

Übungsblatt 9: Partielle Differentialgleichungen, Optimierung und Matrixeigenwerte

17. Dezember 2016

9.1. (10 Punkte) Diffusionsgleichung

Wir betrachten ein dünnes, mit Wasser gefülltes Röhrchen der Länge $L = 1$ cm. Werden zur Zeit $t = 0$ Farbstoffmoleküle hinzugegeben, so lässt sich deren Konzentration $c(x, t)$ durch die eindimensionale Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

beschreiben, wobei D die (temperatur- und farbstoffabhängige) Diffusionskonstante ist und $x \in [0\text{cm}, 1\text{cm}]$, sowie $t \geq 0$.

Ziel dieser Aufgabe ist die numerische Lösung der Diffusionsgleichung. Dazu diskretisieren wir sowohl Raum (Schrittweite δx) als auch Zeit (Schrittweite δt).

Wir nehmen weiterhin an, dass Farbstoffmoleküle, die den Rand ($x = 0$ cm oder $x = 1$ cm) erreichen, dort absorbiert werden, d.h. wir verwenden die absorbierenden Randbedingungen

$$c(0 \text{ cm}, t) = c(1 \text{ cm}, t) = 0 \quad \forall t \geq 0. \quad (2)$$

a) (1 Punkt) Erstellen der Startkonfiguration: Als Anfangsbedingung nehmen wir an, dass die Farbstoffmoleküle an einer Stelle $x_0 \in (0, 1 \text{ cm})$ hinzugegeben werden. In unserer Diskretisierung des Raums nähern wir diese durch ein Array mit nur einem nichtverschwindenden Wert an:

Implementieren Sie eine Funktion, die für ein gegebenes Tupel $(\delta x, x_0)$ ein `numpy.array` mit der Anfangskonfiguration $c(x, 0)$ erstellt, d.h.

$$\text{StartKonf} = \text{numpy.array}([0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0]), \quad (3)$$

wobei `StartKonf[j]` die Konzentration am Gitterpunkt $j \cdot \delta x$ darstellt und der von Null verschiedene Eintrag zum am nächsten an x_0 liegenden Gitterpunkt gehört.

- b) (3 Punkte) Implementieren der numerischen Lösung der Diffusionsgleichung: Wir lösen nun die Diffusionsgleichung mit der expliziten Euler-Methode. Zunächst führen wir die Notation

$$c_j^i := c(j \cdot \delta x, i \cdot \delta t) \quad (4)$$

ein. Diskretisieren der Ableitungen in Gleichung (1) führt damit zu

$$\frac{c_j^{i+1} - c_j^i}{\delta t} = D \frac{c_{j+1}^i - 2c_j^i + c_{j-1}^i}{(\delta x)^2} \quad i \in \{1, \dots, N-1\}, j \in \{0, \dots, M-1\}, \quad (5)$$

wobei $M \cdot \delta x = 1$ cm und $N \cdot \delta t = T_{max}$ die maximale Zeit ist, für die wir die Lösung berechnen wollen. Auflösen von Gleichung (5) nach c_j^{i+1} liefert dann die Formel

$$c_j^{i+1} = c_j^i + D \frac{\delta t}{(\delta x)^2} (c_{j+1}^i - 2c_j^i + c_{j-1}^i), \quad (6)$$

mit der die Zeitentwicklung von c berechnet werden kann.

Implementieren Sie eine Funktion, die die Diffusionsgleichung für gegebene Parameter $(\delta x, \delta t, x_0, D, T_{max})$ mithilfe von Gleichung (6) löst.

Hinweis: Für die nachfolgenden Aufgaben ist es sinnvoll, wenn ihre Funktion eine Liste bestehend aus i) einem `numpy.array` der Länge $M+1$ mit den x -Gitterpunkten (in cm), ii) einem `numpy.array` der Länge $N+1$ mit den t -Gitterpunkten (in s) und iii) einem 2-dimensionalen `numpy.array` mit den Konzentrationen c_j^i zurückgibt.

- c) (2 Punkt) Berechnung der numerischen Lösung der Diffusionsgleichung: Die Einstein-Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der (makroskopischen) Diffusionskonstante D und dem (mikroskopischen) Radius r eines als kugelförmig angenommenen Farbstoffmoleküls her:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (7)$$

wobei $k_B = 1.38065 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹ die Boltzmann-Konstante, $\eta = 10^{-3}$ Pa s die Viskosität von Wasser und T die absolute Wassertemperatur ist. Lösen Sie die Diffusionsgleichung für einen Farbstoff mit Molekülradius $r = 7.8 \cdot 10^{-10}$ m und den Parametern $\delta x = 0.01$ cm, $\delta t = 16$ s, $x_0 = 0.3$ cm, $T_{max} = 1$ Stunde, $T = 300$ K.

- d) (2 Punkte) Größerer Zeitschritt:

Wiederholen Sie Teilaufgaben 9.1c), verwenden Sie nun jedoch $\delta t = 18$ s anstatt von $\delta t = 16$ s.

Was sind die jeweiligen Werte der dimensionslosen Größe $D\delta t/(\delta x)^2$, die in Gleichung (6) auftaucht?

- e) (2 Punkte) Abnahme der Gesamtmenge: Berechnen Sie nun die Lösung der Diffusionsgleichung für die Parameter $\delta t = 0.1$ s, $T_{max} = 30$ Stunden (verwenden Sie ansonsten dieselben Parameter wie in Teilaufgabe 9.2.3).

Berechnen Sie aus Ihrer Lösung für jeden Zeitschritt die Gesamtmenge n von Farbstoff im Röhrchen, d.h. die Summe über die momentanen Konzentrationen an allen Gitterpunkten, und plotten Sie $\log(n)$ als Funktion der Zeit.

Wann ist die Gesamtmenge auf weniger als 10% ihres Ausgangswertes abgesunken?

Durch welche Funktion würden Sie $n(t)$ für Zeiten $t > 10^4$ s beschreiben?

Hinweis: Bei der letzten Frage müssen Sie keine Parameter fitten.

9.2 Geometrieoptimierung und Normalmodenanalyse (10 Punkte)

In der harmonischen Näherung wird die potentielle Energie eines mehratomigen Systems (Molekül)s in einer Taylor-Reihe um die Gleichgewichtslage (Minimum- oder Ruhelage) \vec{r}_0 entwickelt

$$E(\vec{r}) = E(\vec{r}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \cdot r_i \cdot r_j$$

wobei r_i die Auslenkung des i -ten Atoms bezeichnet. Der Term mit der ersten Ableitung verschwindet wegen der Minimumlage, den konstanten Energieterm $E(\vec{r}_0)$ können wir auf einen beliebigen Wert, z.B. Null setzen. Aus dem verbleibenden Teil konstruieren wir jetzt eine Matrix zweiter Ableitungen aller Atome nach allen Raumkoordinaten, inklusive gemischter Ableitungen. Die Elemente der resultierende Hessematrix sind dann

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j}$$

Als Energiefunktion verwenden wir ein sogenanntes Lennard-Jones-Potential

$$E = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

mit $\epsilon = 1.0$ und $\sigma = 0.8$.

- (1 Punkte) Laden Sie die 2dimensionalen Koordinaten eines kleinen Ausschnitts einer Graphene-Schicht aus der Datei mit `np.genfromtxt('graphen.txt')`. Berechnen Sie für diese Koordinaten die potentielle Energie. Hierzu bestimmen Sie aus den kartesischen (x,y)-Koordinaten für alle Atom-Atom-Paare i, j den Abstand und berechnen das Paarpotential als Lennard-Jones-Potential LJ_{ij} . Die Gesamtenergie ist die Summe dieser Paarpotentiale.
- (1 Punkte) Implementieren Sie eine Funktion, welche numerisch den Gradienten, also die mehrdimensionale erste Ableitung der Energiefunktion nach den Atomkoordinaten berechnet.
- (1 Punkte) Implementieren Sie eine Funktion, welche numerisch die Hessematrix, also die mehrdimensionale zweite Ableitung der Energiefunktion nach den Atomkoordinaten berechnet nach

$$H_{k,l} = \frac{E(k+h,l) + E(k-h,l) + E(k,l+h) + E(k,l-h) - 4E(k,l)}{h^2}$$

wobei h die Schrittweite der Diskretisierung ist und k, l alle Koordinaten (x,y) aller Atome durchläuft.

- (3 Punkte) Optimieren Sie die Geometrie der Graphenschicht (in 2D), indem Sie die Energie bezüglich der Koordinaten minimieren. Hierzu können Sie ein gedämpftes Newton-Verfahren verwenden, bei dem Sie in jedem Iterationsschritt die Schrittweise optimieren, durch z.B. sukzessives Halbieren. *Hinweis: Sie suchen nicht die Nullstelle der mehrdimensionalen Energiefunktion, sondern die des mehrdimensionalen Gradienten. Für gute Ergebnisse in der nächsten Teilaufgabe sollte der Gradient etwa 10^{-7} sein.*
- (2 Punkte) Berechnen Sie die Eigenwerte und Eigenvektoren (Normalmoden) der Hesse-Matrix zur optimierten Geometrie.
- (2 Punkte) Visualisieren Sie die erste und letzte Normalmode, indem Sie die Minimumgeometrie entlang dieser Mode auslenken, d.h. ein positives bzw. negatives Vielfache des entsprechenden Eigenvektors zur Minimalgeometrie addieren. Plotten Sie dann die Atompositionen der Ruhelage, sowie nach der Auslenkung in einen scatter-plot.