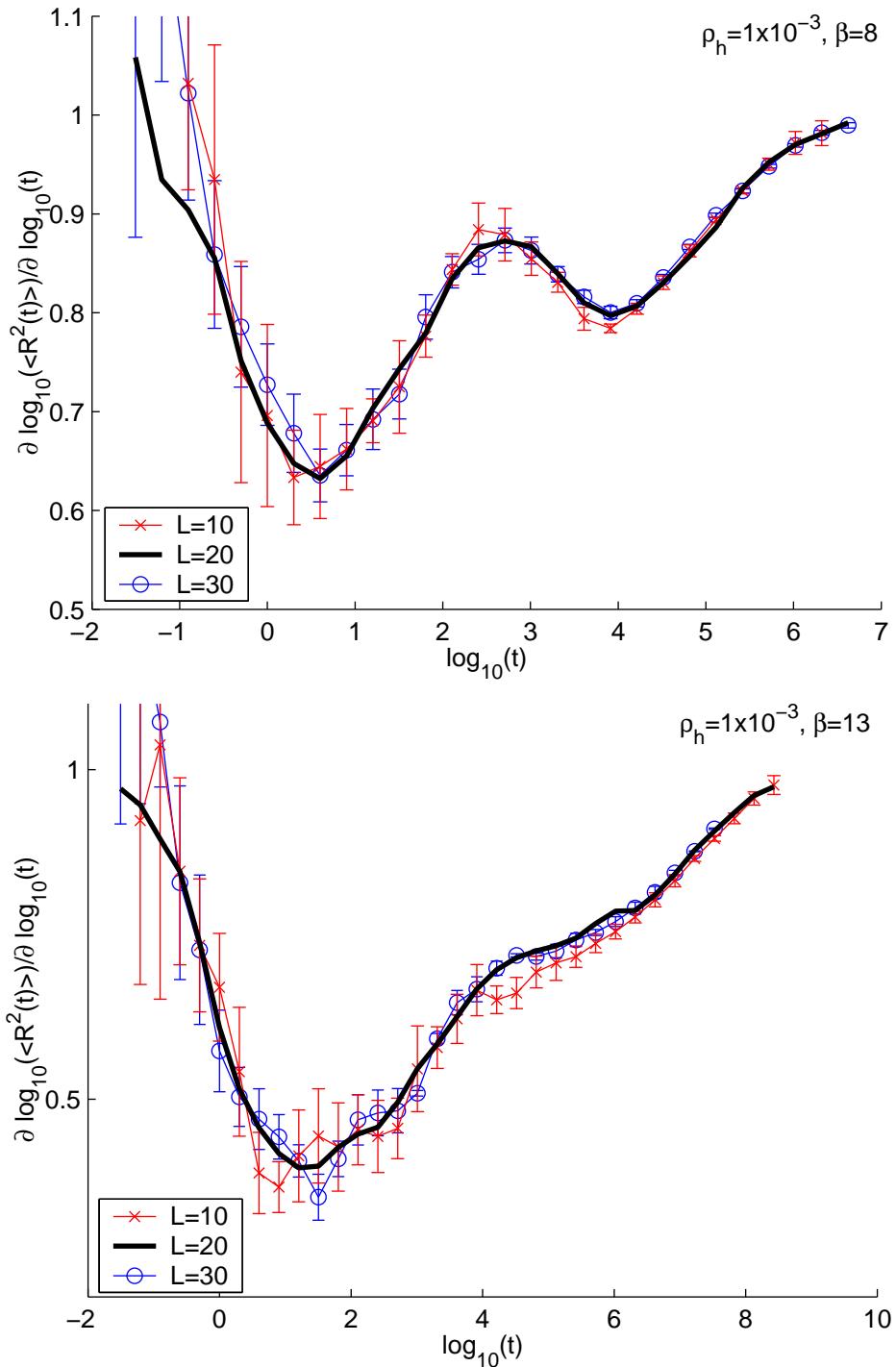
Vi har derfor udover  $\beta = 13$  og lavet simuleringer med forskellig systemstørrelse for  $\beta = 8$ , hvor svinget er meget tydeligt. Den afledte af middelkvadratforskydningen for alle tre systemstørrelser er vist på figur B.4 med  $\beta = 8$  øverst og  $\beta = 13$  nederst. Den tykke streg angiver systemstørrelsen  $L = 20$  og de to øvrige er indtegnet med errorbars. Hvis opståen og forsvinden af et sving var en finite-size effekt ville man forvente at de tre kurver opførte sig forskelligt – enten i form af en forskydning af disse ekstrema i forhold til hinanden eller en ændring på formen eller dybden af minima på kurven. Figur B.4 viser, at kurverne for de tre systemstørrelser har stort set samme form og ligger samme sted. Dog ser det ud til, at kurven for den mindste systemstørrelse  $L = 10$  skyder lidt over maximum og lidt under minimum for  $\beta = 8$ , mens den for  $\beta = 13$  har et plateau, som ligger lidt lavere end de to større systemers kurver.

På figur B.5 ses den afledte af middelkvadratforskydningen for densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ ,  $\beta = 12$ . For de to store systemstørrelser ser det ud til at der ikke er et ekstra minimum, mens der for systemstørrelsen  $L = 5$  opstår tre ekstrema.

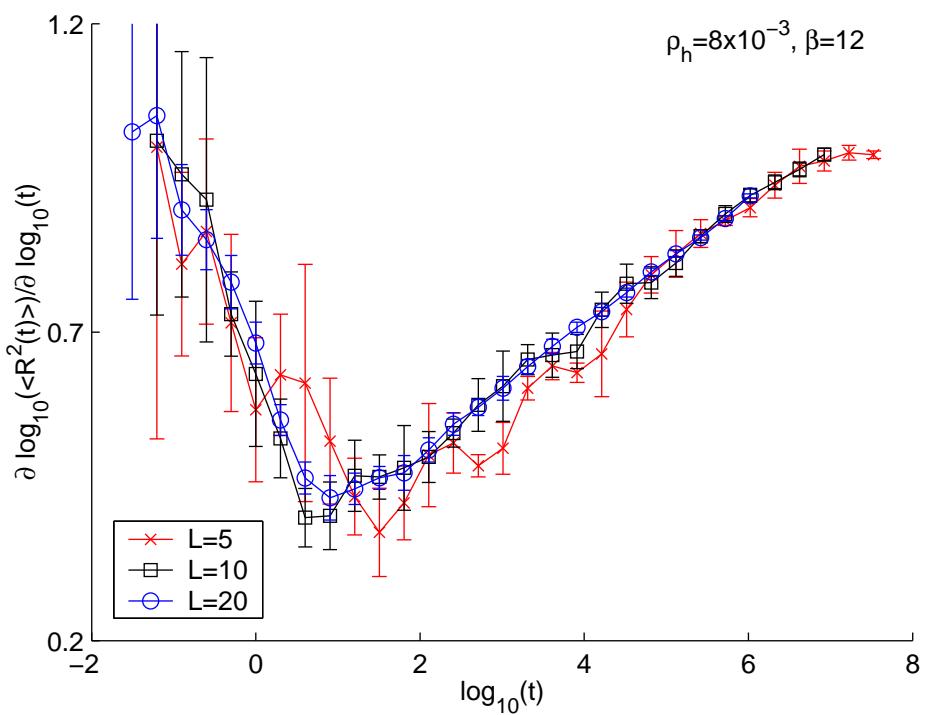
Dette tyder på at disse ekstra sving på middelkvadratforskydningen rent faktisk er finite-size effekter, som enten kan være en følge af diskretiseringen eller et udtryk for en typisk korrelationslængde.



**Figur B.3** Diffusionskonstanten som funktion af systemstørrelsen ( $L \equiv$  antallet af gitterpunkter i hver retning) øverst for densiteten  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$  og nederst  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ . De stiplede linjer angiver et fit til ligning B.1. Kurverne går asymptotisk mod værdien for det uendelig store gitter.



**Figur B.4** Den afledte af middelkvadratforskydningen for  $\beta = 8$  (øverst) og  $\beta = 13$  (nederst), begge for  $\rho_h = 1 \times 10^{-3}$ . x er data for systemstørrelsen  $L = 10$ , o systemstørrelsen  $L = 30$ , mens den tykke streg angiver  $L = 20$ .



**Figur B.5** Den afledte af middelkvadratforskydningen for  $\beta = 12$  for densiteten  $\rho_h = 8 \times 10^{-3}$ .



## C Fortran 90 koder

I dette appendix gengives de vigtigste elementer af fortran 90 programmet der er skrevet i løbet af projektet. Som introduktion til fortran kan anbefales [Britz, 1999]. Det anbefales at læse kapitel 5 først. Her findes bla. pseudokoder for programmet. Den overordnet løkke i programmet ser ud som følgende;

```
do
    !Ber' om verdi fra bruger
    write(*,*) "Projekt (exit for afslut):"
    read(*,*) pnavn
    write(*,*) pnavn
    if(trim(pnavn)=='exit')then
        write(*,*) "END //prg//, //ur()"
        exit
    else
        write(*,*) "START korsel //trim(pnavn)//, //ur()"
        call hent_parametre
        call korsimulering
        call tjek
        write(*,*) "END korsel //trim(pnavn)//, //ur()"
    end if
end do
```

pnavn er en streng brugeren indtaster, der bestemmer navnet på det projekt der skal køres. ur er en funktion der skriver klokkeslet og dato. tjek er en routine til at tjække om der er sket nogle fejl under undervejs. Hvis brugeren skriver exit afslutter programmet ellers hentes parametre fra brugeren med hent\_parametre og routinen korsimulering køres. Denne ser ud på følgende måde:

### C.1 Simuleringsløkke

En simuleringen foregår med følgende routine;

```
subroutine korsimulering
    ! Åbner filer til skrivning
```

```

open(UNIT=10,FILE=trim(prg)//'_//trim(pnavn)//'_//trim(sysFil))
open(UNIT=11,FILE=trim(prg)//'_//trim(pnavn)//'_//trim(parFil))
open(UNIT=12,FILE=trim(prg)//'_//trim(pnavn)//'_//trim(ligFil))

! Udskriver hoveder i filen
call udskriv_hoved_pos
call udskriv_hoved_sys
call udskriv_hoved_lig

!Opstætnign af system
call setSystem
call udskriv_startplacering

!Tjek om alt er iorden
call tjek

!Kørsel af selve dynamikken
index=1
blok=1
tidsteller=0
write(*,*) "START dynamik"//' '//ur()
write(*,*) "blok",blok,"af",blokMax,ur()
do
    if(tid>(2**(index+tidsfaktor)))then
        !Udskriver og nulstiller ændringer
        call udskriv_E_pos
        if(index==indexMax)then
            if(blok==blokMax)then
                !Afslutter kørsel
                exit
            else
                !Kører endnu en blok
                tid=tid-(2**(index+tidsfaktor))
                index=1
                blok=blok+1
                write(*,*) "blok",blok,"af",blokMax,ur()
            endif
        else
            !Næste index
            index=index+1
        endif
    elseif(tid>tidsskridt*tidsteller-(2**((indexMax+tidsfaktor))&
        &*(blok-1)))then
        !Udskriver til sysFil
    endif
end do

```

```

        tidsteller=tidsteller+1
        write(10,*) systemenergi()
    else
        !Nyt ventetidsskridt
        call MC_tid
    endif
enddo
call udskriv_startplacering
write(*,*) "END dynamik"//ur()
end subroutine korsimulering

```

Først klargøres data-filerne. Herefter er et kald til routinen `setSystem`, som ses nedenstående. Denne routine søger bla. for at systemer er i ligevægt. Derefter begynder selve simuleringen i en løkke, som også sørger for at data bliver udskrevet til de rigtige tidspunkter.

### C.1.1 Opsætning af system

Inden selve simuleringen klargøres systemet.

```

subroutine setSystem
!Sætter startplacering af partikler
call setStartPlacerig

!Finder ligevægt
write(*,*) "START find.lig."//ur()
int_teller=0
do int_teller=0,iterationerLigevegt
    if(modulo(int_teller,iterationerLigevegt_tidsskridt)==0)then
        !Udskriver til ligFil
        write(12,*) systemenergi()
    end if
    call powerMC
enddo
write(*,*) "END find.lig."//ur()

!Finder den første ventetid
gamma=findGamma()
tid=findTid(gamma)
end subroutine setSystem

```

### C.1.2 PowerMC

PowerMC er implementeret på følgende måde;

```

subroutine powerMC
    integer git1,git2
    integer x1(3),x2(3)
    integer simbox
    integer i
    real Ee,Ef,DE1

    !Valg af partikler og et hul
    git1=int(floor(randomTal()*antalPartikler))+1
    git2=antalGitterpunkter-int(floor(randomTal()*antalHuller))

    ! Nye koordinater
    do i=1,3
        simbox=int(floor(randomTal()*antalSim(i)))
        x1(i)=pos(i,git2)+antalXYZ(i)*simbox
        x2(i)=pos(i,git1)
    end do

    ! Energi forskel
    DE1=0
    if(.not. git1>antalPartikler) then
        Ef=energi(posenr(1,git1),posenr(2,git1),posenr(3,git1),git1)
        Ee=energi(x1(1),x1(2),x1(3),git1)
        DE1=Ee-Ef
    endif

    if(randomTal()<exp(-beta*(DE1)))then
        call flyt(git1,git2)
        do i=1,3
            posenr(i,git1)=x1(i)
            posenr(i,git2)=x2(i)
        end do
    end if
end subroutine powerMC

```

### C.1.3 Ventetidsalgoritme

I `setSystem` trækkes den første ventetid.  $\Gamma$  findes med funktionen `findGamma`. Denne funktion opdaterer også `hoprate` og `parArray`, (se C.2.1)

```

function findGamma()
    double precision findGamma
    integer h,hul,k,koordinat,r,retning,partikel,antalTilstande

```

```

double precision Ef,Ee,g

! Sætter alle hoprater
antalTilstande=0
g=0.0D0
do h=1,antalHuller
    hul=antalGitterPunkter+1-h
    do koordinat=1,3
        do r=1,2
            retning=2*r-3
            partikel=findPartikel(koordinat,retning,hul)
            parArray(koordinat,r,h)=partikel
            if(partikel<=antalPartikler) then
                Ef=energi_par(partikel)                      !E_før
                Ee=energi_nabo(koordinat,partikel,-retning) !E_efter
                if(Ee-Ef>0D0)then
                    hoprate(koordinat,r,h)=exp(-beta*(Ee-Ef))
                else
                    hoprate(koordinat,r,h)=1D0
                end if
                g=g+hoprate(koordinat,r,h)
                antalTilstande=antalTilstande+1
            else
                hoprate(koordinat,r,h)=0D0
            endif
        enddo
    enddo
    findGamma=g
    return
end function findGamma

```

Den anden halvdel af ventetidsalgoritmen er en routine til at finde den næste konfiguration ud fra betingede sansynligheder. Denne kaldes gentagende i **korsimulering**, og se ud på på følgende måde;

```

subroutine MC_tid
    integer h,hul,k,koordinat,r,retning,partikel
    double precision sum
    logical :: harikkehoppet=.true.
    double precision tester

    tester=0D0

```

```

!Vælger et hop på baggrund af tidligere udregnet hoprater i findGamma()
tester=randomTal()
harikkehoppet=.true.
h=1
sum=0D0
do h=1,antalHuller
    hul=antalGitterPunkter+1-h
    do k=1,3
        koordinat=k
        do r=1,2
            retning=2*r-3
            sum=sum+hoprate(koordinat,r,h)/gamma
            if(tester<sum .and. harikkehoppet) then
                !foretager selve hoppet
                harikkehoppet=.false.
                partikel=parArray(koordinat,r,h)
                !opdatere arrays
                call flyt(partikel,hul)
                call flyt_posenr(koordinat,hul,retning)
                call flyt_posenr(koordinat,partikel,-1*retning)
                deltaPos(koordinat,partikel)=deltaPos(koordinat,partikel)-retning
                deltaPos(koordinat,hul)=deltaPos(koordinat,hul)+retning
            endif
        enddo
    enddo
    if(harikkehoppet) then
        write(*,*) "FEJL Fandt.ikke.hop",tid,tester,sum
    endif

    !Finder tiden til næste hop og
    ! sætter arrays m. partikler og hoprater omkring huller
    gamma=findGamma()
    ptid=findTid(gamma)
    tid=tid+ptid
end subroutine MC_tid

```

## C.2 Øvrige program elementer

### C.2.1 Program variable

antalXYZ	$3 \times 1$ integer array, med størrelsen af de periodiske rande på positionen
antalXYZenr	$3 \times 1$ integer array, med størrelsen af de periodiske rande på energilandskabet
hoprate	$3 \times 2 \times [\text{Antal huller}]$ array med alle hoprater
parArray	$3 \times 2 \times [\text{Antal huller}]$ array med partikelnumre på partikler der ligger ved siden af huller
gamma	Systemets samlede hoprate
pos	$3 \times [\text{Antal gitterpunkter}]$ array med de tre koordinater for alle partikler og huller. Hullerne har de sidste index.
posenr	Som pos, men for positionen i energilandskabet
gitter	$[\text{Antal gitterpunkter i X}] \times [\text{Antal gitterpunkter i Y}] \times [\text{Antal gitterpunkter i Z}]$ array med partikelnumre
deltaPos	Som pos, men kun med ændringer siden der blev udskrevet sidst
tidsfaktor	$2^{\text{tidsfaktor}}$ er den første tid i en blok
indexMax	$2^{\text{tidsfaktor}+\text{indexMax}}$ er den sidste tid i en blok
blokMax	Antal blokke
tidsskridt	Tildsinterval mellem udskrivninger af systemenergi
iterationerLigevegt	Antal iterationer med PowerMC
energilandskab	Seed til energilandskabet
beta	Den reciprokke temperatur $\beta$
prg	Streng med program version
pnavn	Streng med navn på det projekt der køres

### C.2.2 Funktioner

```

function findTid(g)
    double precision g, findTid
    findTid=-log(1D0-randomTal())/g
    return
end function findTid

function ur()
    character(LEN=19) ur
    call DATE_AND_TIME(dato,klokken)
    ur=dato//"/"//klokken
    return
end function ur

```

```

! numerering af gitterpunkter
function gitterindex(Xkor,Ykor,Zkor)
    integer Xkor,Ykor,Zkor,gitterindex
    gitterindex=(Xkor-1)+antalXYZ(1)*(Ykor-1)+antalXYZ(1)*antalXYZ(2)*(Zkor-1)
    return
end function gitterindex

```

### C.2.3 Routiner

Routine til at ombytte partikler og huller i **pos** og **gitter**;

```

subroutine flyt(par1,par2)
    integer par1,par2
    integer X,Y,Z
    !ombytning i pos array
    X=pos(1,par1)
    Y=pos(2,par1)
    Z=pos(3,par1)
    pos(1,par1)=pos(1,par2)
    pos(2,par1)=pos(2,par2)
    pos(3,par1)=pos(3,par2)
    pos(1,par2)=X
    pos(2,par2)=Y
    pos(3,par2)=Z
    !opdatere gitter array
    gitter(pos(1,par1),pos(2,par1),pos(3,par1))=par1
    gitter(pos(1,par2),pos(2,par2),pos(3,par2))=par2
end subroutine flyt

```

Routine til at flytte partikel i **posenr**;

```

subroutine flyt_posenr(kor,par,ret)
    integer kor,par,ret
    posenr(kor,par)=modulo(posenr(kor,par)+ret-1,antalXYZenr(kor))+1
end subroutine flyt_posenr

```

## D Tilstandssum for hele systemet

Efter aflevering af projektrapporten er der fundet en måde at udregne tilstandssummen for hele systemet<sup>1</sup>. For et system er der  $N$  partikler og  $M$  tilstænde, kan tilstandssummen findes som

$$Z_{\text{git}} = \sum_{i=1}^M e^{-\beta(\varepsilon_1^i + \varepsilon_2^i + \dots + \varepsilon_N^i)} \quad (\text{D.1})$$

hvor  $\varepsilon_j^i$  er energien af  $j$ 'te partikel i den  $i$ 'te tilstand (givet ved en lige fordeling). Multipliciteten er givet ved

$$M = \frac{N_g!}{(N_g - N)!N!} \quad (\text{D.2})$$

(der må ikke være overlappende partikler), hvor  $N_g$  er antallet af gitterpladser og  $N$  er antallet af partikler. I modsætning til  $M$  defineret i ligning 4.15, er der her divideret med  $N!$ . Dette er for at det kemiske potential skal skallerer rigtigt med partikelantallet (se afsnit D.4). Normalt argumenteres for dette ved ved at partikler er uskældnelige.

Da energierne er givet ved en fordeling kan en »middel«-tilstandssum findes som et  $N$ -dobbelt integral over partikel energier:

$$Z = \int^{(N)} Z_{\text{git}} D_{\varepsilon_1} D_{\varepsilon_2} \dots D_{\varepsilon_N} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \dots d\varepsilon_N \quad (\text{D.3})$$

hvor  $D_{\varepsilon_j}$  er fordelingen af energier af den  $j$ 'te partikel. Integralerne kan »rykkes ind« og  $Z$  kan skrives som

$$Z = \sum_{i=1}^M \int e^{-\beta\varepsilon_1^i} D_{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \int e^{-\beta\varepsilon_2^i} D_{\varepsilon_2} d\varepsilon_2 \dots \int e^{-\beta\varepsilon_N^i} D_{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (\text{D.4})$$

og dermed at

$$Z = \frac{N_g!}{(N_g - N)!N!} \left( \frac{1}{\beta}(e^\beta - 1) \right)^N \quad (\text{D.5})$$

og

$$\ln(Z) = \ln \left( \frac{N_g!}{(N_g - N)!N!} \right) + N \ln \left( \frac{1}{\beta}(e^\beta - 1) \right) \quad (\text{D.6})$$

---

<sup>1</sup>Tidligere i rapporten er fundet en »enkeltpartikel«-tilstandssum,  $Z_1$ , og fra denne en middelenergi. Med  $Z_1$  er det ikke muligt at finde eksempelvis tryk og den frienergi for systemet

Med Stirling's approximation ( $\ln(N!) = N \ln N - N$ ), der gælder for store systemer ( $N_g \gg 1$  og  $(N_g - N) \gg 1$ ), kan tilstandssummen skrives som

$$\ln(Z) = N_g \ln\left(\frac{N_g}{N_g - N}\right) - N \ln\left(\frac{N}{N_g - N}\right) + N \ln\left(\frac{1}{\beta}(e^\beta - 1)\right) \quad (\text{D.7})$$

## D.1 Energi

Med denne tilstandssum, genfindes middelenergien fundet i afsnit 4.4

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \Big|_{N, N_g} = N \left( \frac{1}{\beta} - \frac{1}{e^\beta - 1} \right) \quad (\text{D.8})$$

og dermed også den varmekapacitet,  $C$ , fundet i afsnit 4.4 (da  $C$  er fundet for fastholdt volumen er det  $C_v$  der er fundet).

## D.2 Tryk

Tilstandsligningen for systemet kan findes idet trykket er givet ved

$$P = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \beta^{-1} \ln\left(\frac{N_g}{N_g - N}\right) \quad (\text{D.9})$$

( $V = N_g$ ). For lave densiteter ( $\rho = \frac{N}{N_g} \ll 1$ ) opfylder systemet idealgas ligningen ( $P = \beta^{-1} \frac{N}{N_g}$ ).

## D.3 $C_P$

Varmekapaciteten ved konstant tryk,  $C_p$ , kan findes som<sup>2</sup>

$$C_P = C_v + \frac{\alpha_P^2 V T}{\kappa_T}, \quad (\text{D.10})$$

hvor

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\beta(N_g - N)}{N} \ln\left(\frac{N_g}{N_g - N}\right) \quad (\text{D.11})$$

og

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{\beta(N - N_g)}{N}. \quad (\text{D.12})$$

---

<sup>2</sup>I det følgende regnes med  $k = 1$  og dermed  $T = \frac{1}{\beta}$ .

Fra ligning 4.7 vides at

$$C_v = N \left( 1 - \beta^2 \frac{e^\beta}{(e^\beta - 1)^2} \right) \quad (\text{D.13})$$

og det kan findes at

$$\frac{C_p}{N} = 1 - (1/2\beta)^2 \operatorname{csch}^2(1/2\beta) + (1/2\beta P)^2 \operatorname{csch}^2(1/2\beta P) \quad (\text{D.14})$$

Det ses at der et »magisk«-tryk ved  $P = 1 \rightarrow \rho_h = e^{-\beta}$ , hvor  $\frac{C_p}{N} = 1$  ikke er temperatur afhængig.

## D.4 Kemisk potential

Helmholtz fri energi er givet ved  $F = -\beta^{-1} \ln(Z)$ , og det kemiske potential kan findes som:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -\beta^{-1} \ln \left( \frac{Ng - N}{N} \right) - \beta^{-1} \ln \left( \frac{1}{\beta} [e^\beta - 1] \right). \quad (\text{D.15})$$

Havde der ikke været divideret med  $N!$  i ligning D.2 ville  $\mu$  ikke have skalleret rigtigt.



# Litteratur

- Allen, M. & Tildesley, D. [1991]. *Computer simulation af liquids*, Clarendon Press.
- Angell, C. [1988]. Perspectives on the glass transition, *Journal of physics and chemistry of solids* **49**(8): 863–871.
- Angell, C. [1991]. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals – stron/fragile patterns and problems, *Journal of Non-Crystalline Solids* **131-133**: 13–31.
- Beierlein, R. [1999]. *Thermal Physics*, Cambridge University Press.
- Britz, D. [1999]. *Fortran*, IDG Bøger.
- Bässler, H. [1987]. Viscous flow in supercooled liquids analysed in terms of transport theory for random media with energetic disorder, *Physical Review Letters* **58**(8): 767–770.
- Bulnes, F., Pereyra, V. & Riccardo, J. [1998]. Collective surface diffusion: n-fold way kinetic monte carlo simulation, *Physical Review E* **58**(1).
- Dyre, J. C. [1995]. Energy master equation: A low-temperature approximation to bäßlers ramdom-walk model, *Physical Review B* **51**(18).
- Dyre, J. C. [1998]. Source of non-arrhenius avarage relaxation time in glassforming liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids* pp. 142–149.
- Dyre, J. C., Olsen, N. B. & Christensen, T. [1996]. Local elastic expansion model for viscous-flow activation energies of glassforming molecular liquids, *Physical review B* **53**(5): 2171–2174.
- Fusco, C., Gallo, P., Petri, A. & Rovere, M. [2002]. Streched exponentials in a diffusive lattice model, *Physical Review E* **65**.
- Goldstein, M. [1969]. Viscous liquids and the glas transition: A potential energy barrier picture, *Journal of Chemical Physics* **51**(9): 3728–3739.
- Harrison, G. [1976]. *The dynamic properties of supercooled liquids*, Academic Press.
- Huang, D., Colucci, D. M. & McKenna, G. B. [2002]. Dynamic fragility in polymers: A comparison in isobaric and isochoric conditions, *Journal of Chemical Physics* **116**(9): 3925–3933.

- Intel Fortran Compiler for Linux* [2004]. Internetside.  
<http://www.intel.com/software/products/compiler/flin/>.
- Jäckle, J. [2002]. Models of cooperative diffusion, *Journal of physics : condensed matter* **14**: 1423–1436.
- Kob, W. & Andersen, H. C. [1993a]. Kinetic lattice-gas model of cage effects in high density liquids and a test of the mode-coupling theory of the ideal-glass transition, *Physical Review E* **48**(6): 4364–4377.
- Kob, W. & Andersen, H. C. [1993b]. Relaxation dynamics in a lattice gas: A test of the mode-coupling theory of the ideal glasstransition, *Physical Review E* **47**(5).
- Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A. & Teller, E. [1953]. Equation of state calculation by fast computing machines, *Journal of Chemical Physics* **21**(6): 1087–1092.
- Nielsen, J. K. & Dyre, J. C. [1996]. Fluctuation.dissipation theorem for frequency dependent specific heat, *Physical Review B* **54**(22): 15754–15761.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. & Flannery, B. P. [2003]. *Numerical Recipes in Fortran 77*, 2 edn, Press Syndicate of the University of Cambridge.
- Ritort, R. & Sollich, P. [2003]. Glassy dynamics of kinetically constrained models, *Advances in Physics* **52**(4): 219–342.
- Schrøder, T. [2000]. *Hopping in Disordered Media: A Model Glass Former and A Hopping Model*, PhD thesis, Department of Mathematics and Physics (IMFUFA), Roskilde University. IMFUFA tekst nr. 384.
- Schrøder, T. & Dyre, J. [2002]. Computersimulations of the randombarrier model, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**: 3173–3178.
- Schrøder, T., Sastry, S., Dyre, J. & Glotzer, S. [2000]. Crossover to potential energy landscape dominated dynamics in a model glass-forming liquid, *Journal of Chemical Physics* **112**(22): 9834–9840.
- Selitto, M. [2000]. The kinetic glass transition, *Journal of physics : condensed matter* **12**: 6477–6485.
- Stauffer, D. & Aharony, A. [1994]. *Introduction to percolation theory*, Taylor and Francis Ltd.
- Walpole, R. E., Myers, R. H. & Myers, S. L. [1998]. *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*, 6 edn, Prentice Hall.
- Wolynes, P. G. [1992]. Randomness and complexity in chemical physics, *Acc. Chem. Res.* **25**: 513–519.
- Zallen, R. [1983]. *The physics of amorphous solids*, John Wiley and Sons.