

Molekulardynamische Simulation von Diffusion und Reaktion in Modellsystemen poröser Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der
Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
— *Dr. rer. nat.* —

genehmigte Dissertation
von
Dipl.-Chem. FRANK MAHLER
geboren am 17.05.1971 in Langenhagen

Hannover, Januar 2001

Referent:

Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent:

PD Dr. B. Hitzmann

Tag der Promotion:

23. November 2000

Datum der Veröffentlichung:

Januar 2001

Danksagung

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1998 bis 2000 am Institut für Technische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. DIETHARD HESSE angefertigt. Ihm danke ich für die Arbeitsmöglichkeiten und die Unterstützung bei der Ausgestaltung meiner Ideen.

In diesem Zusammenhang danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises für die Hilfestellung bei der Programmierung und der Realisierung des Simulationsprogramms. Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. JÖRN FISCHER für die Hilfe bei mathematischen Problemen und Herrn Dipl.-Chem. OLAF MENZEL für die Diskussionen über programmiertechnische Probleme.

Herrn Dr. BERND HITZMANN danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein weiterer Dank geht an die *Cappuccinorunde*, namentlich Herrn Dipl.-Chem. MICHAEL ARNDT, Frau CHRISTINA BUCH, Herrn Dipl.-Chem. ALEXANDER MEHLHOSE und Herrn Dipl.-Chem. HANS-F. PLACKE. In dieser Runde wurden viele Ideen zum Thema Simulation geschmiedet sowie grundsätzliche Diskussionen zur Vorgehensweise geführt. Ein weiterer Dank geht an das Team der Mensa-Cafeteria „Snob“, ohne deren Cappuccino diese Runde nie entstanden wäre.

Schließlich danke ich meiner Frau TINA für die Unterstützung und die sehr hilfreichen Anmerkungen zu meinen Ausführungen. Viele meiner Formulierungen wurden erst mit ihrer Hilfe verständlich.

Für Tina

„Il semble que la perfection soit atteinte non quand il n’y a plus rien à ajouter,
mais quand il n’y a plus rien à retrancher.“

„Vollkommenheit entsteht offensichtlich nicht dann, wenn man nichts mehr
hinzuzufügen hat, sondern wenn man nichts mehr wegnehmen kann.“

(ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY: „*Terre des hommes*“, 1939,
deutsche Übersetzung: HENRIK BECKER, 1956)

Zusammenfassung

Zur Beschreibung von Stofftransport und Reaktionen in porösen Katalysatoren wird in dieser Arbeit eine molekulardynamische Simulation durchgeführt. Dieses Verfahren erlaubt die computergestützte Suche nach optimalen Strukturen poröser Katalysatorträger für eine gegebene, heterogen katalysierte Reaktion. Zunächst wird die poröse Struktur mit Hilfe der dreidimensionalen Rekonstruktion in eine für den Computer verständliche Form gebracht. Die Definition der Phasengrenze im sogenannten VoxelSpace-Modell erlaubt schließlich die Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung im Innern des porösen Katalysators. Der Simulationsalgorithmus wird um reaktive Gas-Wand-Stöße erweitert, Simulationen von Reaktionen erster Ordnung, sowie kompliziertere Reaktionsmechanismen sind leicht möglich.

Drei strukturell stark unterschiedliche, mesoporöse Modellsysteme werden bezüglich fiktiver Modellreaktionen untersucht. Die Vorgehensweise entspricht den beim *Computer Aided Catalyst Design* eingesetzten Verfahren. Die Brauchbarkeit vorgegebener rekonstruierter oder theoretischer Reaktionsräume wird untersucht und der optimale, poröse Katalysator bestimmt.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem ist der Bedarf an Speicherplatz und Rechenzeit. Durch die hier vorgenommene Parallelisierung der Algorithmen und den Einsatz moderner Parallelrechner ist es aber möglich, Modelle mesoporöser Strukturen in akzeptablen Rechenzeiten zu untersuchen.

Stichworte: Molekulardynamische Simulation, poröse Katalysatoren, Diffusion und Reaktion in porösen Medien

Abstract

The thesis makes use of molecular dynamics simulations to describe mass-transfer and kinetics in porous catalysts. This technique makes it possible to find optimal textures of porous catalysts for a given heterogenous catalysed reaction by using computers. First of all the porous system is reconstructed from planar cross-sections. A 3-dimensional model called VoxelSpace is created to be used with the following algorithms. The phase boundary is well-defined in this model. BROWNIan motion within these bounds is simulated with the molecular dynamics simulation. In addition gas-wall-collisions can yield to reaction events of first order. Even more complicated mechanisms are possible.

Models of three different mesoporous systems that are structural different are investigated regarding fictitious reaction systems. This method corresponds to the process of computer aided catalyst design. The usability of reconstructed or theoretical reaction systems is evaluated and the optimal porous catalyst is determined.

A problem is still the amount of memory and computing time needed by the simulation program. Here parallel code and the use of massive parallel computers allow the examination of models with mesoporous structures within acceptable periods.

Keywords: molecular dynamics simulation, porous catalysts, diffusion and reaction in porous media.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Einführung und Problemstellung | 1 |
| 1.1 | Poröse Katalysatoren | 1 |
| 1.2 | Problemstellung | 3 |
| 1.3 | Herstellungstechniken poröser Katalysatoren | 4 |
| 1.4 | Andere Anwendungen poröser Medien | 7 |
| 1.5 | Klassische Charakterisierung | 7 |
| 1.5.1 | Porosität | 7 |
| 1.5.2 | Porendiffusionskoeffizient und Permeabilität | 8 |
| 1.5.3 | Porenradienverteilung | 9 |
| 1.5.4 | Spezifische Oberfläche | 10 |
| 1.5.5 | Porennutzungsgrad-Konzept | 11 |
| 1.5.6 | Messung von effektiven Diffusionskoeffizienten | 12 |
| 1.5.7 | Catalyst Design | 13 |
| 1.6 | Modellsysteme poröser Katalysatoren | 16 |
| 1.6.1 | Netzwerkmodell | 16 |
| 1.6.2 | Modellierung durch Kugelhäufwerke | 17 |
| 1.7 | Bildverarbeitung | 17 |
| 1.7.1 | Probenpräparation und 3D-Rekonstruktion | 17 |
| 1.7.2 | 3D-Rekonstruktion (Voxelbilder) | 18 |
| 1.7.3 | Andere bildgebende Verfahren | 19 |
| 1.7.4 | Ableitung charakteristischer Eigenschaften aus VoxelSpace-Modellen | 20 |
| 1.7.5 | Kapillarmodelle aus rekonstruierten Systemen | 21 |
| 1.7.6 | VoxelSpace-Modell | 22 |
| 1.8 | Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung | 22 |
| 2 | Darstellung poröser Medien im Computer | 25 |
| 2.1 | VoxelSpace-Modell | 25 |
| 2.1.1 | Generierung | 25 |

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.2 | Beschreibung der Phasengrenzflächen | 25 |
| 2.1.3 | Datenstrukturen | 27 |
| 2.1.4 | Standardfunktionen zur Bitmanipulation | 28 |
| 2.1.5 | Punktförmige Gasteilchen | 30 |
| 2.2 | Visualisierung rekonstruierter Systeme | 30 |
| 2.2.1 | Visualisierung mit VRML | 30 |
| 2.2.2 | Visualisierung von simulierten Teilchen | 31 |
| 2.3 | Durchlässigkeit des Porenraums | 32 |
| 3 | Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung | 35 |
| 3.1 | Simulationsmethoden | 35 |
| 3.2 | Virtuelle Gasteilchen im VoxelSpace | 36 |
| 3.2.1 | Harte-Kugel-Modell | 36 |
| 3.2.2 | Lineare Trajektorien | 38 |
| 3.2.3 | Generierung der Gasteilchen | 38 |
| 3.3 | Leapfrog-Algorithmus | 39 |
| 3.3.1 | Ereignisorientierte Simulation | 40 |
| 3.3.2 | Nächstes Ereignis finden | 42 |
| 3.3.3 | Zeitschritt durchführen | 43 |
| 3.3.4 | Ereignis behandeln | 44 |
| 3.4 | Gas-Gas-Stoßdynamik | 46 |
| 3.4.1 | Vorausberechnung des nächsten Stoßereignisses | 46 |
| 3.4.2 | Nachbarschaftslisten-Konzepte | 49 |
| 3.4.3 | Impuls- und Energieerhaltung | 53 |
| 3.5 | Gas-Wand-Stoßdynamik | 56 |
| 3.5.1 | Berechnung der Stoßkoordinaten | 56 |
| 3.5.2 | Abfrage der N_{26} -Nachbarschaft | 57 |
| 3.5.3 | Reflexionsgesetze | 58 |
| 3.6 | Einfache Anwendungen des Simulationsalgorithmus | 62 |
| 3.6.1 | Überprüfung einfacher physikalischer Gesetzmäßigkeiten | 62 |

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.6.2 | MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung | 65 |
| 3.6.3 | Simulation eines WICKE-KALLENBACH-Experiments | 66 |
| 3.6.4 | Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes von der Kapillarlänge | 70 |
| 3.7 | Einfluß der Gas-Wand-Stoßdynamik auf die Simulationsergebnisse | 72 |
| 4 | Anwendungen der molekulardynamischen Simulation | 79 |
| 4.1 | Simulation reaktiver Gas-Wand-Stöße | 79 |
| 4.1.1 | Veränderung des Algorithmus | 80 |
| 4.1.2 | Stoßereignisbehandlung | 81 |
| 4.2 | Unimolekulare Reaktionen | 81 |
| 4.2.1 | Auswertung der Simulationsergebnisse | 82 |
| 4.2.2 | Modellreaktionen | 84 |
| 4.2.3 | Modellsysteme | 85 |
| 4.2.4 | Umsatz und Selektivität als Funktion des Ortes | 86 |
| 4.2.5 | Porennutzungsgrad in Abhängigkeit des Modellsystems | 87 |
| 4.2.6 | Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes vom Porennutzungsgrad | 91 |
| 4.2.7 | Umsatz und Selektivität der Modellreaktionen | 93 |
| 4.3 | Reaktionsmechanismen für bimolekulare Reaktionen | 94 |
| 4.3.1 | ELEY-RIDEAL | 95 |
| 4.3.2 | LANGMUIR-HINSHELWOOD | 96 |
| 4.4 | Molekulardynamische Simulation adsorbierter Teilchen | 98 |
| 4.4.1 | Weitere Simulationsereignisse | 99 |
| 4.4.2 | Änderung des Leapfrog-Algorithmus | 100 |
| 4.4.3 | Änderung der Ereignisbehandlung | 101 |
| 5 | Probleme bei der Simulation | 103 |
| 5.1 | Modellsysteme | 103 |
| 5.2 | Modellierung der molekularen Dynamik | 105 |
| 5.3 | Rechenzeitoptimierung | 107 |
| 5.4 | Speicherbedarf durch rekonstruierte poröse Medien | 109 |
| 5.4.1 | Repräsentative Ausschnitte der Struktur poröser Katalysatoren | 110 |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------|------------|
| 5.4.2 | Optimierte Strategie zur Speicherung | 112 |
| 5.5 | Speicherbedarf für das Teilchenensemble | 113 |
| 5.6 | Rechenzeit kontra Speicherbedarf | 114 |
| 5.6.1 | Bitmuster-Operationen | 114 |
| 5.6.2 | Assoziative Arrays | 115 |
| 6 | Parallelisierung der Algorithmen | 119 |
| 6.1 | Parallelrechner | 119 |
| 6.1.1 | Hardware | 119 |
| 6.1.2 | Unterschiede in der Programmierung | 121 |
| 6.1.3 | Verteilung der Rechenlast und Kommunikation | 123 |
| 6.2 | Algorithmen | 123 |
| 6.2.1 | Parallelisierung über den Porenraum | 123 |
| 6.2.2 | Parallelisierung über das Teilchenensemble | 127 |
| 6.3 | Skalierbarkeit und Performancegewinn | 129 |
| 6.3.1 | AMDAHLs Gesetz | 130 |
| 6.3.2 | Rechenzeitmessungen | 132 |
| 7 | Ausblick | 135 |
| 7.1 | Nanostrukturierte Materialien | 135 |
| 7.2 | Zerstörungsfreie Rekonstruktionsverfahren | 135 |
| 7.3 | Leistung moderner Computerhardware | 136 |
| 7.4 | Verbesserung des Algorithmus | 139 |
| 7.4.1 | Ermittlung mehrerer Stoßereignisse in einer Iteration | 139 |
| 7.4.2 | Überspringen ereignisloser Iterationen | 139 |
| 7.5 | Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Simulationsprogramme | 139 |
| 7.5.1 | Lokale Reaktionswahrscheinlichkeiten | 140 |
| 7.5.2 | Simulation von Porenblockaden | 140 |
| 7.5.3 | Simulation der Vergiftung aktiver Zentren | 140 |
| 7.5.4 | Andere Wandgeometrien | 140 |
| 8 | Zusammenfassung | 141 |

| | |
|----------------------------------------|------------|
| Literatur | 143 |
| A Verwendete Hard- und Software | 151 |
| B Glossar | 153 |

Formelzeichen

| | | |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| A | $[\text{m}^2]$ | Querschnittsfläche |
| α | $[-]$ | Anteil nicht parallelisierbarer Programmanteile |
| α | $[-]$ | Längenabhängigkeit des Diffusionswiderstandes |
| α_R | $[-]$ | Längenabhängigkeit des Diffusionswiderstandes unter Reaktionseinfluß |
| β | $[-]$ | Kommunikationsanteil des Parallelprogramms |
| c_i | $[\text{mol m}^{-3}]$ | Konzentration der Komponente i |
| χ | $[-]$ | Labyrinthfaktor |
| \vec{d}_{ij} | $[\text{m}]$ | Differenzvektor zwischen den Teilchen i und j |
| d_K | $[\text{m}]$ | Kapillardurchmesser |
| D | $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ | Diffusionskoeffizient |
| D_G | $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ | Gasdiffusionskoeffizient |
| D_{Kn} | $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ | KNUDSEN-Diffusionskoeffizient |
| D_{eff} | $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ | effektiver Diffusionskoeffizient |
| D_R | $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ | effektiver Diffusionskoeffizient unter Reaktionsbedingungen |
| E | $[-]$ | Effizienz des Parallelprogramms |
| E_A | $[\text{J}]$ | Aktivierungsenergie |
| ε | $[-]$ | erreichbare Porosität |
| ε_0 | $[-]$ | Gesamtporosität |
| η | $[-]$ | Porennutzungsgrad |
| \vec{f} | $[\text{m}]$ | Ortsvektor zu einer Phasengrenzfläche im VoxelSpace-Modell |
| φ | $[-]$ | Äquatorwinkel |
| Φ | $[-]$ | THIELE-Modul |
| γ | $[-]$ | Kontaktwinkel zwischen Adsorbat und Feststoff |
| \bar{h} | $[\text{m}]$ | mittlere Hohlraumweite |
| \vec{j} | $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$ | Teilchenfluß |
| k | $[\text{s}^{-1}]$ | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Reaktion 1. Ordnung) |
| k_0 | $[\text{s}^{-1}]$ | Frequenzfaktor (Gesamtzahl der Stöße, Reaktion 1. Ordnung) |
| Kn | $[-]$ | KNUDSEN-Zahl |

| | | |
|------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| L_D | [m] | Länge des VoxelSpace-Modells oder der Kapillare entlang des Konzentrationsgradienten (Diffusionslänge) |
| λ | [m] | mittlere freie Weglänge |
| λ_{eff} | [m] | effektive mittlere freie Weglänge |
| λ_M | [m] | MAXWELLSche mittlere freie Weglänge |
| m | [kg] | Masse |
| M | [g mol ⁻¹] | Molmasse |
| \dot{n} | [s ⁻¹] | Stoffmengenstrom |
| N | [–] | Teilchenzahl im Ensemble |
| N_i | [–] | Zahl der Teilchen der Sorte i im Ensemble bzw. Reservoir |
| 1N | [m ⁻³] | Teilchendichte |
| p | [Pa] | Druck |
| p_0 | [Pa] | Sättigungsdruck |
| Ψ | [–] | Permeabilität |
| r_i | [m] | Teilchen-(Stoß-)radius |
| r_0 | [mol m ⁻³ s ⁻¹] | Reaktionsgeschwindigkeit |
| r_{eff} | [mol m ⁻³ s ⁻¹] | effektive Reaktionsgeschwindigkeit |
| r_{max} | [mol m ⁻³ s ⁻¹] | maximale Reaktionsgeschwindigkeit |
| r_p | [m] | Porenradius |
| ρ_s | [kg m ⁻³] | scheinbare Dichte |
| ρ_w | [kg m ⁻³] | wahre Dichte |
| S | [–] | Speedup, Leistungssteigerung des Parallelprogramms |
| σ | [Nm ⁻¹] | Oberflächenspannung |
| σ | [m ²] | Stoßquerschnitt |
| t | [s] | Zeit |
| \vec{t}_i | [m] | Ortsvektor eines Teilchens |
| T | [K] | Temperatur |
| $T(1)$ | [s] | Rechenzeit des Parallelprogramms auf einer PE |
| ϑ | [–] | Höhenwinkel |
| ϑ^* | [–] | Normalenwinkel |
| θ | [–] | Bedeckungsgrad der Oberfläche bei der Adsorption |
| τ | [–] | Tortuosität |

FORMELZEICHEN

| | | |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| \vec{u}_i | $[\text{m s}^{-1}]$ | Geschwindigkeitsvektor vor dem Gas-Gas-Stoß |
| \bar{v} | $[\text{m s}^{-1}]$ | mittlere Geschwindigkeit der Teilchen im Ensemble |
| v_{rel}^2 | $[\text{m}^2 \text{s}^{-2}]$ | Quadrat der Relativgeschwindigkeit |
| $\overline{v_{\text{rel}}}$ | $[\text{m s}^{-1}]$ | gemittelte Relativgeschwindigkeit |
| \vec{v}_i | $[\text{m s}^{-1}]$ | Geschwindigkeitsvektor eines Teilchens |
| v_i^n | $[\text{m s}^{-1}]$ | Komponente des Geschwindigkeitsvektors entlang der Stoßnormalen |
| V | $[\text{m}^3]$ | Volumen |
| V_P | $[\text{m}^3]$ | Porenvolumen |
| w_{Rk} | $[-]$ | Reaktionswahrscheinlichkeit, Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Gas-Wand-Stoßes |
| w_{ER} | $[-]$ | Reaktionswahrscheinlichkeit (ELEY-RIDEAL-Mechanismus) |
| w_{LH} | $[-]$ | Reaktionswahrscheinlichkeit (LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus) |
| z_i | $[-]$ | Zahl der Stoßereignisse des Typs i (z. B. z_{F} = Zahl der Flußereignisse) |

Naturkonstanten

| | | |
|----------------|---------------------------------------------|-------------------------|
| k_{B} | $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ | BOLTZMANN-Konstante |
| R | $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | allgemeine Gaskonstante |

1 Einführung und Problemstellung

1.1 Poröse Katalysatoren

Der größte Teil großtechnisch erzeugter Produkte wird mit Hilfe von Katalysatoren hergestellt. Auf diese Weise kann die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert, die Ausbeute erhöht und der Energieaufwand minimiert werden. Ein großer Teil dieser Reaktionen ist *heterogen*, d. h. die eigentliche Reaktion findet an einer Phasengrenze statt. [1]

Eine Studie des Fonds der Chemischen Industrie belegt die immense Bedeutung der Katalyse. Danach werden etwa 20 % des Bruttosozialprodukts hochindustrialisierter Länder direkt oder indirekt mit Hilfe von Katalysatoren erwirtschaftet. [2]

Um einen hohen Umsatz gewährleisten zu können, ist eine große Oberfläche je Volumeneinheit nötig. Das bedeutet, der Katalysator müßte im Idealfall fein verteilt vorliegen. Was im Laborversuch kein Problem darstellt, ist großtechnisch häufig undenkbar: der fein verteilte Katalysator würde zu leicht im Produktstrom verloren gehen. Aufwendige Trennungsvorgänge der Produkte vom Katalysator wären unerlässlich, damit der Katalysator das Produkt zum einen nicht verunreinigt und der häufig vergleichsweise teure Katalysator zum anderen nicht verloren geht.

Aus diesem Grund wird der Katalysator oft in ein poröses Medium eingebracht. Diese Medien werden, z. B. in einem Festbettreaktor, von den Ausgangsstoffen durchströmt. Im Innern der porösen Medien findet die katalysierte Reaktion mit der sogenannten Aktivkomponente statt und die Produkte verlassen das Medium wieder. Zur besseren Handhabbarkeit werden *Pellets* (engl. für „kleines, rundes Kügelchen“) hergestellt, die in der Größenordnung von einigen Millimetern bis hin zu etwa einem Zentimeter liegen. Die Form des Trägers ist vom Anwendungsfall abhängig, neben kugelförmigen Pellets kommen auch stäbchenförmige Träger vor. Um den Druckverlust über die Schüttung in einem Festbettreaktor zu minimieren, werden die Träger häufig mit Löchern versehen. Verschiedene Katalysatorträger zeigt Abb. 1.1. Die in dieser Form großtechnisch verwertbaren Katalysatoren werden im folgenden *poröse Katalysatoren* genannt.

Bedingt durch das poröse System sind neben der chemischen Reaktion auch Stofftransportvorgänge sowie Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von Bedeutung, die die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses kann durch diese Teilschritte beeinflusst werden. Abbildung 1.2 zeigt die Teilschritte einer heterogen katalysierten Gasreaktion.

Der langsamste der in Abbildung 1.2 gezeigten Teilschritte ist der sogenannte geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, man unterscheidet generell drei Fälle:

- **Filmdiffusionsgebiet:** Die Reaktion ist schnell gegenüber der Diffusion durch die Grenzschicht, die den porösen Katalysator umgibt.



Abb. 1.1: Beispiele poröser Katalysatorträgermaterialien. [3], BASF AG Ludwigshafen

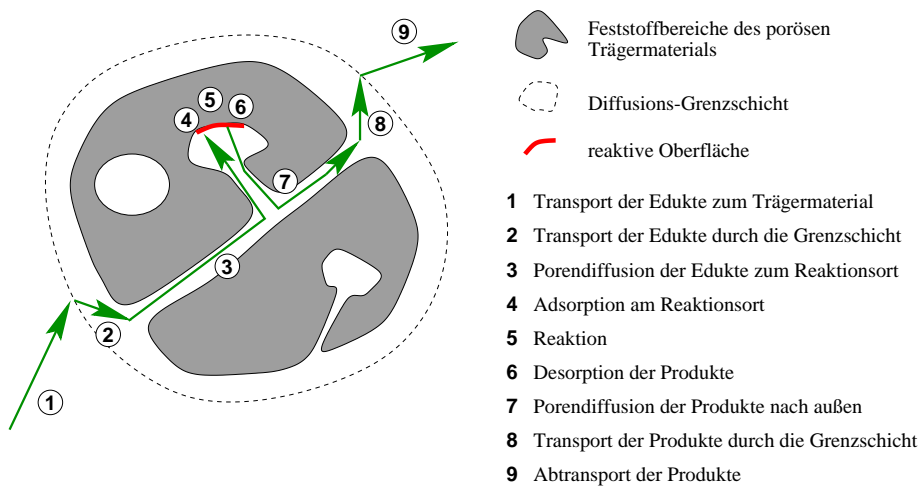


Abb. 1.2: Teilschritte einer heterogen katalysierten Gasreaktion in porösen Medien.

- Porendiffusionsgebiet: Die Reaktion ist schnell gegenüber der Diffusion durch das Porensystem aber langsam im Vergleich zur Filmdiffusion.
- Kinetisches Gebiet: Die Reaktion ist langsam im Vergleich zur Diffusion durch die Poren und die Grenzschicht.

Da sowohl der Transportprozeß als auch die Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator temperaturabhängig sind, kommt es zu der in Abbildung 1.3 gezeigten Abhängigkeit der effektiven, d. h. von außen meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

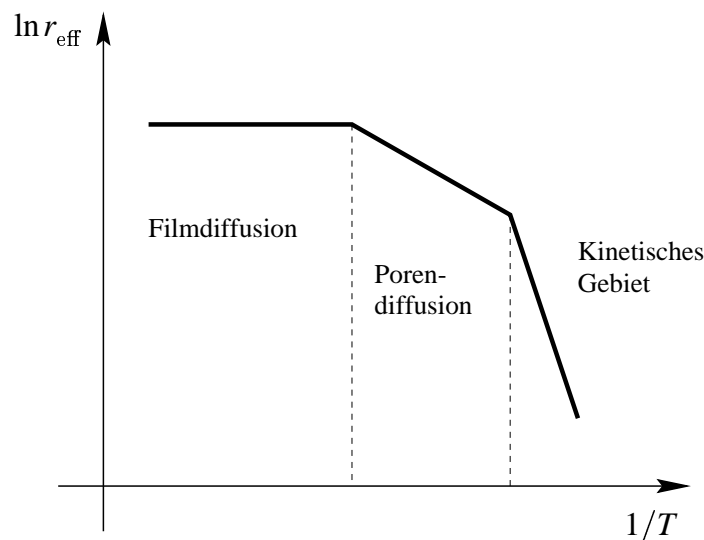


Abb. 1.3: Logarithmus der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur.

1.2 Problemstellung

Wie der vorangegangene Abschnitt gezeigt hat, sind die Prozesse bei der heterogenen Katalyse in porösen Katalysatoren sehr komplex.

Bislang wird häufig so verfahren, daß die Prozesse an der Oberfläche getrennt vom Diffusionsprozeß betrachtet werden. Die Reaktion an der Oberfläche wird durch Modelle, die unter den Begriffen ELEY-RIDEAL oder LANGMUIR-HINSHAW bekannt sind, beschrieben. Der im allgemeinen unbekannte Einfluß der Porenstruktur auf den Stofftransport wird durch die Einführung eines effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

Während die Mikrokinetik einer gegebenen Reaktion durch kinetische Untersuchungen an pulverisiertem Katalysatormaterial ermittelt wird, ist es die Regel, den effektiven Diffusionskoeffizienten unter Inertbedingungen, beispielsweise mit einem WICKER-KALLENBACH-Experiment zu bestimmen. Es ist jedoch völlig ungeklärt, ob der so bestimm-

te Diffusionskoeffizient unter Reaktionsbedingungen, bei denen das Porensystem durch die Umsetzung nicht verändert wird, in jedem Fall anwendbar ist.

In dieser Arbeit werden die Transportvorgänge in porösen Katalysatoren daher mit Hilfe einer molekulardynamischen Simulation beschrieben. Dazu wird ein Teilchenensemble in einem rekonstruierten porösen System und in Modellen poröser Strukturen untersucht, indem der Transportprozeß und Reaktionen an der Oberfläche auf molekularer Ebene nachgebildet werden.

Diese Vorgehensweise eröffnet für das *Catalyst Design* eine neue Perspektive. Die Verwendung von Computern erlaubt es, beliebige Porentexturen als Grundlage für die Simulation zu verwenden. Die Strukturen sind dabei entweder durch Rekonstruktion von realen porösen Katalysatoren im Computer abgebildet worden oder aber rein hypothetischer Natur. Das sogenannte *Computer Aided Catalyst Design* kann also dabei helfen, die für eine gegebene Problemstellung optimale Porenstruktur durch *trial-and-error*-Methoden aufzufinden.

Allerdings stellt die molekulardynamische Simulation hohe Anforderungen an Rechenleistung und Speicherbedarf. Diese Schwierigkeiten werden, zusammen mit grundsätzlichen, systematischen Problemen dieser Vorgehensweise, in Kapitel 5 behandelt. Ein möglicher Lösungsansatz ist die Parallelisierung der Simulationsalgorithmen, sie wird in Kapitel 6 beschrieben.

1.3 Herstellungstechniken poröser Katalysatoren

Die Herstellung poröser Katalysatoren ist vielschichtig und komplex. [4] Jeder Herstellungsschritt kann die Wirkungsweise des Katalysators beeinflussen. Die zahlreichen Einflußgrößen können häufig nicht unabhängig voneinander gewählt werden (s. Abb. 1.4), es muß also unter genau definierten Bedingungen gearbeitet werden. [5]

Die wichtigsten Typen poröser Katalysatoren sind Voll-, Tränk- und Schalenkatalysatoren. [3] Ein Vollkatalysator ist ein poröses System dessen Grundsubstanz selbst katalytisch aktiv ist. Sie werden in der Regel aus einer Salzlösung als Hydroxide oder Carbonate ausgefällt, man spricht auch von Fällungskatalysatoren. Ein Spezialfall ist das Sol-Gel-Verfahren, bei dem Silicagele ausgefällt und getrocknet werden. Hier ist die Zugabe sogenannter „pore-forming additives“ möglich, um beim Trocknungsprozeß zusätzliche Poren bilden zu können. [6] Dadurch werden häufig sogenannte bimodale Porensysteme generiert: Ein mikroporöses System, das sich aus dem Kristallwachstum des Fällungskatalysators ergibt und ein System aus meso- oder makroporösen Transportporen. Die so gewonnenen Systeme können durch Pressen, Kneten und Extrudieren in die gewünschte Form gebracht werden, damit die resultierenden Katalysatoren auch der mechanischen Belastung im Reaktionssystem standhalten können. Beispiele für Vollkatalysatoren sind Eisenoxidsysteme für Dehydrierungsreaktionen, oder Al_2O_3 -Preßlinge für Umlagerungsreaktionen.

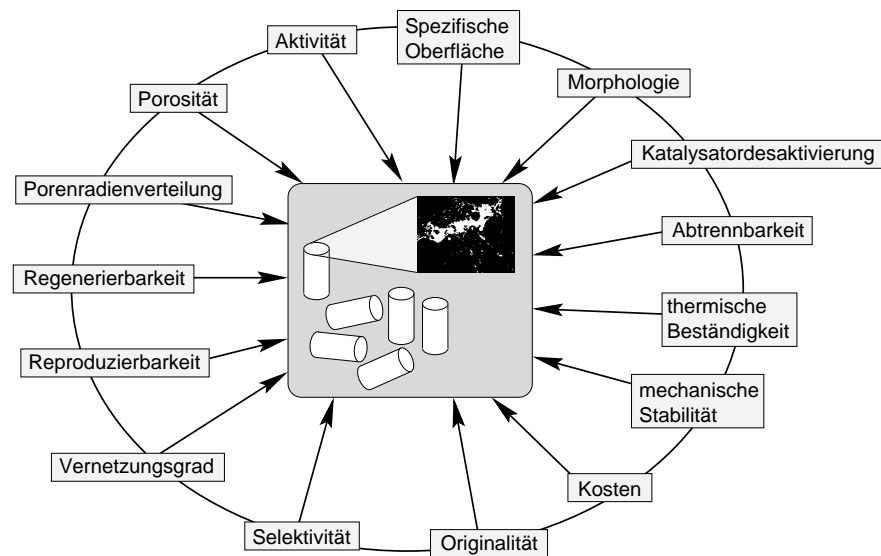


Abb. 1.4: Einflußgrößen bei der Herstellung poröser Katalysatoren.

Tränkkatalysatoren nutzen das poröse System, das in der Regel in einer Fällungsreaktion bzw. im Sol-Gel-Verfahren generiert wurde, nur zur Unterstützung (*supported catalysts*). Die eigentlich katalytisch wirksame Substanz (sogenannte Aktivkomponente) wird erst nachträglich in das System eingebracht. Dazu wird das poröse System mit einer Salzlösung der Aktivkomponente getränkt. Anschließendes Trocknen und Zersetzen des in der Regel thermisch unbeständigen Anions bildet eine oxidierte Form des Katalysators. Die Endaktivierung (Reduktion mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Alkoholdämpfen) erzeugt katalytisch aktive Zentren in Form von Kristalliten mit 2 – 200 nm Durchmesser. Beispiele für Tränkkatalysatoren sind mit Platin beladene Alumosilikat-Katalysatoren, wie sie beispielsweise zur Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

Die Porentextur des Trägermaterials kann hier ursächlich die Verteilung der Aktivkomponente beeinflussen. [7] Ebenso kann die Wärmebehandlung das Porengefüge durch Sinterung verändern.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastertunnelmikroskopie (RTM) ist es möglich, die Dispersion aktiver Zentren auf der inneren Oberfläche des Trägermaterials sichtbar zu machen. [8] Abbildung 1.5 zeigt die Verteilung kleinster Platinkristallite auf einer Graphit-Oberfläche.

Schalenkatalysatoren sind schließlich poröse Systeme, die aus verschiedenen „Lagen“ katalytisch aktiver Komponenten aufgebaut sind. Sie werden häufig für selektive Oxidationsreaktionen eingesetzt. Um Nebenreaktionen einzudämmen, muß der Diffusionsweg möglichst kurz sein: Die aktive Schicht hat daher häufig eine Stärke von nur 0,1 – 0,3 mm.

Für die individuelle Problemstellung ist allerdings häufig unklar, welches Porengefüge am geeignetsten ist. So muß in der Regel ausprobiert werden, welches Herstellungsverfahren

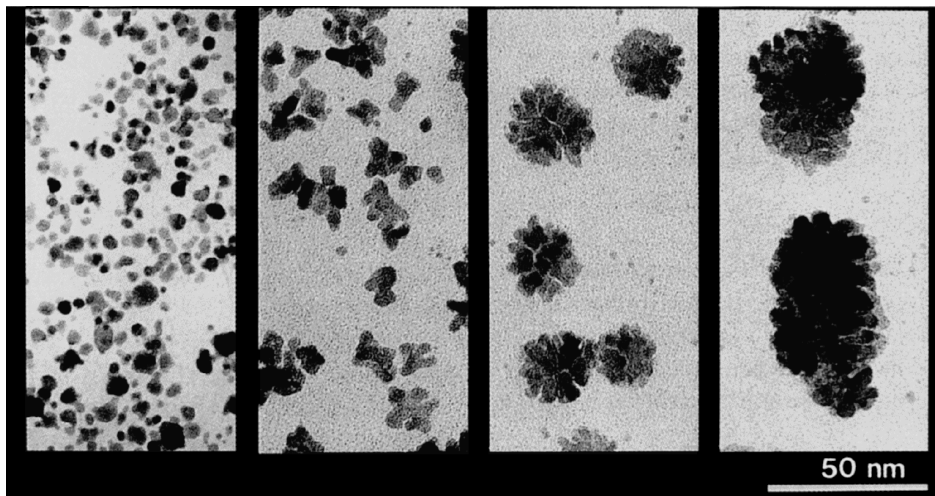


Abb. 1.5: Agglomeration aktiver Platin-Kristallite auf der Graphit-Oberfläche eines porösen Katalysatorträgers. [3]

zum optimalen Katalysator führt. Diese Vorgehensweise gehört zum Themenkomplex des *Catalyst Design*, das in Abschnitt 1.5.7 näher vorgestellt wird.

Heute ist es durch die Verwendung nanostrukturierter Materialien in zunehmendem Maße möglich, die Struktur der Primärteilchen zu beeinflussen. Ein typischer Vertreter mesoporöser Zeolithe ist das System MCM-41. Abbildung 1.6 (a) zeigt die geometrische Struktur, Abbildung 1.6 (b) die chemische Struktur der das System aufbauenden, mesoporösen Kanäle. Sie haben einen Durchmesser zwischen 2 und 10 nm, die Größe der Kristallite liegt zwischen 5 und 10 μm . [9, 10, 11]

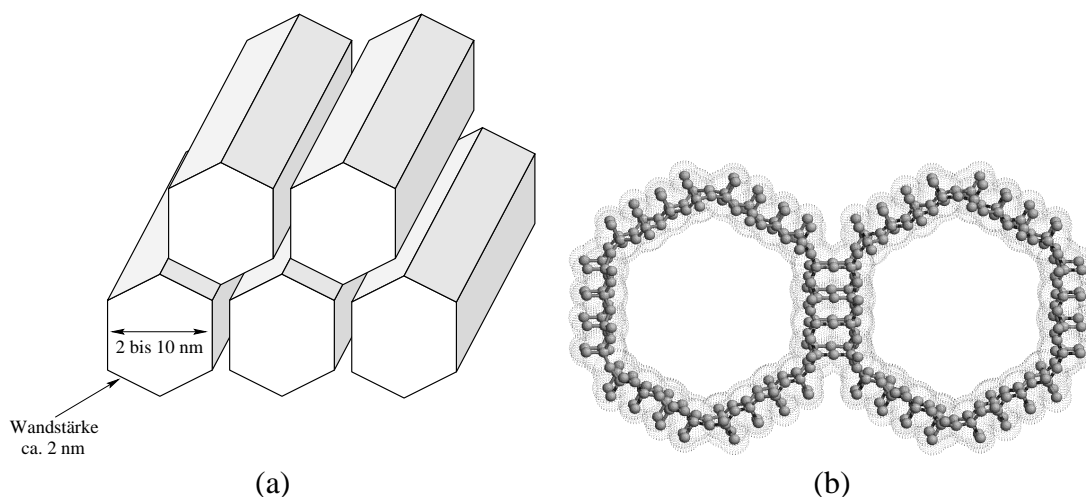


Abb. 1.6: Der MCM-41-Zeolith als Beispiel für ein mesoporöses System – (a) geometrische Struktur, (b) chemische Struktur.

Die Wände lassen sich überdies mit funktionellen Gruppen absättigen und so für weitergehende, heterogen katalysierte Reaktionen verwenden.

Wenn die Methoden des *Computer Aided Catalyst Design* schließlich in der Lage sind, Baupläne für optimale Katalysatoren mit mesoporösen Primärteilchen zu liefern, bieten die nanostrukturellen Materialien ideale Voraussetzungen für die Herstellung definierter poröser Katalysatoren.

1.4 Andere Anwendungen poröser Medien

Poröse Medien finden sich nicht ausschließlich bei der heterogenen Katalyse in Form eines porösen Katalysators. Die charakteristischen Eigenschaften poröser Medien sind auch für andere Anwendungen von großem Nutzen. Hier sind nur ein paar Beispiele genannt:

- Im sogenannten *sustained release*-Verfahren werden Pharmazeutika, z. B. Schmerzmittel, in poröse Trägermaterialien eingebracht. Auf diese Weise wird die Freigabe des Medikaments über einen längeren Zeitraum möglich. [12]
- Bei der sogenannten *Sekundär-Ölförderung* nutzt man im porösen Gestein gespeicherte Erdölreserven. Erst die genaue Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften des porösen Gesteins ermöglicht Aussagen über die Wirtschaftlichkeit dieser Förderungstechnik. [13]
- Ein weiteres Einsatzgebiet sind poröse Medien als Adsorbentien zur Chromatographie von Stoffgemischen oder zur Trocknung technischer Gase. [14]

Die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Methoden zur Bestimmung charakteristischer Eigenschaften sind prinzipiell auf alle porösen Systeme anwendbar, sofern sie in einer für den Computer verständlichen Form vorliegen.

1.5 Klassische Charakterisierung

1.5.1 Porosität

Einfachstes Charakteristikum eines porösen Materials ist seine Porosität ϵ_0 , welche den Bruchteil des Porenvolumens gegenüber dem Gesamtvolumen des Mediums ausdrückt.

Ist die sogenannte „wahre Dichte“ ρ_w des Materials ohne eingeschlossene Poren bekannt, kann die Porosität durch den Quotienten aus wahrer und scheinbarer Dichte ρ_s nach Gleichung (1.2) berechnet werden. Für geometrisch einfache Pellets kann die scheinbare Dichte aus dem berechenbaren Volumen und seinem Gewicht bestimmt werden. Es gelten folgende Zusammenhänge (s. Abb. 1.7):

$$V_{\text{Pellet}} = V_{\text{Feststoff}} + V_{\text{Porenraum}} \quad (1.1)$$

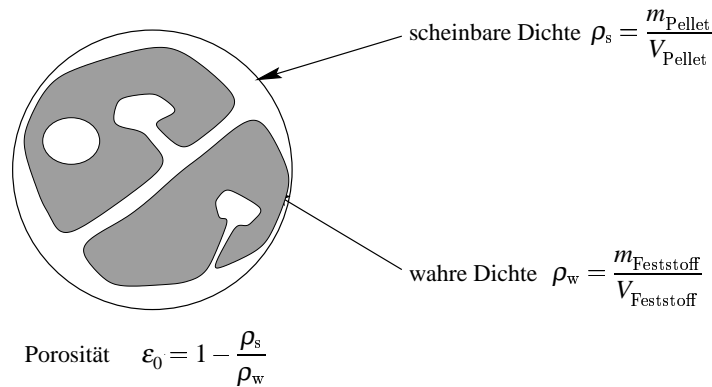


Abb. 1.7: Bestimmung der Porosität aus Dichten.

$$\begin{aligned}
 m_{\text{Pellet}} &= m_{\text{Feststoff}} \\
 \rho_w &= \frac{m_{\text{Feststoff}}}{V_{\text{Feststoff}}} \\
 \rho_s &= \frac{m_{\text{Pellet}}}{V_{\text{Pellet}}} \\
 \epsilon_0 &= \frac{V_{\text{Porenraum}}}{V_{\text{Pellet}}} \\
 \epsilon_0 &= \frac{V_{\text{Pellet}} - V_{\text{Feststoff}}}{V_{\text{Pellet}}} = 1 - \frac{V_{\text{Feststoff}}}{V_{\text{Pellet}}} \\
 \epsilon_0 &= 1 - \frac{\rho_s}{\rho_w} \tag{1.2}
 \end{aligned}$$

Für chemische Prozesse entscheidender ist allerdings die erreichbare Porosität. Von außen völlig abgeschlossene Poren bleiben bei dieser Größe unberücksichtigt. Die Messung geschieht in der Regel durch Beladen des Pellets mit einer Flüssigkeit (z. B. Toluol). Aus der verbrauchten Flüssigkeitsmenge berechnet man das Volumen der von der Flüssigkeit erreichten Poren. In Relation zum Gesamtvolumen des Pellets erhält man so die erreichbare Porosität ϵ .

1.5.2 Porendiffusionskoeffizient und Permeabilität

Nach dem FICKschen Gesetz ist der Diffusionskoeffizient D die Proportionalitätskonstante zwischen dem Teilchenfluß \vec{j}_i und dem Konzentrationsgradienten $\text{grad } c_i$ der Teilchensorte i :

$$\vec{j}_i = -D \cdot \text{grad } c_i \tag{1.3}$$

Im Rahmen des homogenen Katalysatormodells wird der Einfluß des Feststoffgefüges auf den Diffusionskoeffizienten in der sogenannten Permeabilität Ψ zusammengefaßt. Um den Unterschied zum Diffusionskoeffizienten im freien Gasraum (D_G) zu kennzeichnen, wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} eingeführt:

$$D_{\text{eff}} = \Psi \cdot D_G \quad (1.4)$$

Die Permeabilität muß nun die Abweichung vom freien Gasraum zahlenmäßig erfassen. Dabei muß das verminderte Porenvolumen berücksichtigt werden, es wird durch die Porosität ε wiedergegeben. Weiterhin ist nicht jeder beliebige Punkt im Innern des Katalysators auf „direktem Wege“ erreichbar, die Anwesenheit des porösen Systems hindert ein Gasteilchen daran, den kürzesten Weg zu nehmen. Somit gibt es eine weitere Einflußgröße, den sogenannten Labyrinthfaktor χ , der die Struktur der Transportkanäle im porösen System charakterisiert, es gilt:

$$\Psi = \varepsilon \cdot \chi \quad (1.5)$$

Während die durch die BROWNSche Molekularbewegung bedingte Wegverlängerung durch den Gasdiffusionskoeffizienten D_G ausgedrückt wird, muß hier der Einfluß des porösen Mediums *allein* berücksichtigt werden. Nach einer geometrischen Vorstellung müßte der Labyrinthfaktor demnach die Wegverlängerung wiedergeben, wie sie einer entlang des Konzentrationsgradienten fallenden Kugel widerfahren würde.

Diese Zusammenhänge wurden bereits in einer Diplomarbeit [15] anhand von Modellsystemen und Teilchenflugsimulationen in zweidimensionalen Schichtaufnahmen poröser Materialien durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß der Einfluß des porösen Mediums offensichtlich nicht ausschließlich im Labyrinthfaktor mit „geometrischer Vorstellung“ wiedergegeben werden kann, sondern die Bestimmung des Labyrinthfaktors nur über die vorherige Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} möglich ist.

1.5.3 Porenradienverteilung

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung in porösen Katalysatorträgern wird häufig die Quecksilber-Porosimetrie angewandt. Sie vermag Poren mit einem Radius zwischen 1 und 25 nm, sogenannte Mesoporen, und größere, sogenannte Makroporen zu vermessen.

Aus dem Volumen des unter Druck ins Porengefüge eingepreßten Quecksilbers wird der Radius einer als zylindrisch angenommenen Pore nach der WASHBURN-Gleichung (1.6) bestimmt:

$$p = \frac{2\pi\sigma \cos \gamma}{r_p} \quad (1.6)$$

Darin sind p der Druck, σ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, γ der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff und r_p der Radius der zylindrischen Pore.

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die getroffene Annahme zylindrischer Poren selten gerechtfertigt ist. Zum Beispiel werden sogenannte „Flaschenhalsporen“ (*bottle neck pore*) fehlinterpretiert: Das Porenvolumen hinter einer Engstelle wird fälschlicherweise der engen Pore zugesprochen, da es bei geringerem Druck vom Quecksilber noch nicht erreicht wurde.

Mit der Quecksilber- porosimetrie wird das Volumen der im System angenommenen zylindrischen Kapillaren bestimmt. Jeder nach Gleichung (1.6) bestimmte Radius r_p gehört zu *einer* gedachten Kapillare. Das bedeutet aber, daß die Anzahl der Kapillaren mit diesem Radius unbekannt ist.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Porenradienverteilung stellt die Stickstoff-Kapillarkondensation dar. Nach der KELVIN-Gleichung gilt der folgende Zusammenhang zwischen dem Druck p im Adsorptionsgleichgewicht und dem Radius r_p der als zylindrisch angenommenen Pore:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma \cos \gamma}{r_p} \quad (1.7)$$

Hier steht p_0 für den Sättigungsdruck des Stickstoffs, V_m für sein molares Volumen, σ für die Oberflächenspannung des Adsorbats und γ für den Kontaktwinkel zwischen Adsorbat und Feststoff.

1.5.4 Spezifische Oberfläche

Für die katalytische Reaktion ist die spezifische Oberfläche des porösen Trägermaterials von großer Bedeutung. Je größer die spezifische Oberfläche des porösen Trägers ist, desto mehr aktive Zentren können auf ihr Platz finden. Daraus folgt unmittelbar eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Genauere Informationen über die aktive Oberfläche können erst Chemisorptionsmessungen geben.

Eine bewährte Methode zur Messung der spezifischen Oberfläche ist die sogenannte BET-Methode. Durch Gasadsorptionsmessungen und Aufnahme der Gleichgewichtsisothermen läßt sich das Volumen des Gases bestimmen, das eine monomolekulare Bedeckung ergibt. Auch hier wird häufig Stickstoff als adsorbierende Komponente verwendet.

Für niedrige Drücke folgt die sogenannte Monoschichtadsorption der LANGMUIR-Gleichung:

$$\frac{V}{V_M} = \frac{K(p/p_0)}{1 + K(p/p_0)} \quad (1.8)$$

Darin sind V das Volumen des Adsorbats, V_M das Volumen der Monoschicht und K eine Konstante.

Bei größeren Drücken ($p/p_0 > 0,1$) wird die Mehrschichtenadsorption bedeutend, sie folgt der BET-Gleichung:

$$\frac{V}{V_M} = \frac{cp}{(p_0 - p)(1 + (c - 1)p/p_0)} \quad (1.9)$$

Die Konstante c enthält die Adsorptions-, bzw. Kondensationswärme. Diese Mehrschichtenadsorption führt schließlich zur Kapillarkondensation.

1.5.5 Porennutzungsgrad-Konzept

Um den maximalen Umsatz in einem porösen Katalysatorkorn bestimmen zu können, muß die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} des Systems mit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit am freien Katalysator r_{max} unter isothermen Reaktionsbedingungen verglichen werden. Der (dimensionslose) Quotient aus beiden Geschwindigkeiten wird als Porennutzungsgrad η definiert und nimmt Zahlenwerte zwischen 0 und 1 an:

$$\eta = \frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{max}}} \quad (1.10)$$

Im stationären Zustand für eine volumenkonstante Reaktion 1. Ordnung muß die Bilanzgleichung bei betrachteter Eduktkomponente A :

$$\text{div}(D_{\text{eff}} \cdot \text{grad } c_A) - kc_A = 0 \quad (1.11)$$

gelöst werden (D_{eff} ist der effektive Diffusionskoeffizient des porösen Systems, c_A die Konzentration der Komponente A im Katalysatorkorn). Für einen Katalysator mit Plattengeometrie ergibt sich unter Einführung der dimensionslosen Größen $\Gamma = c_A/c_A^0$ (c_A^0 ist die Konzentration der Eduktkomponente A außerhalb des Katalysatorkorns) und $\zeta = z/L_D$ (z ist die Ortskoordinate entlang des Konzentrationsgradienten, L_D die Dicke der Katalysatorplatte):

$$\frac{d^2\Gamma}{d\zeta^2} = L_D^2 \frac{k}{D_{\text{eff}}} \Gamma \quad (1.12)$$

Der Term $L_D^2 \frac{k}{D_{\text{eff}}}$ wird als dimensionslose Größe Φ^2 eingeführt, Φ ist der THIELE-Modul:

$$\Phi = L_D \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}} \quad (1.13)$$

Die Lösung von Gleichung (1.12) liefert das Konzentrationsprofil des Edukts entlang der Ortskoordinate ζ :

$$\Gamma = \frac{\cosh(\Phi(1 - \zeta))}{\cosh(\Phi)} \quad (1.14)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also eine Funktion des Ortes, da im Innern der Katalysatorplatte die Konzentrationen der Edukte abnehmen. Für die von außen meßbare, effektive

Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$r_{\text{eff}} = k \int_0^1 c_A(\zeta) d\zeta \quad (1.15)$$

Für den Porennutzungsgrad η läßt sich dann schreiben:

$$\eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (1.16)$$

Durch Messung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit ist es möglich, auf den Porennutzungsgrad η zu schließen. Damit kann der THIELE-Modul Φ bestimmt und schließlich der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} berechnet werden.

1.5.6 Messung von effektiven Diffusionskoeffizienten

Die Messung von effektiven Diffusionskoeffizienten unter stationären Bedingungen erfolgt mit einer sogenannten Diffusionszelle, wie sie von WICKE und KALLENBACH [16] beschrieben wurde. Das zu untersuchende poröse Medium wird dabei in eine gasdichte Vorrichtung geklebt und von zwei Seiten mit unterscheidbaren Gasen angeströmt. Für die Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten werden Gase mit praktisch gleichen Transporteigenschaften benötigt. In guter Näherung sind dies Gemische aus *ortho*- und *para*-Wasserstoff, $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$.



Abb. 1.8: Schematischer Aufbau des WICKE-KALLENBACH-Experiments zur Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten unter stationären Bedingungen.

Voraussetzung für die Messung ist, daß der Druckunterschied auf den gegenüberliegenden Seiten $\Delta p = 0$ beträgt. Daraus folgt für den Fall der Selbstdiffusion die äquimolare Gegenstromdiffusion. Die diffundierende Komponente kann auf der jeweils gegenüberliegenden Seite detektiert werden (s. Abb. 1.8). Im stationären Zustand gilt:

$$\begin{aligned} -j_A &= j_{A'} \\ j_A &= D_{\text{eff}} \cdot \frac{c_A^0 - c_A}{L_D} \end{aligned} \quad (1.17)$$

(j_A und $j_{A'}$ sind die Flüsse der untersuchten Komponenten A und A', c_A^0 die Konzentration der Komponente A im Reservoir, c_A die Konzentration der Komponente A auf der Detektorseite, L_D die Dicke der Katalysatorplatte).

Die Drucksprung- oder „Response“-Methode bietet ein instationäres Meßverfahren [17]. Dazu wird die Stoffmengenaufnahme bzw. -abgabe während der Einstellung eines Gasadsorptionsgleichgewichts untersucht, nachdem die Konzentration des Gases sprunghaft verändert wurde (z. B. durch Änderung des Volumens im Sorptionsraum mit Hilfe eines Stempels). Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten aus dem Konzentrations-Zeit-Profil ist, daß die Adsorption der untersuchten Komponente wesentlich schneller verläuft als seine Diffusion durch den Porenraum.

Der apparative Aufwand dieser Methode ist relativ gering, es wird lediglich eine Vorrichtung zur Änderung des Drucks, bzw. Sorptionsraumvolumens und ein Druckmeßgerät benötigt. [18] Das komplizierte Einkleben des zu untersuchenden porösen Katalysators entfällt. Nachteilig ist die komplizierte Auswertung.

1.5.7 Catalyst Design

Unter dem Begriff *Catalyst Design* werden drei Stufen der Katalysatorentwicklung zusammengefaßt [19]:

1. Entwicklung und Design der katalytisch aktiven Komponente (atomare bzw. molekulare Ebene)
2. Entwicklung und Optimierung des Katalysatorträgers bzw. des porösen Katalysators (Ebene der porösen Katalysarteilchen)
3. Auslegung des Reaktionssystems (Reaktorebene)

Abbildung 1.9 zeigt die angesprochenen Ebenen. Im Rahmen dieser Arbeit wird unter Catalyst Design die zweite Entwicklungsstufe, also die Entwicklung des Katalysatorträgers bzw. des porösen Katalysators und sein Einfluß auf die Reaktivität und Selektivität des Gesamtsystems, verstanden.

Nachdem auf molekularer Ebene der richtige Katalysator für die gegebene Problemstellung gefunden wurde, muß die Auslegung des Reaktionssystems für ihre großtechnische Verwendung beginnen. Das Reaktor-Design limitiert dabei Form und Größe der katalytisch wirksamen Partikel. Innerhalb dieser Grenzen ist es aber trotzdem möglich, die Porentextur so zu beeinflussen, daß die Reaktion unter optimalen Bedingungen durchgeführt werden kann.

In erster Näherung könnte man nun annehmen, daß bimodale Systeme für alle Reaktionssysteme optimale Bedingungen schaffen sollten: Der Diffusionswiderstand der Edukte und

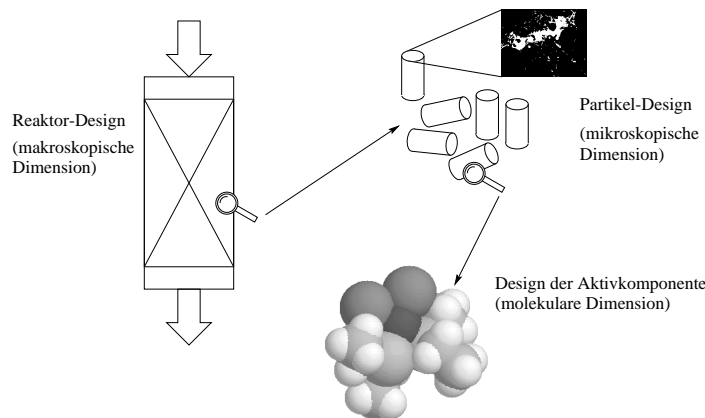


Abb. 1.9: Drei Ebenen des Catalyst Design.

Produkte innerhalb des Makroporensystems ist gering, die Transportwege zu den aktiven Zentren sind kurz und die katalytisch wirksame Oberfläche ist relativ groß.

Als Beispiel für einen Prozeß in einem bimodalen System sei hier die katalytische Produktion von Styrol in einem Alumosilikat-Träger genannt. [6] Dieser poröse Katalysator wurde während des Herstellungsprozesses einmal mit einem „pore-forming additive“ und einmal ohne versehen. Die Porenradienverteilung des resultierenden porösen Katalysators zeigt deutliche Unterschiede, die Zugabe der porenbildenden Substanz führt zu einem bimodalen Porensystem, die Selektivität der Reaktion ist um 1 Prozentpunkt höher (s. Abb. 1.10).

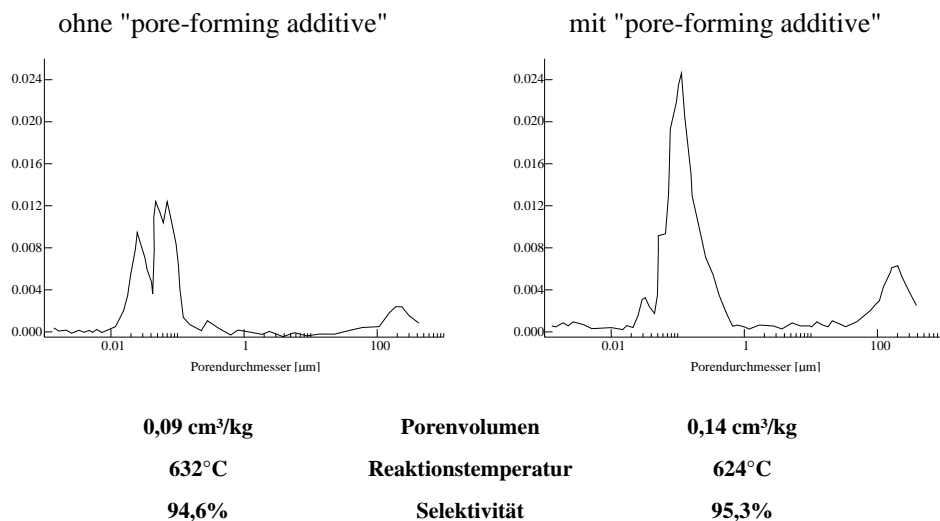


Abb. 1.10: Beispiel für die Erhöhung der Selektivität einer Reaktion durch Verwendung eines bimodalen Porensystems. [6]

Die diffusionsbestimmte Reaktion muß aber nicht zwangsläufig die Selektivität im negativen Sinne beeinflussen, auch der umgekehrte Fall ist bekannt. So wird die langsame Diffusion der Produkte bisweilen genutzt, um eine Reaktion zu lenken. Hier sei als Beispiel die selek-

tive Produktion von *p*-Xylol durch Disproportionierung von Toluol genannt. Die Selektivität beruht dabei auf unterschiedlichen Diffusionsraten der isomeren Xylole in Zeolithen. Das *p*-Xylol diffundiert hier wesentlich schneller als die anderen Isomere. Die treibende Kraft der Reaktion ist deshalb die Störung des thermodynamischen Gleichgewichts durch den schnelleren diffusiven Abtransport des gewünschten *p*-Xylole. [20]

Ein weiteres Problem ist die Katalysator-Desaktivierung durch Porenblockaden (Verkokung) oder Verlust der Aktivkomponente über die Gasphase. Die Lebenszeit des Katalysators kann durch die Morphologie des porösen Trägermaterials beeinflusst werden. Abbildung 1.11 zeigt qualitativ den Einfluß des mittleren Porendurchmessers auf Aktivität und Lebenszeit eines unimodalen porösen Systems, wie es bei der Hydrodesulfurierungs-Reaktion von Rohöl eingesetzt wurde. [19]

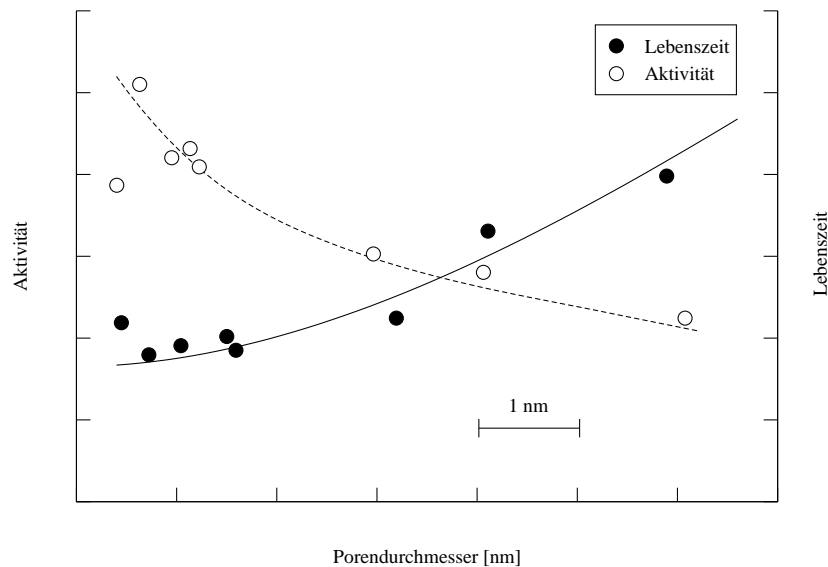


Abb. 1.11: Einfluß des mittleren Porendurchmessers auf Aktivität und Lebenszeit poröser Katalysatoren bei der Hydrodesulfurierung von Rohöl. [19]

Da es nicht möglich ist, die Porentextur mathematisch exakt zu beschreiben, um eine Vorhersage zu treffen, welche Struktur geeignet ist, muß das ideale Trägermaterial durch „Versuch und Irrtum“ bestimmt werden. Wenn während dieses Prozesses klassische Experimente eingesetzt werden, um das Umsatzverhalten zu bestimmen, kommt es zur sehr langen Entwicklungszeiten für optimale poröse Katalysatoren.

Die Computersimulation eröffnet hier völlig neue Wege: Das sogenannte *Computer Aided Catalyst Design* [21] erlaubt es, charakteristische Eigenschaften poröser Trägermaterialien zu bestimmen, ohne aufwendige Meßverfahren an real existierenden Trägern durchführen zu müssen. Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Programme ist es möglich, die Porentextur eines porösen Katalysators in einer dem Computer verständlichen Form zu repräsentieren. Wenn nun die BROWNSche Molekularbewegung eines Teilchenensembles simuliert wird, können Transporterscheinungen untersucht werden. Die Modellierung von

Reaktionen erlaubt schließlich, die Eignung eines Porengefüges auf eine gegebene Problemstellung hin zu untersuchen. Die Variation des Porengefüges ist durch die Art der Speicherung im Computer ohne weiteres möglich, deren Auswirkung auf die Reaktivität des Katalysators sofort bestimmbar.

Die Computersimulation der BROWNSchen Molekularbewegung ist allerdings auch nicht unproblematisch. Simulationen bei hinreichend großen Drücken erfordern hohe Teilchenzahlen, die daraus resultierenden Rechenzeiten betragen auf heute verfügbaren Computern und Großrechenanlagen bis zu mehreren Wochen oder sogar Monaten. In Kapitel 5 werden die grundsätzlichen Probleme diskutiert. Allerdings ist es durchaus möglich, durch Nutzung moderner Parallelrechner, charakteristische Ausschnitte der Struktur eines porösen Katalysators oder geometrisch ähnliche Modellsysteme zu untersuchen und qualitative Aussagen über ihre mögliche Anwendung bezüglich eines gegebenen Problems zu treffen.

1.6 Modellsysteme poröser Katalysatoren

1.6.1 Netzwerkmodell

Zur Beschreibung von porösen Katalysatoren wird z. B. das Netzwerkmodell verwendet. Es geht davon aus, daß das poröse Medium aus einfachen, zylindrischen Kapillaren aufgebaut wird.

Jede Kapillare des Netzwerkmodells erhält einen Radius und eine Länge. Dabei wird die Radienverteilung des Modells an Messungen, z. B. aus der Quecksilberporosimetrie (siehe Abschnitt 1.5.3), angepaßt. Die Vernetzung der Poren wird so vorgenommen, daß sie einem klassisch zugänglichen, mittleren Vernetzungsgrad [22] entspricht. Da die Bestimmung solcher Zahlenwerte jedoch nicht unproblematisch ist, verbleibt häufig ein Freiheitsgrad des Modellsystems, der willkürlich gewählt werden muß.

Für jede der Kapillaren kann eine Stoffbilanzgleichung aufgestellt werden. Durch Kopplung der Bilanzgleichungen der über Knoten vernetzten Kapillaren kann schließlich z. B. der Konzentrationsverlauf im porösen Katalysator beschrieben werden. Die Bilanzgleichungen haben dabei lediglich die Bedingung zu erfüllen, daß sich die Summe aller Flüsse in einem Knoten zu Null ergibt. In solche Rechnungen kann auch die Ablagerung von Reaktionsprodukten im Porenraum berücksichtigt und damit die Desaktivierung eines Katalysators während der Reaktion erfaßt werden. [23]

Problematisch ist hier, daß das Netzwerkmodell immernoch Freiheitsgrade besitzt, die solange variiert werden, bis die mit dem Modell berechneten Ergebnisse mit experimentell bestimmten Werten übereinstimmen. Ob die Variation der Freiheitsgrade jedoch dazu führt, daß das Modell nicht mehr zum realen Porensystem paßt, ist nicht geklärt.

1.6.2 Modellierung durch Kugelhaufwerke

Das poröse System kann als Ansammlung geometrisch einfacher „Hindernisse“, z. B. Kugeln, aufgefaßt werden. [24] Diese Feststoffregionen werden statistisch verteilt, die Abstände zwischen den Feststoffbereichen korrelieren mit der Porenradienverteilung. Der Porenraum ergibt sich somit aus dem restlichen Volumen, das nicht durch Feststoff belegt wurde. Auch dieses Modell muß durch Probieren an reale Verhältnisse angepaßt werden.

1.7 Bildverarbeitung

1.7.1 Probenpräparation und 3D-Rekonstruktion

Zur Charakterisierung poröser Katalysatoren mit Methoden der Bildverarbeitung ist eine spezielle Präparation der Proben erforderlich. Dabei ist das Verfahren der Metallimprägnierung [25] besonders erfolgreich zum Einsatz gekommen. Unter hohem Druck wird ein bei niedriger Temperatur schmelzendes Metall (z. B. WOODSches Metall) in den Porenraum gepreßt. Die plangeschliffene und polierte Oberfläche wird schließlich unter einem Lichtmikroskop betrachtet.

Hier zeigt sich der große Vorteil der Metalleinbettung: Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop erscheinen im Auflicht die metallischen Flächen stark reflektierend (weiß) während das Trägermaterial selbst das Licht absorbiert und daher dunkel (schwarz) erscheint.

Dieser hohe Kontrast sorgt für eine sehr gute Bestimmung der Phasengrenze zwischen Porenraum und Feststoff im Innern des porösen Katalysators. Mit Hilfe einer CCD-Kamera werden die so gewonnen Bilder in ein für den Computer verständliches Format, sogenannte Pixelbilder, gebracht. Einige mathematische Korrekturen gleichen Ungenauigkeiten der Bildreproduktion weitestgehend aus. [26] Abbildung 1.12 zeigt beispielhaft eine auf diese Weise gewonnene Schichtaufnahme eines porösen Katalysatorträgermaterials.

Um zu einer dreidimensionalen Repräsentation des porösen Katalysators im Computer zu gelangen, müssen Serien nacheinander angefertigter Schnitte mikroskopiert und digitalisiert werden. Dieses Verfahren ähnelt der Computertomographie. [27]

Die CCD-Kamera erzeugt dabei von jedem Schnittbild ein digitales Pixelbild, das für jeden Bildpunkt die Information über Feststoff oder Porenraum an der entsprechenden Position im porösen Medium wiedergibt. Dazu müssen die zunächst in Graustufen aufgenommenen Bilder in Schwarz/Weiß-Bilder überführt werden, wobei hier schwarze Bildpunkte für Feststoff und weiße Bildpunkte für Porenraum stehen.

Die Auflösung der bei 1 000-facher Vergrößerung erzeugten Schichtaufnahmen liegt bei ca. 170 nm Kantenlänge pro Pixel, ein digitalisiertes Bild besteht bei der hier verwendeten Kamera aus 720×573 Pixeln. Um größere Bildausschnitte zu erhalten, müßten mehrere Auf-

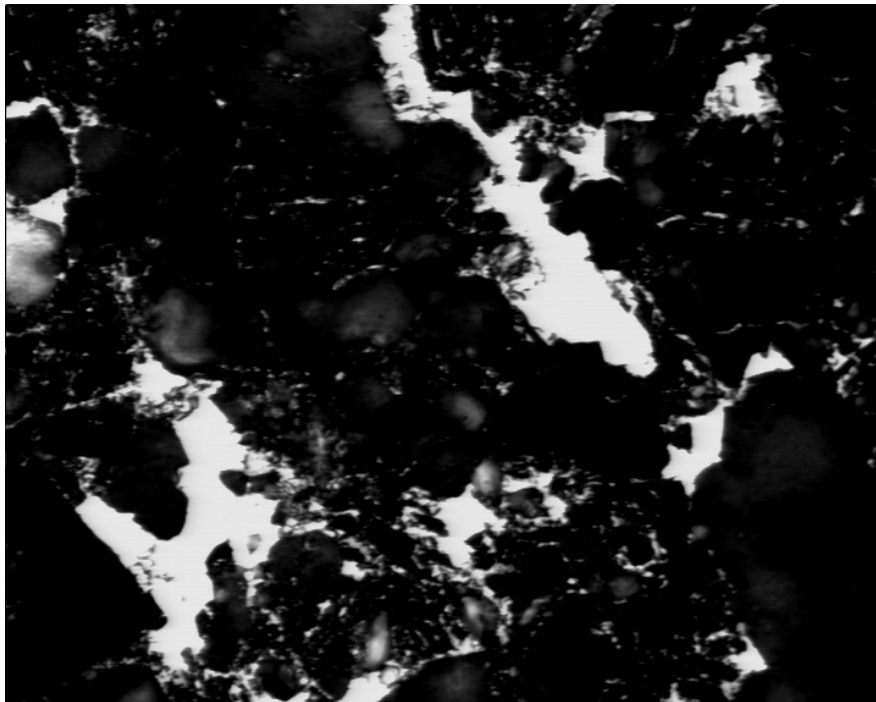


Abb. 1.12: Mikroskopische Schichtaufnahme eines präparierten porösen Materials – **hell** = Porenraum, **dunkel** = Feststoff.

nahmen nebeneinanderliegender Bereiche derselben Schicht angefertigt und aneinandergesetzt werden. Eine andere Möglichkeit ist, bei geringerer Vergrößerung größere Ausschnitte zu gewinnen. Um dieselbe Auflösung zu erzielen, müßte eine CCD-Kamera mit höherer Auflösung (d. h. mehr Pixeln) verwendet werden.

Schließlich erhält man einen Satz nacheinander gefertigter Pixelbilder, die einen Datensatz für die dreidimensionale Rekonstruktion bilden (Abb. 1.13).

1.7.2 3D-Rekonstruktion (Voxelbilder)

Aus dem Datensatz nacheinander gefertigter Schichtaufnahmen wird ein dreidimensional rekonstruiertes System, indem die Pixelbilder übereinander gelegt werden. Jedem Pixel wird nun eine weitere Dimension (im folgenden als z -Richtung bezeichnet) zugeordnet. Der so entstandene Quader wird auch als *Voxel* bezeichnet, er repräsentiert dieselben Eigenschaften wie der Pixel in der ursprünglichen Ebene und hat eine Höhe, die dem Abstand der Schichten voneinander entspricht

Im Zuge dieser „Dreidimensionalisierung“ (siehe Abbildung 1.14) wird jeder Gasraum repräsentierende Pixel einer Schichtaufnahme (sogenannter *Gaspixel*) zu einem Gasraum repräsentierenden Voxel (sogenannter *Gasvoxel*), jeder Feststoff repräsentierende Pixel (*Festpixel*) wird zu einem Feststoff repräsentierenden Voxel (*Festvoxel*). Der in hellgrau gekennzeichnete Voxel im Vordergrund zeigt die Problematik bei der Übernahme der Eigenschaften

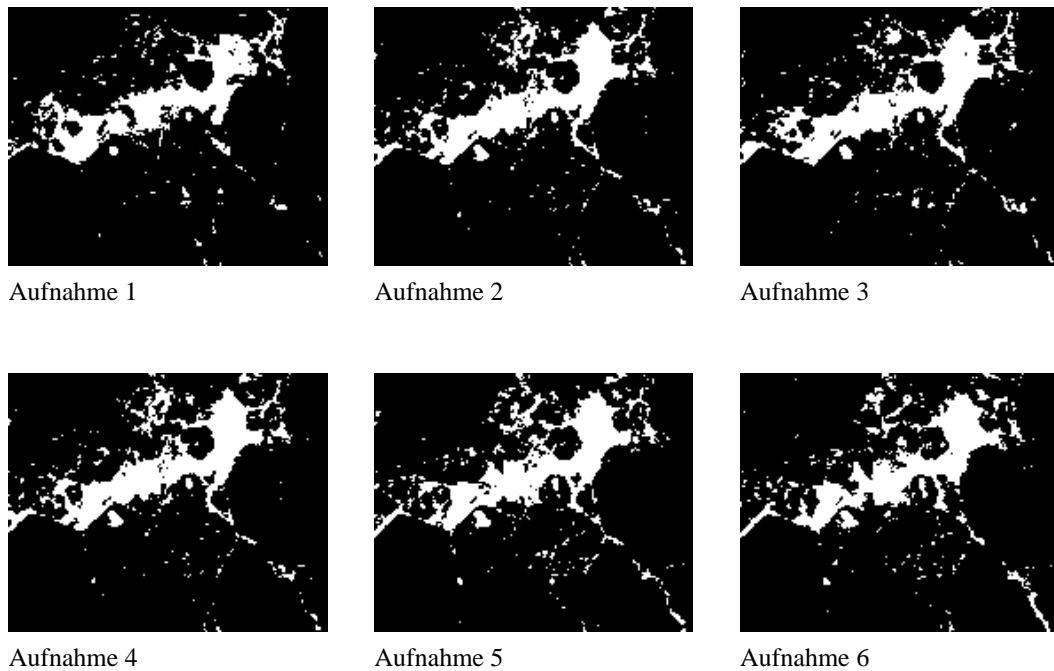


Abb. 1.13: Ausschnitt aus einem Datensatz für die dreidimensionale Rekonstruktion – **weiß** = Porenraum, **schwarz** = Feststoff.

eines Pixels in die dritte Dimension: auf der unteren Ebene befindet sich ein Gaspixel, auf der oberen ein Festpixel. Der zugehörige Voxel wird als Gasvoxel definiert. Genaugenommen handelt es sich um Voxel, die Porenraum repräsentieren. In diesem Modell des durch Voxel gebildeten Porenvolumen werden Gasteilchen erst im Zuge der Simulation eingesetzt. Daher wären auch die Begriffe *Porenpixel* oder *Porenvoxel* denkbar, im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch stets von Gaspixeln und Gasvoxeln gesprochen.

Obwohl der Schichtabstand (z -Richtung) bedingt durch das hier verwandte Rekonstruktionsverfahren größer als der Abstand zwischen zwei Pixeln in der Ebene ist, wird im folgenden angenommen, daß kein Phasenwechsel zwischen den Schichten stattfindet.

Die Menge aller Gas- und Festvoxel wird im folgenden als *VoxelSpace* bezeichnet. Der VoxelSpace repräsentiert somit die dreidimensionale Struktur des rekonstruierten Porensystems.

1.7.3 Andere bildgebende Verfahren

Neben dem hier eingesetzten Rekonstruktionsverfahren sind auch zerstörungsfreie Techniken durch Tomographie denkbar. Typische Computertomographen, wie sie derzeit in der Medizin verwendet werden, können allerdings nur Strukturen von 0,1 mm oder 0,01 mm auflösen. Durch Einbettung, Schleifen und Lichtmikroskopieren sind dagegen Strukturen kleiner als 0,001 mm abbildbar.

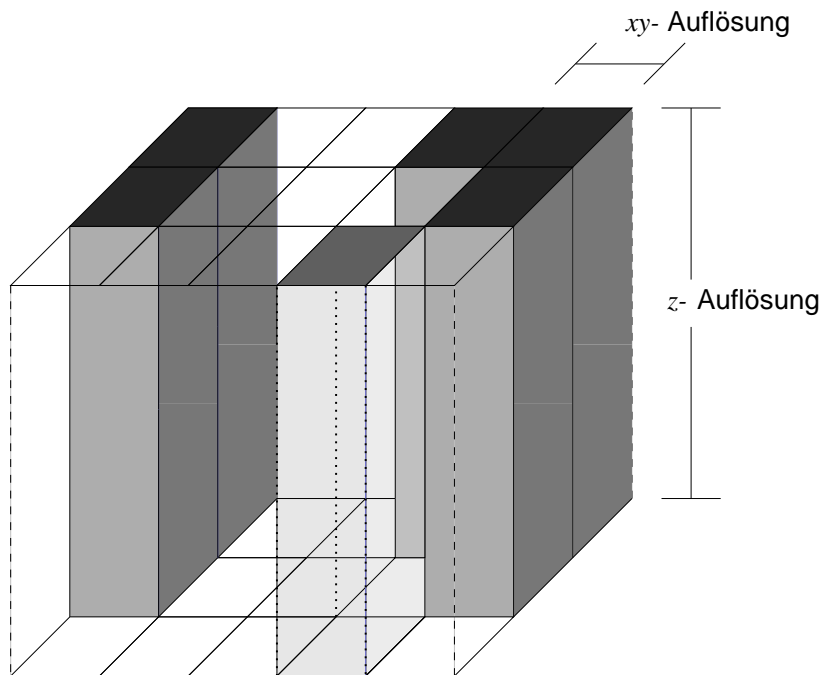


Abb. 1.14: Vorgang der Dreidimensionalisierung bei der 3D-Rekonstruktion.

Neue Techniken, die sogenannte Mikro- bzw. Nanotomographie unter Verwendung von harter Röntgen- oder Synchrotronstrahlung [28], erlauben unter Umständen, den etwas langwierigen Prozeß der in Abschnitt 1.7.1 beschriebenen Rekonstruktion zu ersetzen. Um Strukturen im Bereich weniger Nanometer auflösen zu können, sind allerdings Röntgenoptiken oder Strahlungsdetektoren der gleichen Größenordnung erforderlich, die zur Zeit noch sehr aufwendig oder noch nicht verfügbar sind (s. a. Abschnitt 7.2).

1.7.4 Ableitung charakteristischer Eigenschaften aus VoxelSpace-Modellen

Aus den so gewonnenen Abbildern des porösen Systems können seine Eigenschaften durch einfache Algorithmen bestimmt werden. Die Porosität ε erhält man beispielsweise durch einfaches Abzählen der Gasvoxel und Bildung des Quotienten:

$$\varepsilon_{\text{Voxelbild}} = \frac{\text{Anzahl der Gasvoxel}}{\text{Gesamtzahl aller Voxel}} \quad (1.18)$$

Diese Voxelbild-Porosität entspricht immer der erreichbaren Porosität, da aufgrund der Probenpräparation nur solche Poren abgebildet werden, die auch erreichbar sind, da sie sonst bei der Imprägnierung kein Metall aufgenommen hätten.

Für einzelne Schichten des Systems wurden bereits Programme entwickelt [15, 29], die eine Porenradien- resp. Hohlraumweitenverteilung sowie den Vernetzungsgrad oder Labyrinthfaktor bestimmen.

Mit dem Vernetzungsgrad ist im Zuge der elektronischen Bildverarbeitung bereits eine Größe zugänglich, die mit klassischen Meßexperimenten nur eingeschränkt ermittelt werden kann. [22] Aus zweidimensionalen Schichtaufnahmen ist der Vernetzungsgrad z. B. mit dem *convex area*-Algorithmus [30] oder dem *Skeletonize*-Algorithmus [26, 31] bestimmbar (s. a. Abschnitt 1.7.5, Abb. 1.15).

1.7.5 Kapillarmodelle aus rekonstruierten Systemen

Ein viel kritisiertes Nachteil der in Abschnitt 1.6 vorgestellten Modellsysteme ist der Anpassungsschritt an reale Verhältnisse durch Probieren. Mit Hilfe der Bildverarbeitung (s. Abschnitt 1.7.4) sind neben den durch klassische Verfahren zugänglichen Größen auch Vernetzung und genaue Abfolgen der Porenweiten bekannt.

Mit diesen zusätzlichen Informationen ist es – zumindest theoretisch – möglich, Kapillarmodelle zu generieren, die von vorn herein realitätsnäher sein sollten, als durch Probieren erzeugte Systeme mit willkürlich angeordneten Kapillaren.

Bei der Erzeugung solcher Kapillarmodelle hat sich, wenigstens für zweidimensionale Bilder, der bereits erwähnte *Skeletonize*-Algorithmus [15, 26, 31] bewährt. Ein Beispiel für das Ergebnis des Algorithmus zeigt Abbildung 1.15.

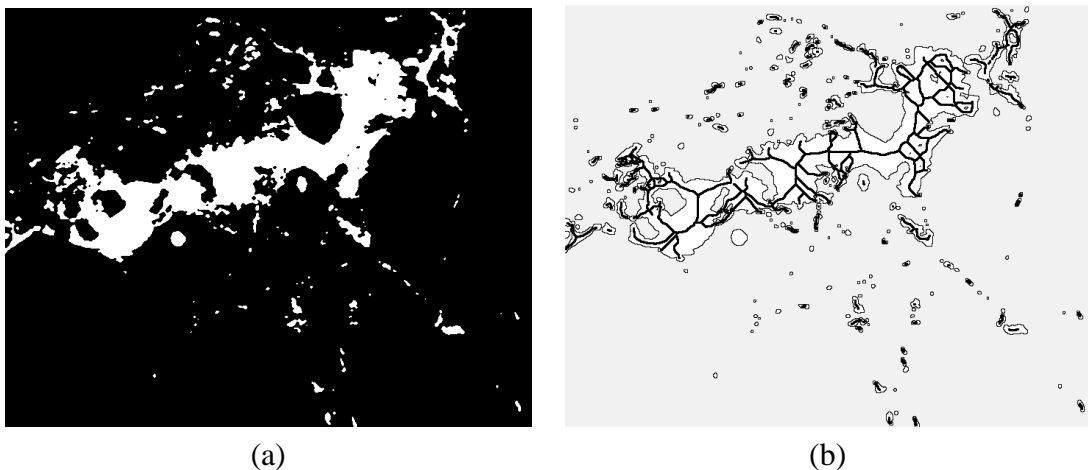


Abb. 1.15: Beispiel für eine skelettierte Pore – (a) die Original-Schichtaufnahme, (b) das durch den Algorithmus bestimmte Skelett (das ursprüngliche Bild wurde hellgrau hinterlegt, die Grenze zwischen Feststoff und Porenraum dunkelgrau markiert).

Durch weitere Untersuchungen kann jeder Pixel des Skeletts mit einer Distanz zum nächstgelegenen Feststoffpixel „beschriftet“ werden. Der Mittelwert der Distanzen zwischen zwei Knoten des Skeletts stellt dann eine mit dem mittleren Porenradius dieser Einzelpore vergleichbare Größe dar.

Dieser Algorithmus kann nun prinzipiell auch auf dreidimensional rekonstruierte Abbilder des Porensystems angewendet werden, allerdings sind noch nicht alle Probleme dieser Vorgehensweise zufriedenstellend gelöst. [32, 33, 34, 35, 36, 37]

Wie man in Abb. 1.15 (b) erkennen kann, erzeugt schon der Algorithmus für zweidimensionale Bilder zahlreiche Knoten, die als Anfangs- und Endpunkte gedachter Kapillaren scheinbar keinen Sinn ergeben. Die Unterscheidung zwischen „realistischen“ Poren und Artefakten ist äußerst schwierig.

Der Aufwand, ein Kapillarmodell aus rekonstruierten Porensystemen zu erzeugen, ist daher sehr hoch. Das resultierende Modell stellt zudem eine starke Vereinfachung der realen Verhältnisse dar, so daß die Frage berechtigt ist, ob der Aufwand dem gewonnenen Nutzen Rechnung trägt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Vorgänge in Modellen und rekonstruierten Systemen poröser Medien ohne Zuhilfenahme von Kapillarmodellen zu beschreiben sind.

1.7.6 VoxelSpace-Modell

Das hier vorgestellte VoxelSpace-Modell macht keine weiteren Vereinfachungen. Die im Rekonstruktionsverfahren erhaltenen Informationen über das poröse Medium werden unverändert übernommen: Das im Computer verfügbare Abbild repräsentiert also das reale System in den Grenzen der Bildwiedergabegenauigkeit.

Nun könnte man für jeden Voxel eine Bilanzgleichung aufstellen, so wie es zunächst in Kapillarmodellen geschah. Allerdings haben die quaderförmigen Voxel sechs Stoffaustauschflächen und nicht wie Kapillaren nur zwei. Weiterhin ist die Zahl der im Rekonstruktionsprozeß anfallenden Voxel sehr groß, so daß eine Kopplung der zugehörigen Bilanzgleichungen auch mit moderner Computerhardware sehr aufwendig ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird stattdessen die molekulare Dynamik eines Teilchenensembles simuliert. Das Simulationsprogramm kennt zu jeder Zeit den Aufenthaltsort jedes Teilchens. Daher ist es ohne weiteres möglich, Diffusionskoeffizienten und Reaktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen.

1.8 Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung

Während sich *random walk*-Simulationen auf die Betrachtung eines einzelnen Teilchens auf seinem Weg durch das poröse System beschränken [38, 39], erlaubt die Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung eines Teilchenensembles die Untersuchung von Mehrteilchensystemen. Diese Vorgehensweise vermag einen stationären Zustand zu simulieren

und ermöglicht somit die Messung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} mit einer stationären Methode, vergleichbar mit dem klassischen WICKE-KALLENBACH-Experiment.

Während die in der Literatur beschriebenen Algorithmen [40, 41] in der Lage sind, ein Ensemble harter Molekülkugeln in ihrer Dynamik zu beschreiben, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Algorithmus dahingehend erweitert, daß auch die Wechselwirkung mit den Wänden eines Porensystems simuliert werden kann. Da jedes Teilchen individuell angesprochen werden kann, ist es möglich, an jeden Stoßprozeß ein Ereignis zu koppeln. Gas-Wand-Stöße können also problemlos mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit versehen werden. Dazu muß im Simulationsprogramm lediglich die Teilchensorte nach dem Stoß geändert werden. Weiterhin ist es möglich, jeder Teilchensorte verschiedene Transporteigenschaften (Masse, Stoßradius) zuzuordnen und diese im weiteren Simulationsverlauf entsprechend zu berücksichtigen.

Der Simulationsalgorithmus selbst ist von der Geometrie der Wände unabhängig und kann sowohl in Kapillarmodellen, wie auch im VoxelSpace-Modell rekonstruierter poröser Systeme zum Einsatz kommen. Falls es künftig gelingt, die Phasengrenze eines rekonstruierten porösen Trägermaterials durch beliebig im Raum orientierte Dreiecksflächen oder sogar Spline-Oberflächen zu beschreiben, kann der Algorithmus mit geringen Änderungen weiter verwendet werden. Es ist lediglich die Methode zum Aufspüren des nächsten Gas-Wand-Stoßereignisses entsprechend zu modifizieren.

Neben diesen Vorteilen des Verfahrens gibt es auch Nachteile. So sind die Anforderungen an die für die Simulation nötige Computerhardware extrem. Sowohl der Speicherbedarf als auch die Rechenzeit hängen stark von der Anzahl der simulierten Gasteilchen ab. Diese Einschränkung hat zur Folge, daß zur Zeit nur kleine Teilchenzahlen (d. h. niedrige Drücke) simuliert werden können. Die in naher Zukunft zur Verfügung stehende Computerhardware wird jedoch genügend Kapazität besitzen, um Systeme mit höheren Drücken simulieren zu können (siehe auch Abschnitt 7.3). Durch die Wahl repräsentativer Ausschnitte eines rekonstruierten Systems können aber Aussagen über die Eignung eines porösen Katalysators bezüglich einer gegebenen Problemstellung getroffen werden.

2 Darstellung poröser Medien im Computer

2.1 VoxelSpace-Modell

2.1.1 Generierung

Die in dieser Arbeit eingesetzte Beschreibung poröser Medien basiert auf dem in Abschnitt 1.7.2 erwähnten VoxelSpace-Modell. Es entsteht durch Übereinanderlegen der schichtweise gewonnenen Einzelaufnahmen (siehe Abb. 2.1).

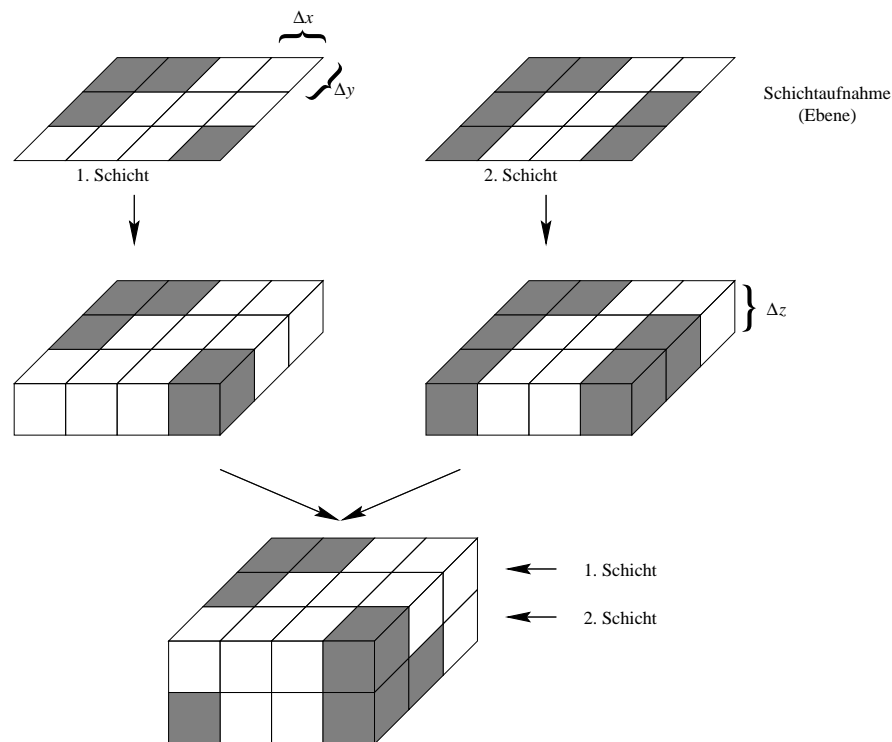


Abb. 2.1: Rekonstruktion des VoxelSpace-Modells.

Die hier quaderförmigen Voxel werden im Computer zunächst in einem dreidimensionalen Feld gespeichert. Jedes dieser Feldelemente enthält den Zahlenwert 1 für einen Gasraum (Porenraum) repräsentierenden Voxel (Gasvoxel), der Zahlenwert 0 steht für einen Feststoff repräsentierenden Voxel (Festvoxel).

Für die Simulation der molekularen Dynamik ist jedoch allein der Porenraum von Bedeutung, daher ist ein Modell, das die Lage der Phasengrenzflächen beschreibt, nötig.

2.1.2 Beschreibung der Phasengrenzflächen

Jeder Gasvoxel hat über Flächen, Kanten und Ecken benachbarte Voxel. Insgesamt gibt es 26 Nachbarn (im folgenden auch als N_{26} -Nachbarn bezeichnet), nämlich 6 Flächen-

Nachbarn, 12 Kanten-Nachbarn und 8 Ecken-Nachbarn. Jeder Gasvoxel erhält einen Ortsvektor, der zur Ecke vorn-unten-links zeigt. Alle Phasengrenzflächen dieses Voxels werden relativ zu diesem Punkt durch eine Nummer eindeutig beschrieben. Abbildung 2.2 zeigt die Zuordnung der Flächen-, Kanten- und Eckennummern für einen Voxel: Ausgehend vom Eckpunkt mit der Nummer 1 ist die Kante mit der Nummer 8 diejenige, die, in positiver x - und positiver z -Richtung entlang der y -Achse verläuft. Die Fläche mit der Nummer 3 ist diejenige, die parallel zur (xz) -Ebene verläuft und in negativer y -Richtung liegt.

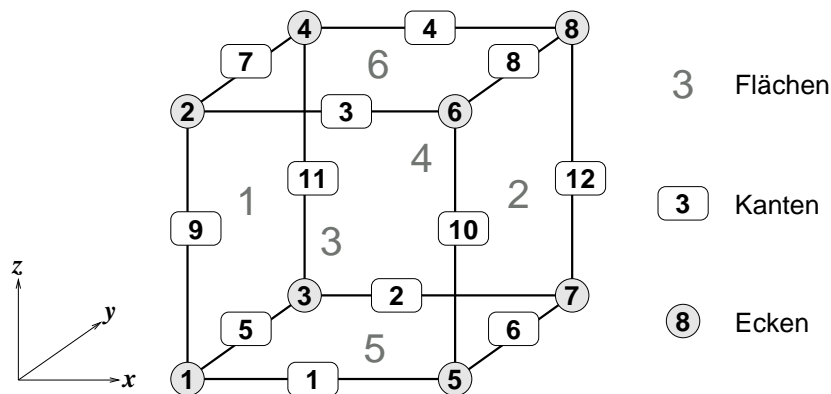


Abb. 2.2: Zuordnung von Flächen-, Kanten- und Ecken-Nummern.

Durch Abfrage der N_{26} -Nachbarschaft jedes Gasvoxels kann die Lage der Phasengrenzen vor Beginn der eigentlichen Simulation festgestellt und für jeden Voxel abgespeichert werden. Dadurch wird der hierfür benötigte Rechenaufwand während der Laufzeit des Simulationsprogramms eingespart.

Wird ein Gasteilchen als kugelförmig aufgefaßt, kann es nicht nur mit Flächen, sondern auch mit konvexen Kanten oder Ecken zusammenstoßen (s. Abb. 2.3 (a)). Die Gas-Wand-Stöße werden im folgenden als Flächen-, Kanten- oder Eckenstöße bezeichnet.

Zu einem Kanten-, bzw. Eckenstoß kommt es dann, wenn die Flugbahn (Trajektorie) des Gasteilchens einen um den Festvoxel umschriebenen Bereich (in Abb. 2.3 gestrichelt dargestellt) schneidet. Im Fall eines Kantenstoßes hat dieser Bereich die Form eines entlang seiner Achse geviertelten Zylinders mit dem Radius r_i , der gerade dem Teilchenradius entspricht. Im Fall eines Eckenstoßes handelt es sich um eine Achtel-Kugel mit dem gleichen Radius.

Konkave Kanten und Ecken kommen für Gas-Wand-Stöße nicht in Frage, da in jedem Fall ein Flächenelement „näher“ liegt, also grundsätzlich ein Gas-Wand-Flächenstoß vorgelagert ist (s. Abb. 2.3 (b)).

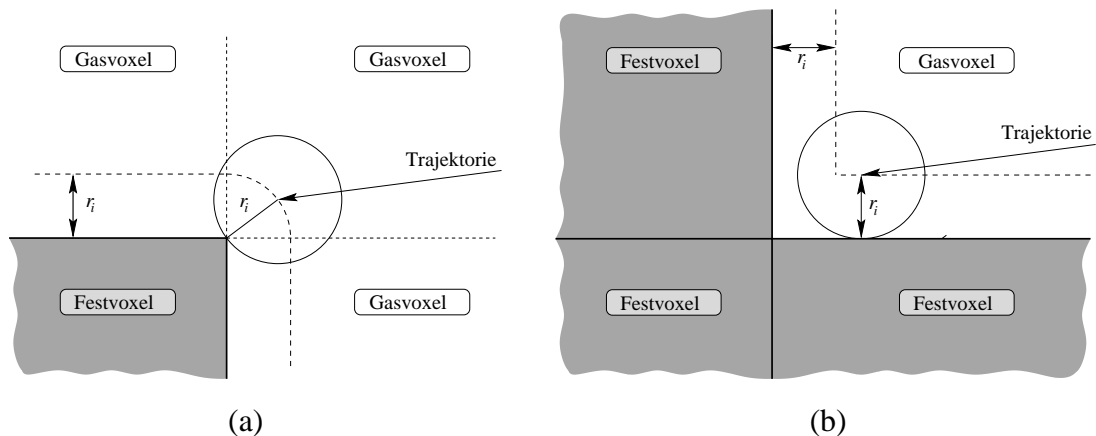


Abb. 2.3: Gas-Wand-Stöße mit Kanten und Ecken, hier als zweidimensionale Darstellung – (a) konvexe Kante oder Ecke: Stoß ist möglich, (b) konkave Kante oder Ecke: Gas-Wand-Stoß mit einer Fläche ist vorgelagert.

2.1.3 Datenstrukturen

Jede nicht negative ganze Zahl I kann im Binärsystem dargestellt werden als

$$I = \sum_{k=0}^{s-1} b_k \cdot 2^k \quad (2.1)$$

mit s = Zahl der Bits, die zur Repräsentation nötig sind und b_k dem Wert des Bits (0 oder 1) an der k -ten Stelle. Das niederwertigste Bit steht dabei definitionsgemäß an der Stelle 0. Diese Form der Darstellung eignet sich zur Speicherung der Nachbarschaftsverhältnisse. Die 26 voneinander unabhängigen Nachbarschafts-Voxel können in 26 Bits gespeichert werden. Ist das betroffene Bit 0, so bedeutet dies, daß der Voxel, der über diese Fläche, Kante oder Ecke mit dem eigenen Voxel benachbart ist, ein Gasvoxel ist. Ein Bit 1 definiert das Vorhandensein eines Festvoxels in dieser Nachbarschaft.

Datenstrukturen heute üblicher Computer werden in der Regel in Vielfachen von 8 Bit (1 Byte) gespeichert, in diesem Fall kommt also eine Struktur mit 32 Bit Länge (4 Byte) in Frage. Auf den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Computersystemen (siehe Anhang A, Seite 151) kann diese Struktur durch eine sogenannte INTEGER-Zahl ausgedrückt werden, deren Bit-Nummern plattformunabhängig adressiert werden können. Welche Abfolge von Bits welche Zahl repräsentiert ist dagegen plattformabhängig und muß, wenn nötig, zur Laufzeit ermittelt werden.

Abbildung 2.4 zeigt die Zuordnung des Nachbarschaftsverhältnisses zu den Bits einer 32-Bit-INTEGER-Zahl. Die Bits 0-7 repräsentieren demnach 8 Eckennachbarn, die Bits 8-19 die 12 Kantennachbarn und die Bits 24-29 die 6 Flächennachbarn. Definitionsgemäß werden zwei weitere Bits genutzt: Bit 30 ist immer 1, wenn es irgendeinen Festvoxel in

der N_{26} -Nachbarschaft gibt. Solche Voxel werden im folgenden als *Wandvoxel* bezeichnet. Bit 31 ist 1, wenn es sich um einen Festvoxel handelt. Gasvoxel, die keinen Festvoxel in ihrer N_{26} -Nachbarschaft aufweisen, haben alle Bits auf 0 gesetzt. Die Bits 20-23 bleiben ungenutzt.

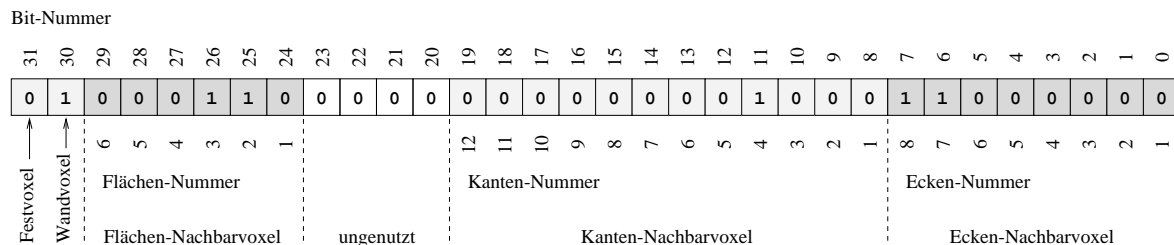


Abb. 2.4: Bitweise Darstellung der Nachbarschaftsverhältnisse eines Gasraum repräsentierenden Voxels.

Die in Abbildung 2.4 gezeigte Bitfolge steht für einen Gasvoxel mit zwei über den Ecken 7 und 8 benachbarten Festvoxeln, einem über die Kante Nr. 4 benachbarten Festvoxel und schließlich zwei über Flächen benachbarten Festvoxeln der Flächen 2 und 3.

Durch diese Form der Datenspeicherung werden für jeden rekonstruierten Voxel eines porösen Mediums 4 Byte benötigt. Der größte, im Rahmen dieser Arbeit rekonstruierte Datensatz umfaßt eine Auflösung von $720 \times 573 \times 40$ Voxeln, das entspricht etwa 66 Millionen Bytes.

2.1.4 Standardfunktionen zur Bitmanipulation

Um die Abfrage eines Gasteilchens auf mögliche Gas-Wand-Stöße zu vereinfachen, wird der Geschwindigkeitsvektor in 8 Orientierungen klassiert. Zu jeder dieser Orientierungen kann ein *Filter* definiert werden, der nur solche Flächen, Kanten oder Ecken als mögliche Wände eines Gas-Wand-Stoßes (im folgenden auch als *Gas-Wand-Stoßpartner* bezeichnet) durchläßt, die für die gegebene Orientierung in Frage kommen. So genügt es beispielsweise, für ein Teilchen, das in Richtung der Ecke Nr. 7 fliegt, die Flächen 2, 4 und 5, die Kanten 2, 6 und 12 und einen Eckenstoß mit Ecke Nr. 7 abzufragen. Unter diesen Voraussetzungen kann das Gasteilchen unmöglich mit Fläche Nr. 1 zusammenstoßen, sie liegt in jedem Fall „hinter“ der Flugrichtung des untersuchten Teilchens (siehe Abbildung 2.2).

Diese Filter können wiederum durch Bits repräsentiert werden. Jeder Gas-Wand-Stoßpartner, der für die Abfrage „durchgelassen“ werden soll, wird an der korrespondierenden Bit-Nummer mit einem Bit 1 gekennzeichnet. Solche Flächen, Kanten oder Ecken, die nicht abgefragt werden müssen, erhalten an der korrespondierenden Stelle das Bit 0. Durch diese Vorgehensweise ist es möglich, Fortran 90-Standardfunktionen zur Bitmanipulation auf die vorliegende Voxelnachbarschaft und den zur Orientierung des Geschwindigkeitsvektors passenden Filter anzuwenden.

Eine bitweise UND-Verknüpfung zwischen dem Filter und der Voxelnachbarschaft ergibt im Ergebnis ihrer Operation an solchen Bits einen Wert 1, die sowohl in der Voxelnachbarschaft des betrachteten Voxels als auch im zur Orientierung des Geschwindigkeitsvektors des Teilchens gehörigen Filter einen Wert 1 aufweisen. So werden nur solche Bits „durchgelassen“, deren korrespondierende Wände (Flächen, Kanten oder Ecken) auf einen möglichen Gas-Wand-Stoß untersucht werden müssen (s. Abb. 2.5).

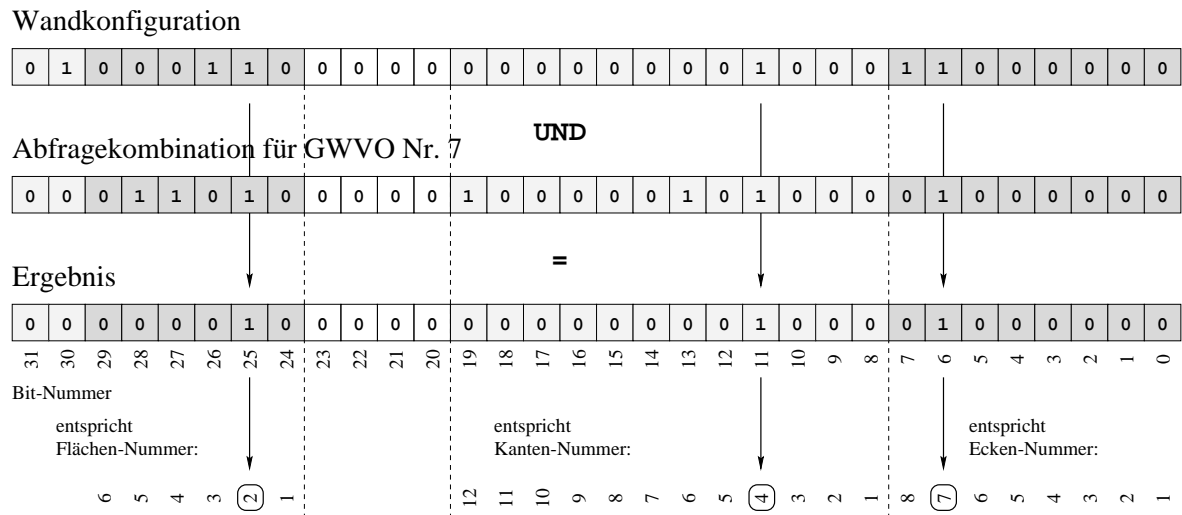


Abb. 2.5: Bitweise UND-Verknüpfung der Abfragekombination für die Orientierung „Nr. 7“ des Geschwindigkeitsvektors (GWVO) am Beispiel der Wandvoxel-Nachbarschaftsverhältnisse aus Abb. 2.4.

Tabelle 2.1 zeigt 8 verschiedene Orientierungen des Geschwindigkeitsvektors, die sich aus den Vorzeichen der Vektorkomponenten v_x , v_y bzw. v_z ergeben. Die Orientierungen können durch 3 Bits repräsentiert werden, Bit 0 steht dabei für das Vorzeichen der z -Komponente, Bit 1 für das Vorzeichen der y -Komponente und Bit 2 für das Vorzeichen der x -Komponente. Für negative Vorzeichen wird das zugehörige Bit auf 0 gesetzt, für positive Vorzeichen auf 1. Die entsprechenden Bitmuster können ebenfalls der Tabelle 2.1 entnommen werden. Jedes dieser Bitmuster repräsentiert wiederum eine positive, ganze Zahl. Die Filter für jede der 8 Orientierungen des Geschwindigkeitsvektors können daher in einer gewöhnlichen Feldvariablen abgespeichert und über das Bitmuster referenziert werden. Zu jeder Orientierung gehören die angegebenen Flächen-, Kanten- und Ecken-Nummern. Die zugehörigen Festvoxel in dieser Nachbarschaft kommen jeweils als einzige Stoßpartner in Frage.

Kombiniert man also die Wandkonfiguration aus Abb. 2.4 mit der Abfragekombination für die Orientierung „Nr. 7“ des Geschwindigkeitsvektors durch eine bitweise UND-Verknüpfung, verbleiben die in Abbildung 2.5 gezeigten Bits, die für die Fläche Nr. 2, die Kante Nr. 4 und die Ecke Nr. 7 stehen.

| Orientierung | v_x | v_y | v_z | Bitmuster | Flächen | Kanten | Ecke |
|--------------|-------|-------|-------|-----------|---------|----------|------|
| 1 | - | - | - | 000 | 1, 3, 5 | 1, 5, 9 | 1 |
| 2 | - | - | + | 001 | 1, 3, 6 | 3, 7, 9 | 2 |
| 3 | - | + | - | 010 | 1, 4, 5 | 2, 5, 11 | 3 |
| 4 | - | + | + | 011 | 1, 4, 6 | 4, 7, 11 | 4 |
| 5 | + | - | - | 100 | 2, 3, 5 | 1, 6, 10 | 5 |
| 6 | + | - | + | 101 | 2, 3, 6 | 3, 8, 10 | 6 |
| 7 | + | + | - | 110 | 2, 4, 5 | 2, 6, 12 | 7 |
| 8 | + | + | + | 111 | 2, 4, 6 | 4, 8, 12 | 8 |

Tabelle 2.1: Orientierungen des Geschwindigkeitsvektors (- bedeutet negatives Vorzeichen, + positives Vorzeichen der betroffenen Vektorkomponente).

2.1.5 Punktförmige Gasteilchen

Werden die Gasteilchen als punktförmig betrachtet, so ist die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes mit einer Kante oder Ecke praktisch Null. Solange die Größe eines simulierten Gasteilchens wesentlich kleiner als die Größe eines Voxels ist, kann der durch diese Vereinfachung entstandene Fehler vernachlässigt werden. Im folgenden wird daher auf die Untersuchung möglicher Gas-Wand-Stöße mit konvexen Kanten oder Ecken verzichtet.

Bezüglich der Gas-Gas-Stöße muß das Teilchen natürlich weiterhin als Kugel aufgefaßt werden, da ansonsten die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes unter den Gasteilchen gleich Null ist.

2.2 Visualisierung rekonstruierter Systeme

Neben der Rekonstruktion der porösen Systeme ist auch die Visualisierung des Ergebnisses von Interesse. Auf diese Weise ist es möglich, Vorgänge im Innern des Systems zu verfolgen. Während der Programmentwicklung war die Visualisierung hilfreich, um die Funktionsweise der Simulationsalgorithmen besser nachvollziehen zu können.

Darüber hinaus ist es möglich, die Struktur der porösen Medien auch visuell zu untersuchen und zu dokumentieren.

2.2.1 Visualisierung mit VRML

Zur Visualisierung der Struktur eines rekonstruierten Mediums werden alle Phasengrenzflächen als rechteckige oder quadratische Flächenelemente in einer geeigneten Sprache formuliert (hier wurde VRML¹ verwendet, s. a. [42]) und mit einem sogenannten Browser dargestellt. Der Darstellungsvorgang wird auch *rendering* genannt. Der Browser erlaubt das

¹VRML = *virtual reality modelling language*

interaktive Drehen des VoxelSpace-Modells um alle drei Raumachsen sowie das Zoomen und Bewegen des rekonstruierten Systems.

Abbildung 2.6 zeigt die innere Oberfläche eines rekonstruierten porösen Katalysators in einem kleinen Ausschnitt. Der Beobachter befindet sich im Innern einer Pore und blickt auf eine taschenförmige Verengung. Man erkennt deutlich die orthogonale Anordnung der Phasengrenzflächen im VoxelSpace-Modell.

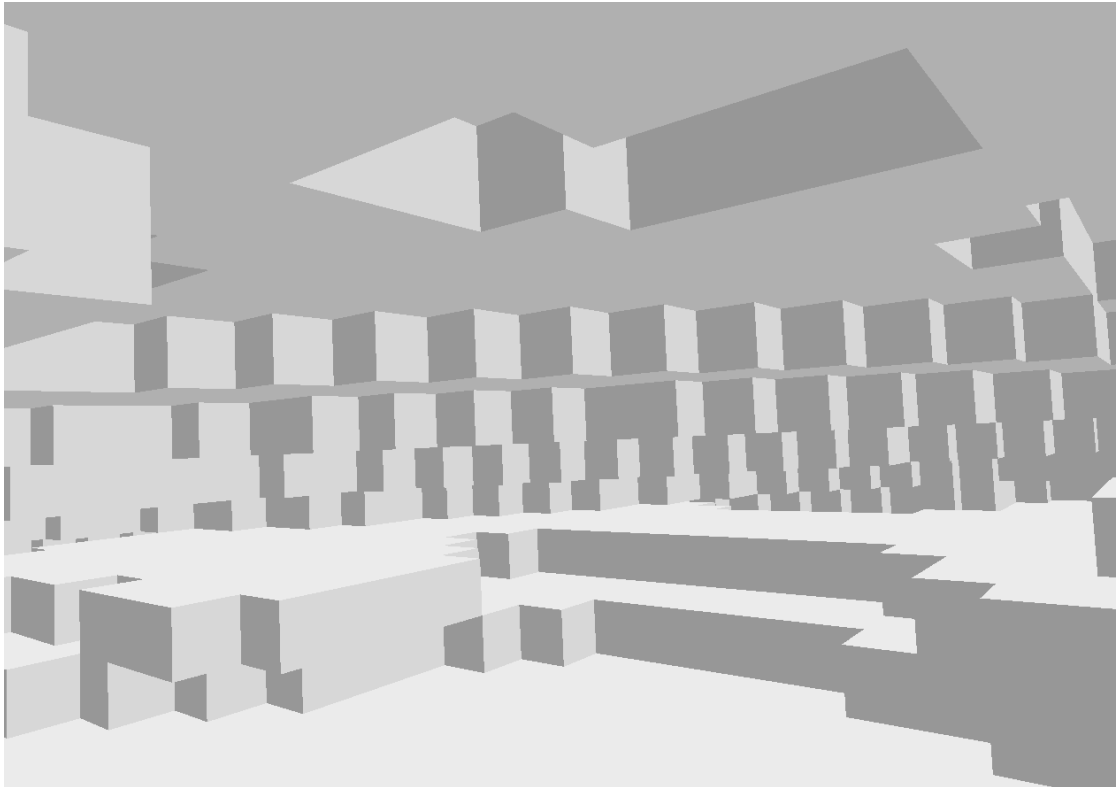


Abb. 2.6: Innere Oberfläche eines rekonstruierten Systems, Visualisierung mit VRML.

2.2.2 Visualisierung von simulierten Teilchen

Neben der Darstellung eines simulierten Teilchenensembles in Form eines sogenannten Schnappschusses (*snapshot*), können auch die Geschwindigkeitsvektoren eines jeden Teilchens visualisiert oder Filme erstellt werden. Abbildung 2.7 zeigt eine mit dem VoxelSpace modellierte Kapillare mit quadratischer Grundfläche. Im Innern befinden sich simulierte 2,2-Dimethylpropan-Moleküle mit ihren aktuellen Geschwindigkeitsvektoren, die als Linien visualisiert wurden. Dargestellt sind zwei voneinander unterscheidbare Teilchensorten, hier in schwarz und weiß gekennzeichnet.

Man erkennt deutlich das lineare Konzentrationsprofil: im linken Teil der Kapillare sind schwarze Teilchen vorherrschend, im rechten Teil weiße.

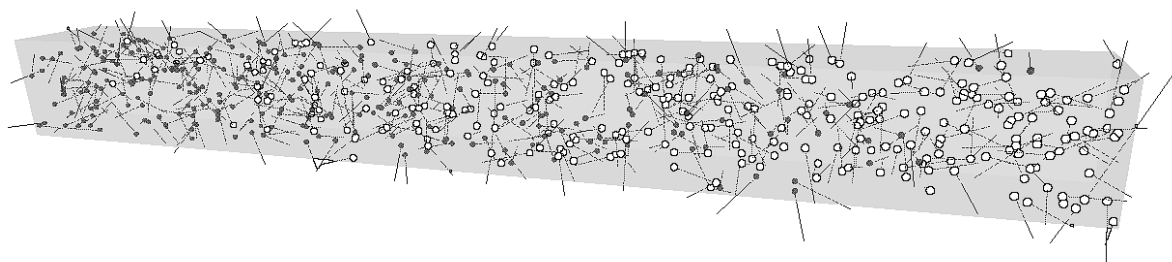


Abb. 2.7: VoxelSpace-Kapillarmodell mit Gasteilchen und zugehörigen Geschwindigkeitsvektoren.

2.3 Durchlässigkeit des Porenraums

Damit ein stationärer Teilchenfluß durch ein rekonstruiertes poröses Medium simuliert werden kann, muß das System „durchlässig“ sein. In der Regel sind die VoxelSpace-Modelle nur kleine Ausschnitte aus der Struktur poröser Katalysatoren. Definiert man die Ränder des Modellsystems auch als Ränder der porösen Probe in einer simulierten WICKE-KALLENBACH-Apparatur, so muß dafür gesorgt werden, daß ein fiktives Gasteilchen von der willkürlich gewählten Start- zur Zielfläche diffundieren kann. Dazu muß ein möglichst großer, zusammenhängender Gasvoxel-Bereich aufgespürt werden.

Wie in Abschnitt 1.7.4 erwähnt, sind in den rekonstruierten Systemen prinzipiell nur solche Poren mit Metall gefüllt, die auch von außen erreichbar sind. Trotzdem kann es vorkommen, daß sich von außen scheinbar abgeschlossene Blasen im Innern des rekonstruierten Systems befinden. Sie erscheinen jedoch nur deswegen „abgeschlossen“, weil ihre Zugangskanäle für das Abbildungsvermögen des Lichtmikroskops zu klein sind (s. Abb. 2.8) oder aus einer Ebene ober- oder unterhalb der Schnittebene kommen.

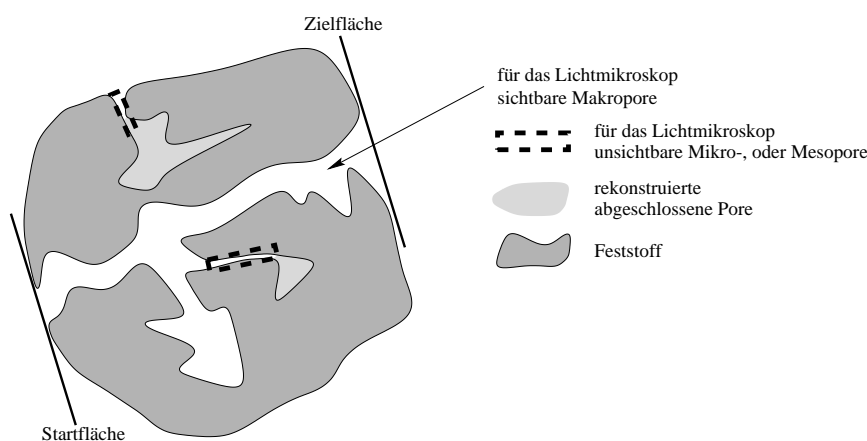


Abb. 2.8: Scheinbar abgeschlossene Poren in rekonstruierten porösen Katalysatoren.

Wenn nun in solchen rekonstruierten Systemen die BROWNSche Molekularbewegung simuliert werden soll, ist es unnötig, in diesen abgeschlossenen Poren Teilchen zu erzeugen, die aufgrund fehlender (makroporöser) Transportkanäle nicht am Diffusionsprozeß zwischen Start- und Zielfläche teilnehmen können. Natürlich wäre es möglich, die Lage von mikro-

oder mesoporösen Transportkanälen anzunehmen und so eine Mikro-, bzw. Mesoporendiffusion zu simulieren. Man kann aber andererseits auch davon ausgehen, daß diese scheinbar abgeschlossenen Poren keine große Rolle spielen, da sich schnell ein Konzentrationsausgleich mit der Makropore vor der mikroporösen Öffnung einstellen und die abgeschlossene Pore somit kaum zum Transportwiderstand beitragen wird.

Es wird daher der größte perkolierende Gasvoxel-Cluster, d. h. der größte Bereich über Flächen benachbarter Gasvoxel, der von der Start- zur Zielfläche reichen muß, gesucht. Algorithmen dazu findet man bei LOHMANN [27] sowie AHARONY und STAUFFER [43]. Dabei werden die von außen über Makroporen nicht erreichbaren Regionen als Festvoxel angenommen. Die erreichbare Porosität des rekonstruierten Systems beschränkt sich daher auf das durch Makroporen zugängliche Porenvolumen. Sie unterscheidet sich von der über klassische Meßverfahren (s. Abschnitt 1.5.1) bestimmbareren erreichbaren Porosität.

3 Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung

3.1 Simulationsmethoden

Die Computersimulation der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse in einem porösen Katalysatorkorn kann mit Hilfe verschiedener Ansätze realisiert werden. Ein im Rahmen dieser Arbeit verfolgter Ansatz ist die Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung. Neben reinen Gas-Gas-Stößen muß auch die Interaktion mit der Wand und die Reaktion an der Aktivkomponente simuliert werden, es wird daher häufig von der Simulation der molekularen Dynamik der Gasteilchen gesprochen. Dies ist genaubesehen nicht ganz richtig: Die Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen sind auf molekularer Ebene häufig unbekannt und können daher nicht in allen Einzelheiten in ihrer molekularen Dynamik nachempfunden werden. Trotzdem wird im allgemeinen von „molekulardynamischen Simulationen“ gesprochen. Unter dem Begriff *Simulation der molekularen Dynamik* sind hier daher sowohl Gas-Gas- als auch Gas-Wand-Stöße mit evtl. gekoppelten (heterogen katalysierten) Reaktionen zu verstehen.

Grundsätzlich können zwei Methoden unterschieden werden [44], nämlich

- Monte-Carlo-Simulationen (MC-Simulationen)
- und molekulardynamische Simulationen (MD-Simulationen).

Die Monte-Carlo-Simulation stützt sich auf ein dem vorliegenden Problem entsprechendes, stochastisches Modell. Im Zuge der Simulation werden Zufallsexperimente durchgeführt, die statistisch ausgewertet werden. Ein gängiges Verfahren translatiert z. B. ein Teilchen des simulierten Ensembles und berechnet die Auswirkungen auf das Gesamtsystem. Dieser Vorgang wird mit vielen Teilchen so lange wiederholt, bis ein Optimum gefunden wurde. Die so erhaltenen Schätzwerte können als Lösung des vorliegenden Problems interpretiert werden. Aufgrund der statistischen Natur des Monte-Carlo-Verfahrens sind diese Simulationen in der Regel für die Bestimmung von Gleichgewichtslagen (z. B. Koadsorptionsgleichgewichte [45]) oder zur Strukturaufklärung von großen Molekülen (*molecular modelling*) geeignet [46]. Die Zeit-Achse der MC-Simulation entspricht aber nicht einer korrespondierenden Abfolge realer Prozesse. Die Dynamik und insbesondere die Simulation von Nicht-Gleichgewichtszuständen ist mit MC-Simulationen praktisch nicht beschreibbar. [47, 48, 49]

Die molekulardynamischen Simulationen erlauben dagegen die Modellierung von Nicht-Gleichgewichtssystemen. Zunächst werden Bewegungsgleichungen der simulierten Teilchen aufgestellt. Die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander müssen berücksichtigt und die Bewegungsgleichungen nach jeder Iteration gegebenenfalls an die neue Situation angepaßt werden. Die Zeit-Achse der MD-Simulation verläuft parallel zur realen Zeit-Achse, daher lassen sich zeitliche Verläufe einer Gleichgewichtseinstellung beobachten.

Bei den im folgenden behandelten molekulardynamischen Simulationen können grundsätzlich zwei Verfahren unterschieden werden:

- zeitdiskrete Simulationen
- *Leapfrog*-Simulationen

Die zeitdiskrete Simulation verfolgt die Position der simulierten Teilchen in konstanten Zeitschritten. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden nach jedem Zeitschritt untersucht und die Teilchenpositionen eventuell korrigiert.

Im Rahmen dieser Arbeit kam der sogenannte *Leapfrog*-Algorithmus zum Einsatz [40, 41]. Dazu wird der Zeitpunkt des nächsten Stoßereignisses ermittelt und erst danach werden die Teilchenpositionen neu gesetzt. Da jeder Zeitschritt an ein Stoßereignis gekoppelt ist, kann die Korrektur von Wechselwirkungsparametern nach der Translation erfolgen, dadurch wird der Korrekturschritt wesentlich vereinfacht. Im Gegensatz zu Systemen, die mit Hilfe periodischer Randbedingungen den freien Gasraum simulieren, mußte der klassische *Leapfrog*-Algorithmus hier um die Wechselwirkung mit den Wänden erweitert werden. Die Nachbarschaft eines jeden Gasteilchens muß daher nicht nur auf mögliche Gas-Gas-Stoßpartner, sondern auch auf Gas-Wand-Stöße hin untersucht werden.

Auf diese Weise ist es möglich, ein WICKE-KALLENBACH-Experiment im Computer durchzuführen, um beispielsweise Selbstdiffusionskoeffizienten unter Einfluß der Porentextur eines rekonstruierten porösen Katalysatorträgers zu untersuchen.

Weiterhin erlaubt der hier entwickelte Algorithmus, Gas-Wand-Stöße als reaktive Stöße zu betrachten. Das von der Wand reflektierte Teilchen erhält nach der simulierten Reaktion neue Eigenschaften. So läßt sich ein beliebiger Reaktionsraum im Computer simulieren und der Einfluß der Porentextur eines porösen Katalysators auf den Umsatz und die Selektivität für eine gegebene Problemstellung ermitteln.

3.2 Virtuelle Gasteilchen im VoxelSpace

3.2.1 Harte-Kugel-Modell

Zur Beschreibung der Transportvorgänge von Gasen in porösen Katalysatoren werden im Rahmen der Simulation die Moleküle als harte Kugeln aufgefaßt. Da hier der Einfluß der porösen Struktur auf den Stofftransport im Vordergrund steht, sind solche Teilcheneigenschaften, die sich nicht durch elastische Stöße von Molekülkugeln beschreiben lassen, ohne große Bedeutung und können vernachlässigt werden.

Obwohl viele Teilchensorten gewiß eine andere Gestalt als Kugeln besitzen, ist die exakte Geometrie eines Teilchens so lange ohne nennenswerten Einfluß auf die hier untersuchten

Eigenschaften, bis die untersuchten Transportkanäle nicht in die selbe Größenordnung der Teilchen gelangen. Die Bildwiedergabegenauigkeit bei der dreidimensionalen Rekonstruktion poröser Katalysatoren kann nur Makroporen, die größer als 200 nm im Durchmesser sind, abbilden. Der um wenigstens 3 Zehnerpotenzen kleinere Teilchendurchmesser ist deshalb ohne Bedeutung.

Andererseits dürfen die Teilchen auch nicht als punktförmig angesehen werden, damit die Stoßdynamik der Gasmoleküle untereinander überhaupt möglich ist. Als Kugelradius wird der VAN DER WAALS-Radius herangezogen, der auch in der klassischen Stoßtheorie Verwendung findet. Zahlenwerte für einige Verbindungen finden sich z. B. bei REID, PRAUSNITZ und SHERWOOD [50], typische Radien sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

| Verbindung | Formel | VAN-DER-WAALS-Radius |
|--------------------|--------------|----------------------|
| Argon | Ar | 0,1771 nm |
| 2,2-Dimethylpropan | $C(CH_3)_4$ | 0,3232 nm |
| Ethan | C_2H_6 | 0,2222 nm |
| Ethen | C_2H_4 | 0,2082 nm |
| Helium | He | 0,1278 nm |
| Kohlendioxid | CO_2 | 0,1971 nm |
| Kohlenmonoxid | CO | 0,1845 nm |
| Propan | C_3H_8 | 0,2559 nm |
| Propen | CH_2CHCH_3 | 0,2339 nm |
| Sauerstoff | O_2 | 0,1734 nm |
| Stickstoff | N_2 | 0,1899 nm |
| Wasserstoff | H_2 | 0,1414 nm |

Tabelle 3.1: VAN DER WAALS-Radien für typische Teilchensorten. [50]

Neben dem Kugeldurchmesser muß auch die Geschwindigkeit der Teilchen vorgegeben werden. Diese kann der kinetischen Gastheorie entnommen werden. Danach ist die *mittlere thermische Geschwindigkeit* \bar{v} eines Gases der Molmasse M bei der Temperatur T durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad (3.1)$$

Darin steht R für die allgemeine Gaskonstante, $R = 8,31441 \frac{J}{K \cdot mol}$.

Durch Anwendung der Impulserhaltung bei den als vollkommen elastisch angenommenen Gas-Gas-Stößen kommt es zu einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung der Geschwindigkeiten der simulierten Teilchen. Diese Geschwindigkeitsverteilung kann bei der Erzeugung der fiktiven Teilchen berücksichtigt werden, um bereits zu Beginn der Simulation einen Zustand in der Nähe des Gleichgewichts einzustellen. Die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung lautet:

$$f(v) = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT} \right) \quad (3.2)$$

Hier steht v für den Betrag der Geschwindigkeit. Die Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren wird als gleichverteilt angenommen.

3.2.2 Lineare Trajektorien

Im Simulationsmodell wird ferner angenommen, daß sich die Gasteilchen stückweise auf linearen Trajektorien bewegen. Diese lassen sich mathematisch durch eine Vektor-Geradengleichung beschreiben:

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t=0) + t \cdot \vec{v}_i \quad (3.3)$$

Hier steht $\vec{r}_i(t)$ für den Ortsvektor des i -ten Teilchens zur Zeit t , \vec{v}_i für den Geschwindigkeitsvektor des Teilchens und $\vec{r}_i(t=0)$ für den Aufenthaltsort des Teilchens zur Zeit $t=0$.

Die Ortsvektoren zeigen auf den Schwerpunkt des Gasteilchens.

3.2.3 Generierung der Gasteilchen

Zu Beginn des Simulationsprogrammes werden in der `genesis` genannten Routine alle Teilchen „erschaffen“, die für die gewählte Konfiguration nötig sind. Jedes Teilchen kann dabei über eine Nummer eindeutig identifiziert werden.

Die Zahl der Teilchensorten, der Molenbruch zu Beginn sowie weitere Parameter können vor der Simulation definiert werden. Dementsprechend erzeugt das Programm zufällige Ortsvektoren, die zu einer Gleichverteilung der Teilchen im Porenraum führen. Ebenso ist es möglich, ein Konzentrationsprofil vorzugeben, nach dem die Teilchen im Porenraum verteilt werden.

Die Geschwindigkeitsvektoren werden in beliebige Raumrichtungen ausgerichtet, die Geschwindigkeitsbeträge folgen der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung.

Damit die gespeicherten Zahlenwerte besser handhabbar sind, wird der Ortsvektor in Längeneinheiten eines Voxels angegeben. Die Geschwindigkeit in $\frac{\text{Voxel}}{\text{sec}}$ wäre jedoch schlecht darstellbar. Im Computer repräsentierte reelle Zahlen haben im Bereich um 1,0 die höchste Genauigkeit. Daher wurde die mittlere thermische Geschwindigkeit des schnellsten (massenärmsten) Teilchens zu $1 \frac{\text{Voxel}}{\text{jiffie}}$ definiert. Die Größenordnung 1 jiffie (engl. *jiffie* = Moment, Augenblick) ist dabei die Zeitspanne, die ein Teilchen mit mittlerer thermischer Geschwindigkeit benötigt, um einen Voxel auf kürzestem Wege zu durchqueren. Für Stickstoff-Teilchen bei 298 K und Voxeln mit der Kantenlänge von 10 nm entspricht 1 jiffie etwa $2,11 \cdot 10^{-11}$ s oder 0,211 Picosekunden.

Die Speicherung des Teilchenensembles erfolgt in zwei Feldvariablen. Das Feld `T_SORTE` enthält für jede Teilchennummer die zugehörige Teilchensorte, zu jeder Teilchensorte wird

die Masse und der Stoßradius des Teilchens gespeichert. Das Feld `TEILCHEN` enthält schließlich sowohl den Orts- als auch den Geschwindigkeitsvektor. Die Komponenten werden dabei über vordefinierte Konstante (s. Tab. 3.2) angesprochen.

| Feldelement | Inhalt |
|--------------|------------------------------------------|
| 1 = KOORD_X | x-Koordinate des Ortsvektors |
| 2 = KOORD_Y | y-Koordinate |
| 3 = KOORD_Z | z-Koordinate |
| 4 = VEKTOR_X | x-Komponente des Geschwindigkeitsvektors |
| 5 = VEKTOR_Y | y-Komponente |
| 6 = VEKTOR_Z | z-Komponente |

Tabelle 3.2: Komponenten des `TEILCHEN`-Feldes.

Die Programmiersprache `Fortran` erlaubt nun, Bereiche eines Feldes als Ganzes anzusprechen, der dreidimensionale Geschwindigkeitsvektors des Teilchens `i` ist demnach als

```
TEILCHEN( i , VEKTOR_X:VEKTOR_Z )
```

ansprechbar. Der Doppelpunkt spricht dabei den angegebenen Feldbereich an, Ergebnis dieser Konstruktion ist ein eindimensionales Feld mit drei Elementen, nämlich der `x`, `y` und `z`-Komponente des Geschwindigkeitsvektors von Teilchen `i`.

Eine `s`-Multiplikation dieses Geschwindigkeitsvektors mit dem Skalar `s` und die gleichzeitige Addition des resultierenden Vektors mit dem Ortsvektor des Teilchens `i` kann in `Fortran` wie folgt kodiert werden (s. a. Gleichung (3.3)):

```
TEILCHEN( i , KOORD_X:KOORD_Z ) + s*TEILCHEN( i , VEKTOR_X:VEKTOR_Z )
```

Auf diese Weise wird der Programmcode gut verständlich und die Compiler haben darüber hinaus die Möglichkeit, effiziente Optimierungsstrategien bei der Erzeugung des Maschinencodes anzuwenden.

3.3 Leapfrog-Algorithmus

Im hier vorgestellten Leapfrog-Algorithmus wird die molekulardynamische Simulation eines Teilchenensembles implementiert. Neben den in der Literatur genannten Techniken, die ausschließlich Gas-Gas-Stöße berücksichtigen [40, 41, 51, 52], wird der Algorithmus erweitert, um den Einfluß der Struktur eines rekonstruierten porösen Katalysators untersuchen zu können. Dazu müssen auch Gas-Wand-Stöße simuliert werden.

Durch die Auslegung des Algorithmus können vom Simulationsprogramm beliebige Ereignisse (z. B. reaktive Stöße mit der Wand) erzeugt und abgefangen werden. Die folgenden Abschnitte beschreiben die Vorgehensweise.

3.3.1 Ereignisorientierte Simulation

Damit die Stoßereignisse detektiert werden können, muß die Simulation diskontinuierlich erfolgen. Nach einer festen Vorschrift werden Einschnitte auf der Zeitachse vorgenommen. Diese Einschnitte werden im folgenden als Iterationen bezeichnet, der zeitliche Abstand zwischen zwei solchen Iterationen wird mit Δt bezeichnet.

Im Gegensatz zu zeitdiskreten Simulationen mit konstantem Δt wird im Leapfrog-Algorithmus der Zeitpunkt bis zum nächsten Stoßereignis exakt berechnet. Zu jeder Iteration gehört deshalb ein anderer Wert von Δt .

Dazu wird die Zukunft jedes Teilchens des Ensembles in Relation zu seinen Nachbarpartikeln untersucht und jeweils entschieden, ob ein Gas-Wand-, oder Gas-Gas-Stoß auftritt. Nachdem das zugehörige Δt berechnet wurde, kann der Zeitschritt für alle Teilchen durchgeführt werden und das betroffene Teilchen vollzieht schließlich das Stoßereignis. Abbildung 3.1 zeigt den Ablauf einer Iteration.

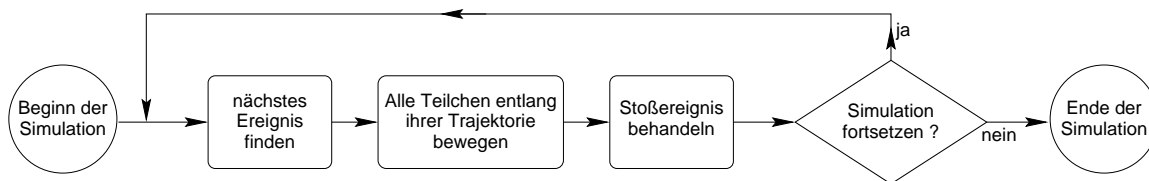


Abb. 3.1: Ablaufschema von ereignisorientierten Simulationen.

Diese Ereignisse werden im folgenden *Event* genannt. Man spricht auch von einer sogenannten *event driven simulation*, da sich die Iterationen an den Stoßereignissen orientieren.

Listing 3.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Hauptprogramm des in Fortran implementierten Simulationsalgorithmus. Die DO WHILE-Schleife wird solange ausgeführt, wie die in der Variable `Zeit` gespeicherte Simulationszeit das zuvor festgelegte Ende der Simulation (`EndZeit`) noch nicht erreicht hat.

Das Unterprogramm `LeapFrog` bestimmt die Zeitspanne `step` bis zum nächsten Stoßereignis. Diese Zeitspanne entspricht dem eingangs erwähnten Wert Δt . Die Routine `Time-step` translatiert die Teilchen des Ensembles entlang ihrer Trajektorie um die in der Zeit Δt zurückgelegte Strecke. In `EventRecode` werden schließlich besondere Stoßereignisse umgewandelt (s. Abschnitt 3.3.4), das Unterprogramm `EventHandler` führt das zuvor erkannte Ereignis aus (dazu werden in der Regel die Orientierungen der Geschwindigkeitsvektoren verändert).

Zur globalen Speicherung des im Unterprogramm `LeapFrog` ermittelten Stoßereignisses wird eine Feldvariable `Event` eingeführt, die über die in Tabelle 3.3 genannten Elemente verfügt.

```

DO WHILE (Zeit < EndZeit)

    CALL LeapFrog(step)

    IF (Event(EventTyp) /= EVENT_KEIN) THEN
        CALL Timestep(step)
        Zeit = Zeit + step
        ! Einige Ereignisse werden aufgrund besonderer
        ! Eigenschaften umgeschlüsselt (Randeffekte, etc.)
        CALL EventRecode()
        CALL EventHandler()
    ELSE
        WRITE(*,*) 'kein Event gefunden...'
        stop
    END IF

    Iteration = Iteration + 1

END DO

```

Listing 3.1: Hauptprogramm des Simulationsalgorithmus.

| Element | Inhalt |
|-------------------|----------------------------------------|
| 1 = EventTyp | Nummer des ermittelten Stoßereignisses |
| 2 = EventTeilchen | Nummer des betroffenen Teilchens |
| 3 = EventPartner | Nummer des Stoßpartners |

| Wert | Konstante (EventTyp) | Bedeutung |
|------|----------------------|-------------------------------------------|
| 0 | EVENT_KEIN | Es hat kein Stoßereignis stattgefunden |
| 1 | EVENT_GGSTOSS | Gas-Gas-Stoßereignis |
| 2 | EVENT_GWFLAECHE | Gas-Wand-Stoß (Flächenstoß) |
| 3 | EVENT_FLUSS | Teilchen hat Zielfläche durchstoßen |
| 4 | EVENT_REFLEX | Teilchen wird von Startfläche reflektiert |

Tabelle 3.3: Komponenten der globalen Feldvariable Event und vordefinierte Konstante für den EventTyp (s. a. Abschnitt 3.6.3).

Die Feldvariable Event enthält demnach für einen Gas-Gas-Stoß zwischen den Teilchen 17 und 34 des Ensembles die folgenden Werte:

```

Event(EventTyp) = EVENT_GGSTOSS
Event(EventTeilchen) = 17
Event(EventPartner) = 34

```

Für weiterführende Anwendungen, also z. B. für die Simulation von Reaktionen, können weitere Ereignisse definiert werden (s. Kapitel 4).

3.3.2 Nächstes Ereignis finden

Die Schwierigkeit von ereignisorientierten Simulationen ist die Bestimmung der Zeitspanne bis zum nächsten Stoß. Dazu werden mögliche Ereignisse für jedes Teilchen probiert und der Zeitpunkt des Stoßes berechnet. Für Gas-Wand-Stöße können Vorkenntnisse über die räumliche Nähe angewandt werden. Aus den reellwertigen Koordinaten des zu untersuchenden Teilchens kann sofort auf seine Voxel-Nachbarschaft geschlossen werden. Durch Rundung (Abschneiden der Nachkommastellen) der Ortsvektorkomponenten erhält man das Zahlentripel des zugehörigen Voxels. Dieser Tatbestand wird durch Abbildung 3.2 in der zweidimensionalen Projektion verdeutlicht.

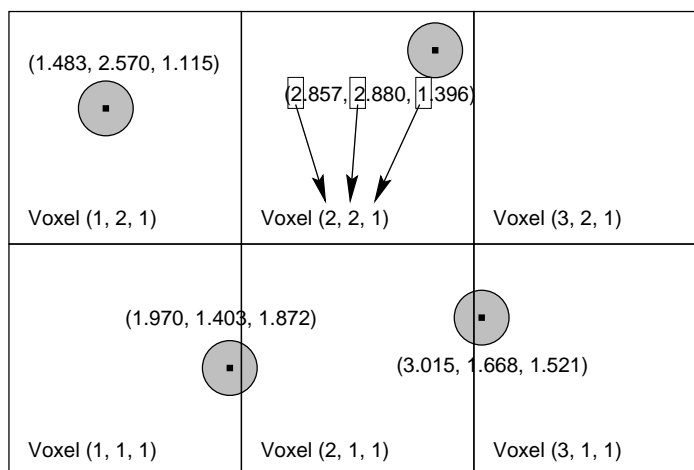


Abb. 3.2: Umrechnung von Teilchen- auf Voxel-, bzw. Quaderkoordinaten durch Rundung.

Die Nachbarschaftsverhältnisse eines jeden Voxels werden zuvor in einer Tabelle gespeichert und können jetzt zur Berechnung möglicher Stoßsituationen mit Feststoff-Wänden (Festvoxel-Nachbarn) herangezogen werden (s. Abschnitt 2.1.2).

Ähnlich kann für Gas-Gas-Stöße verfahren werden. Dazu muß die räumliche Nähe eines jeden Gasteilchens bekannt sein. Auch hier wird auf das Zahlentripel des aktuellen Voxels geschlossen. Durch eine sogenannte *nearest-neighbour*-Liste ist die nähere Umgebung dieses Teilchens abrufbar, da alle Teilchen, die sich im aktuellen Voxel aufhalten, bekannt sind. Nun ist die räumliche Nähe allein nicht entscheidend, sondern auch die „zeitliche“ Nähe. Es kann durchaus vorkommen, daß ein räumlich entferntes Teilchen aufgrund seiner hohen Geschwindigkeit „zeitlich“ näher liegt, als ein langsames Teilchen im eigenen Voxel. Daher müssen auch Gasteilchen aus benachbarten Voxeln als Stoßpartner in Betracht gezogen werden.

In einem anderen Ansatz werden in einer Stoßpartner-Nachbarschaftsliste alle möglichen Stoßpartner-Teilchennummern gespeichert und in jeder Iteration wird für jedes Teilchen individuell geprüft, ob ein Gas-Gas-Stoß in Frage kommt. Verschiedene Nachbarschaftslistenkonzepte zur Bestimmung der Gas-Gas-Stoßpaare werden in Abschnitt 3.4.2 vorgestellt und miteinander verglichen.

Sowie ein Stoßereignis gefunden ist, muß der zugehörige Zeitwert (das Δt für die nächste Iteration) entlang der Trajektorien der betroffenen Teilchen bestimmt werden. Während alle Stoßereignisse für das aktuelle und alle anderen Teilchen abgearbeitet werden, wird der minimale Zeitwert bestimmt. Das zu diesem Zeitwert gehörende Stoßereignis (Gas-Wand- oder Gas-Gas-Stoß) wird zwischengespeichert.

3.3.3 Zeitschritt durchführen

Nachdem das nächste Ereignis ermittelt ist, werden alle Teilchen um die Strecke entlang ihrer Trajektorie versetzt, die sie in der zuvor ermittelten Zeitspanne Δt zurückgelegt hätten. Bezeichnet man die alten Ortsvektoren der Teilchen mit \vec{r}_i und die neuen mit \vec{r}_i' , so lautet die Gleichung für die Translation (entsprechend Gleichung (3.3)):

$$\vec{r}_i' = \vec{r}_i + \Delta t \cdot \vec{v}_i \quad (3.4)$$

Während der Zeitspanne Δt sind die Geschwindigkeitsvektoren aller Teilchen konstant. Nach der Translation liegt dasjenige Teilchen, deren nächstes Stoßereignis zuvor bestimmt wurde, exakt an der Stelle des Stoßes. Bei einem Gas-Gas-Stoß liegt das Stoßpaar direkt nebeneinander, die Teilchen berühren sich gerade. Bei einem Gas-Wand-Stoß liegt das betroffene Teilchen exakt auf der Wand.

Von dieser Eigenschaft hat der Algorithmus seinen Namen: die Teilchen springen (engl. *leapfrog* = Bocksprung) von Ereignis zu Ereignis, anstatt sich kontinuierlich auf ihren Trajektorien fortzubewegen. Dadurch spart man sich rechenzeitintensive Translationen entlang der Teilchenflugbahnen, die kein Stoßereignis nach sich gezogen hätten. Der Leapfrog-Algorithmus faßt gewissermaßen mehrere zeitdiskrete Iterationen mit kleinem Zahlenwert für Δt , die ohne Stoßereignis durchgeführt würden, zu einer Iteration mit größerem Δt zusammen.

In der Implementation des Algorithmus werden die Positionen aller Teilchen mit Hilfe des in Listing 3.2 wiedergegebenen Unterprogramms neu berechnet.

Das Unterprogramm erhält das Zeitskalar `step` als Parameter. Er entspricht der zuvor ermittelten Zeitspanne Δt bis zum nächsten Stoßereignis. In der DO-Schleife wird die Teilchenposition für alle Teilchen (Nummer 1 bis `MOLANZ`, die Nummer des letzten Teilchens im Ensemble) neu berechnet. Die `&`-Zeichen sind Fortsetzungszeichen zur Formulierung des Programmcodes in mehreren Zeilen.

```
SUBROUTINE Timestep(step)
USE SimVar
IMPLICIT NONE

DOUBLE PRECISION :: step
INTEGER :: i

DO i=1, MOLANZ
    TEILCHEN(i,KOORD_X:KOORD_Z) = &
&    TEILCHEN(i, KOORD_X:KOORD_Z) + &
&    step * TEILCHEN(i, VEKTOR_X:VEKTOR_Z)
END DO

END SUBROUTINE Timestep
```

Listing 3.2: Unterprogramm `Timestep` des Simulationsprogramms.

3.3.4 Ereignis behandeln

Der für die Ereignisbehandlung verantwortliche Programmteil wird als `EventHandler` bezeichnet. Hier wird das zuvor zwischengespeicherte Ereignis in seiner Auswirkung auf die Geschwindigkeitsvektoren der Stoßpartner behandelt. Bei Gas-Wand-Stößen wird dem betroffenen Teilchen nach einem vorgegebenen Mechanismus ein Geschwindigkeitsvektor zugewiesen, der von der Wand weg zeigt. Der Betrag des Vektors bleibt dabei erhalten. Bei Gas-Gas-Stößen werden die Geschwindigkeitsvektoren beider betroffener Teilchen nach den Regeln der Impuls- und Energieerhaltung verändert (Lehrbücher der Physik, z. B. [53,54]).

Bereits zuvor kann im Unterprogramm `EventRecode` auf besondere Stoßereignisse reagiert werden. Hier lassen sich beliebige Prozeduren an das zuvor bestimmte Ereignis koppeln, aus „normalen“ Gas-Wand-Stößen werden beispielsweise Fluß-, oder Reflexions-Ereignisse.

Zur Aufrechterhaltung quasistationärer Verhältnisse können Teilchen, die das untersuchte System auf einer offenen Seite verlassen, erneut eingesetzt werden, um die Teilchenzahl im System konstant zu halten. Der für die Simulation des WICKE-KALLENBACH-Experiments nötige Mechanismus wird in Abschnitt 3.6.3 behandelt. Andere Mechanismen wie Reaktion, Adsorption und Desorption werden in Kapitel 4 beschrieben.

Listing 3.3 zeigt die wesentlichen Teile des Unterprogramms `EventHandler`. In einer `SELECT CASE`-Anweisung wird die Feldvariable `Event` abgefragt, um die korrespondierenden Unterprogramme zur Behandlung des Stoßereignisses aufzurufen. Abschließend wird das Stoßereignis in der Variable `EventCount` gezählt.

```

SUBROUTINE EventHandler()
USE SimVar
USE EventVar
IMPLICIT NONE
INTEGER :: Sorte

Sorte = T_SORTE(Event(EventTeilchen))
SELECT CASE (Event(EventTyp))
CASE (EVENT_GGSTOSS)
CALL GGStoss()
CALL UpdateNListe(Event(EventTeilchen))
CALL UpdateNListe(Event(EventPartner))
CASE (EVENT_GWFLAECHE)
! isotrop streuen
CALL GWisotrop()
CALL UpdateNListe(Event(EventTeilchen))
CASE (EVENT_REFLEX)
CALL GWisotrop()
! Teilchen bekommt Geschwindigkeit aus MB-Verteilung
! [...]
CALL UpdateNListe(Event(EventTeilchen))
CASE (EVENT_FLUSS)
CALL GWisotrop()
SELECT CASE (Sorte)
CASE (1)
T_SORTE(Event(EventTeilchen)) = 2
AnzFluss1 = AnzFluss1 + 1
CASE (2)
T_SORTE(Event(EventTeilchen)) = 1
AnzFluss2 = AnzFluss2 + 1
END SELECT
! Teilchen bekommt Geschwindigkeit aus MB-Verteilung
! [...]
CALL UpdateNListe(Event(EventTeilchen))
END SELECT

! Aktueller Event wird letzter Event für nächste Iter.
LetzterEvent = Event
EventCount(Event(EventTyp)) = Event-
Count(Event(EventTyp))+1

END SUBROUTINE EventHandler

```

Listing 3.3: Unterprogramm `EventHandler`. An dieser Stelle wird die Feldvariable `Event` abgearbeitet und das jeweilige Unterprogramm zur Behandlung des Ereignisses aufgerufen ([...] weisen auf Auslassungen hin, die hier ohne Bedeutung sind).

3.4 Gas-Gas-Stoßdynamik

3.4.1 Vorausberechnung des nächsten Stoßereignisses

Das einfachste Verfahren zur Ermittlung des nächsten Gas-Gas-Stoßpartners besteht darin, jedes Teilchen mit jedem potentiellen Stoßpartner auf einen Zusammenstoß zu prüfen. Das untersuchte Teilchen wird im folgenden mit i , der mögliche Stoßpartner mit j bezeichnet.

Der Vektor $\vec{d}_{ij}(t)$ gibt die zeitabhängige Differenz zwischen den Ortsvektoren der beiden Teilchen an, im Augenblick des Stoßes t_{GG} muß sein Betrag der Summe der Teilchenradien r_i und r_j entsprechen:

$$\left| \vec{d}_{ij}(t_{GG}) \right| = r_i + r_j \quad (3.5)$$

Zunächst stellt sich allerdings die Frage, ob die Teilchen i und j überhaupt aufeinander zufliegen. Dazu wird die Funktion $\vec{d}_{ij}(t)$, bzw. ihr Betrag $d_{ij}(t)$, und ihr Betragsquadrat $d_{ij}^2(t)$ näher untersucht:

$$\begin{aligned} \vec{d}_{ij}(t) &= (\vec{r}_i + t \cdot \vec{v}_i) - (\vec{r}_j + t \cdot \vec{v}_j) \\ \vec{d}_{ij}(t) &= \vec{r}_{ij} + t \cdot \vec{v}_{ij} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$d_{ij}(t) = \sqrt{t^2 \vec{v}_{ij}^2 + 2t \cdot \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} + \vec{r}_{ij}^2} \quad (3.7)$$

$$d_{ij}^2(t) = t^2 \vec{v}_{ij}^2 + 2t \cdot \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} + \vec{r}_{ij}^2 \quad (3.8)$$

Hier wurden die Vektoren \vec{r}_{ij} und \vec{v}_{ij} als verkürzte Schreibweise für die Differenz zwischen den Orts- und Geschwindigkeitsvektoren eingeführt ($\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$), t bezeichnet die Zeit im simulierten System.

Betrachtet man die Funktion in Gleichung (3.7), so erhält man beispielsweise den in Abbildung 3.3 gezeigten Graphen. In diesem Fall kommt es zum Gas-Gas-Stoß zur Zeit t_{GG} , der Abstand der Trajektorien der Teilchen i und j entspricht dort genau der Summe der Teilchenradien. Die Lösung t'_{GG} hat keine physikalische Bedeutung.

Nur wenn die Teilchen aufeinander zufliegen, ist die 1. Ableitung von $d_{ij}(t)$ nach der Zeit negativ, d. h. der Abstand der Trajektorien verringert sich mit zunehmender Zeit t .

Ebenfalls von Interesse ist die Lage des Minimums. Nur wenn der minimale Abstand d_{ij}^{\min} der Trajektorien kleiner oder gleich der Summe der Teilchenradien ist, kann es zum Stoß kommen. Um den Zeitpunkt des minimalen Trajektorienabstands zu bestimmen, ist die erste Ableitung von Gleichung (3.7) (bzw. die quadrierte Form (3.8)) auf Null zu setzen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (d_{ij}^2(t)) &= \frac{d}{dt} \left(t^2 \vec{v}_{ij}^2 + 2t \cdot \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} + \vec{r}_{ij}^2 \right) \\ &= 2t \cdot \vec{v}_{ij}^2 + 2 \cdot \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} \end{aligned} \quad (3.9)$$

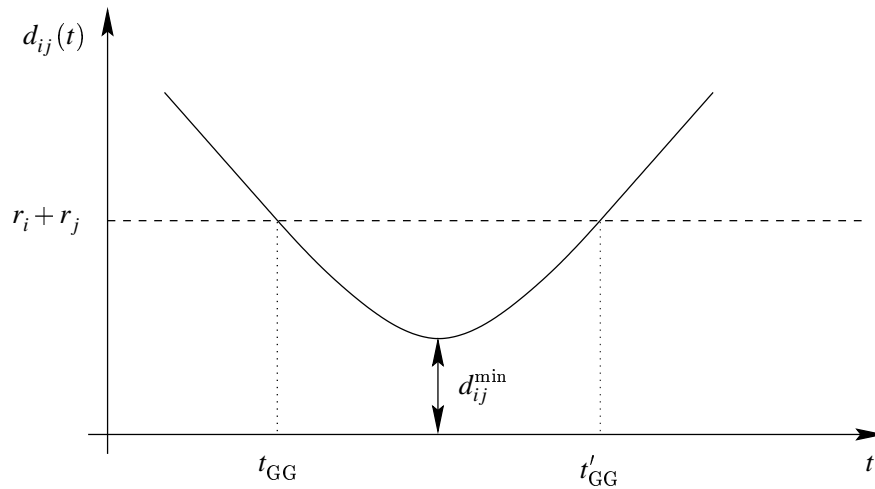


Abb. 3.3: Distanz der Teilchenschwerpunkte als Funktion der Zeit für ein Gas-Gas-Stoßpaar.

Daraus ergibt sich t_{\min} , der Zeitpunkt, zu dem die Teilchen i und j auf ihren Trajektorien den minimalen Abstand d_{ij}^{\min} zueinander haben²:

$$\begin{aligned} 2t_{\min} \cdot \vec{v}_{ij}^2 + 2 \cdot \vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} &= 0 \\ t_{\min} &= -\frac{\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}}{\vec{v}_{ij}^2} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Da der Nenner in Gleichung (3.10) stets positiv ist, kann t_{\min} nur dann positiv sein, d. h. in der Zukunft liegen, wenn der Zähler $\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}$ negativ ist. Dies ist die erste Bedingung für einen Gas-Gas-Stoß, die Teilchen bewegen sich entlang ihrer Trajektorien aufeinander zu (**Annäherungsbedingung**):

$$\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij} < 0 \quad (3.11)$$

Setzt man Gleichung (3.10) in (3.7) ein, so erhält man mit d_{ij}^{\min} :

$$d_{ij}^{\min} = \sqrt{\vec{t}_{ij}^2 - \frac{(\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})^2}{\vec{v}_{ij}^2}} \quad (3.12)$$

ein weiteres Kriterium für den möglichen Stoß zweier Gasteilchen (**Trajektorienabstandsbedingung**):

$$d_{ij}^{\min} \leq r_i + r_j \quad (3.13)$$

²Dieser Abstand ist nicht mit dem Abstand zweier windschiefer Geraden zu verwechseln. Die Eckpunkte der Abstandsstrecke müssen nicht zwangsläufig von beiden Teilchen zur selben Zeit erreicht werden.

Sind die Bedingungen in den Gleichungen (3.11) und (3.13) erfüllt, kann die quadratische Gleichung zur Bestimmung von t_{GG} gelöst werden. Dazu wird Gleichung (3.8) wie folgt umgeformt:

$$t_{GG}^2 \cdot \vec{v}_{ij}^2 + 2t_{GG} \cdot (\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}) + \vec{t}_{ij}^2 - (r_i + r_j)^2 = 0 \quad (3.14)$$

$$t_{GG}^2 + t_{GG} \cdot \underbrace{\frac{2(\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})}{\vec{v}_{ij}^2}}_p + \underbrace{\frac{\vec{t}_{ij}^2 - (r_i + r_j)^2}{\vec{v}_{ij}^2}}_q = 0 \quad (3.15)$$

Gleichung (3.15) entspricht der sogenannten pq -Form für quadratische Gleichungen, die Lösungen lauten:

$$\begin{aligned} p &= \frac{2(\vec{t}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij})}{\vec{v}_{ij}^2} \\ q &= \frac{\vec{t}_{ij}^2 - (r_i + r_j)^2}{\vec{v}_{ij}^2} \\ t_{GG,1} &= -\frac{p}{2} - \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \\ t_{GG,2} &= -\frac{p}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Da für ein Gas-Gas-Stoßpaar die Annäherungsbedingung (3.11) gelten muß, ist der Zähler in p stets kleiner als Null, der Nenner dagegen ist stets größer als Null. Es gilt:

$$\begin{aligned} -\frac{p}{2} &> 0 \\ \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} &> 0 \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$t_{GG,1} < t_{GG,2}$$

Mit diesem Vorwissen kann auf die Berechnung von $t_{GG,2}$ verzichtet werden, sie entspricht der Lösung t'_{GG} aus Abbildung 3.3.

Trotz der oben definierten Trajektorienabstands- (Gleichung (3.13)) und Annäherungsbedingung (Gleichung (3.11)) kann es vorkommen, daß zwei Teilchen nicht zusammenstoßen,

z. B. weil die Teilchen den möglichen Ort des Zusammenstoßes nicht zur selben Zeit erreichen.

In diesen Fällen ist der Radikand in Gleichung (3.16) negativ. Bevor also die Lösung für t_{GG} ermittelt werden kann, muß noch die **Radikandenbedingung** erfüllt sein:

$$\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q > 0 \quad (3.17)$$

3.4.2 Nachbarschaftslisten-Konzepte

Jedes Gasteilchen des Ensembles wird über eine Nummer eindeutig identifiziert. Prinzipiell kann jedes Gasteilchen mit jedem anderen Gasteilchen des Systems zusammenstoßen. Da aber zu einem Gas-Gas-Stoß immer zwei Gasteilchen gehören, genügt die einmalige Prüfung eines Stoßpaares. Wenn i und j die Nummern der potentiellen Stoßpartner-Teilchen sind, müssen bei Untersuchung von Teilchen i nur solche Teilchen j berücksichtigt werden, für die $j > i$ gilt. Diese Annahme setzt natürlich voraus, daß keine Dreierstöße stattfinden.

Die Zahl der zu untersuchenden Teilchen ist trotzdem noch sehr hoch. Aus diesem Grund wurden verschiedene Konzepte für Nachbarschaftslisten entwickelt, welche die für jedes Gasteilchen möglichen Stoßpartner in Gruppen zusammenfassen.

In erster Näherung ist es möglich, die „räumliche“ Nähe eines Gasteilchens auf mögliche Stoßpartner hin zu untersuchen. Wenn es mit Hilfe einer Nachbarschaftsliste gelingt, auf benachbarte Teilchen zuzugreifen, so können zunächst diese Teilchen bezüglich der Bedingungen aus Gleichungen (3.11), (3.13) und (3.17) auf einen Gas-Gas-Stoß hin untersucht werden.

Allerdings reicht die räumliche Nähe allein nicht aus. Ein Teilchen mit hoher Geschwindigkeit vermag unter Umständen in der gleichen Zeit eine größere Strecke zurückzulegen, als die Nachbarschaftsliste um das untersuchte Teilchen ausgedehnt ist. In diesem Zusammenhang muß also eher von „zeitlicher“ Nähe gesprochen werden. Die Abfrage möglicher Gas-Gas-Stoßpartner erfolgt solange, bis das schnellste Teilchen des Ensembles in der ermittelten Zeitspanne nicht mehr mit dem untersuchten Teilchen zusammenstoßen kann.

Im folgenden werden die Stoßpartner des Teilchens i mit $p_i(1)$, $p_i(2)$, ..., $p_i(n_i)$ bezeichnet, es gibt demnach n_i Stoßpartner dieses Teilchens.

Ortsfeste Nachbarschaftslisten

Zur Realisierung ortsfester Nachbarschaftslisten eignet sich die Unterteilung des simulierten Porenraums in Quader, wie sie im hier eingesetzten VoxelSpace-Modell durch die implizite Einteilung in quaderförmige Voxel bereits vorgenommen wurde. Zu jedem dieser Quader

gehört eine Liste der darin befindlichen Teilchen. Dieses Verfahren ist auch unter dem Namen *linked list* oder *linked cells* in der Literatur zu finden. [41, 52] Diese Form der Nachbarschaftslisten wird im folgenden als „ortsfest“ bezeichnet, da die Listen an die unbeweglichen Quader und nicht etwa an die sich bewegenden Teilchen gekoppelt sind.

Wird das Teilchen i auf mögliche Stoßpartner p_i untersucht, muß zunächst ermittelt werden, in welchem Quader sich das i -Teilchen befindet. Dazu werden seine reellwertigen Koordinaten (die Komponenten des Ortsvektors) abgerundet (s. Abb. 3.2), indem die Nachkommastellen abgeschnitten werden. Es ergibt sich das Zahlentripel (i_x, i_y, i_z) . In einem dreidimensionalen Feld wird nun die Teilchennummer des ersten (bzw. eines beliebigen) Teilchens dieses Quaders gespeichert. Diese Nummer ist als Zeiger auf eine Liste aller Teilchen des Quaders zu verstehen.

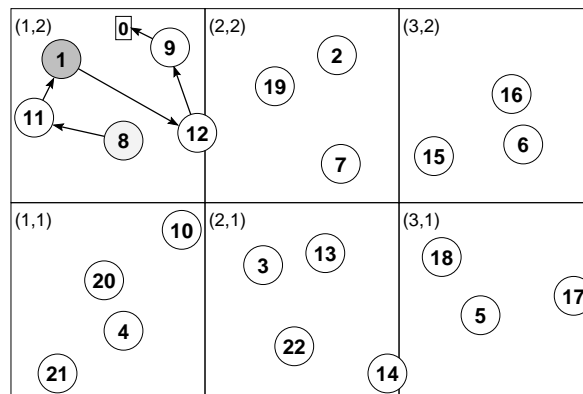


Abb. 3.4: Verkettete Liste der Teilchen in einem Quader – hier vereinfacht zweidimensional dargestellt.

Die Funktionsweise dieser Liste sei anhand des Teilchens „1“ (dunkelgrau hinterlegt) aus Abb. 3.4 erläutert. Zunächst wird anhand der Teilchenkoordinaten der zugehörige Quader bestimmt, hier – in der zweidimensionalen Vereinfachung – hat er die Koordinaten (1,2). Das erste Teilchen dieses Quaders, der sogenannte Listenkopf, ist das Teilchen mit der Nummer „8“ (hellgrau hinterlegt). Das dreidimensionale Feld enthält lediglich die Nummer des Listenkopf-Teilchens, alle weiteren Nachbarn ergeben sich aus Zeigern, die direkt an die Teilchennummer gekoppelt sind. Der nächste Nachbar des Teilchens „8“ ist das Teilchen „11“, Teilchen „1“, dann Teilchen „12“ und schließlich Teilchen „9“. Der Zeiger auf den Nachbarn von Teilchen „9“ enthält die Nummer „0“, die für das Ende der Liste steht.

Die Schwierigkeit dieses Konzepts besteht darin, diese Listenstruktur bei der Bewegung der Teilchen aufrecht zu erhalten. Solange sich nach einer Iteration das Teilchen innerhalb des selben Quaders befindet, muß die Nachbarschaftsliste nicht verändert werden. Sowie aber ein Teilchen seinen aktuellen Quader verläßt, muß sowohl die Liste des alten Quaders als auch die Liste des neuen Quaders verändert werden.

Wenn im Beispiel aus Abb. 3.4 Teilchen „12“ in den Quader (2,2) überwechself, muß die alte Liste des Quaders (1,2), wie in Abbildung 3.5 illustriert, verändert werden. Das Teilchen

„1“, das zunächst Teilchen „12“ als Nachbarn besaß (A), erhält nun den Zeiger des Nachbarpartikels von „12“ (B). Schließlich erhält Teilchen „12“ als neuen Nachbarn den alten Listenkopf des Quaders (2,2), nämlich Teilchen „19“ (C). Der neue Listenkopf von Quader (2,2) wird Teilchen „12“ (D). Schließlich haben beide Quader neue Nachbarschaftslisten (E).

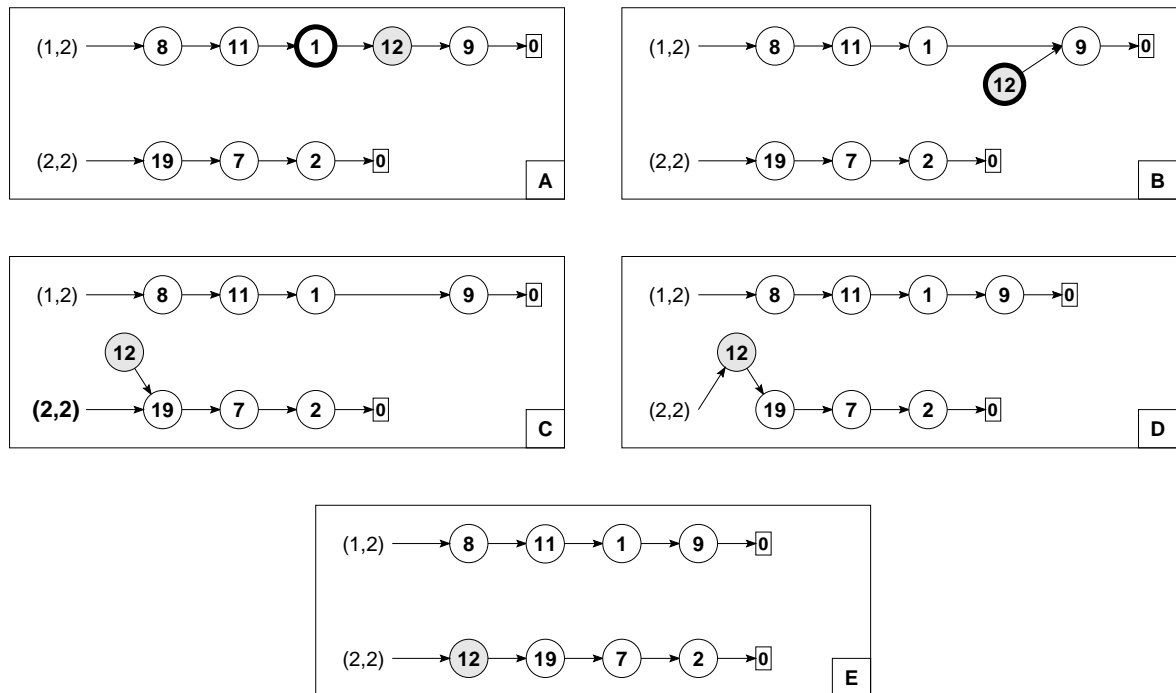


Abb. 3.5: Veränderung der Nachbarschaftslisten nach Bewegung eines Teilchens in einen anderen Quader – **fett** markiert sind die Listenelemente, die im jeweiligen Schritt verändert werden.

Ist eine Liste möglicher Stoßpartner für das untersuchte Teilchen i bekannt, wird für jeden Stoßpartner p_i mit dem in Abschnitt 3.4.1 genannten Verfahren über die drei notwendigen Bedingungen (Gleichungen (3.11), (3.13) und (3.17)) der Zeitpunkt t_{GG,p_i} des Zusammenstoßes ermittelt. Das zeitlich nächste Stoßereignis ist dasjenige, dessen Zahlenwert t_{GG,p_i} minimal ist.

Ein weiteres Problem der ortsfesten Nachbarschaftslisten ist die Abfrage möglicher Stoßpartner aus benachbarten Quadern. Genaugenommen müssen so lange Hüllen um den Quader, in dem sich das untersuchte Teilchen befindet, ausgedehnt werden, bis alle möglichen Stoßpartner aufgesucht wurden. In der ersten Hülle befinden sich 26 Quader, in der darauf folgenden Hülle bereits 98. Allgemein gibt es Q Hüllenquader in der n -ten Hülle:

$$Q = (2n + 1)^3 - (2n - 1)^3 \quad (3.18)$$

Jetzt müssen die Hüllen um den untersuchten Quader nur solange ausgedehnt werden, wie überhaupt noch die theoretische Möglichkeit besteht, in diesen Quadern Gasteilchen anzu-

treffen, die mit dem untersuchten Teilchen zusammenstoßen könnten. Diese Möglichkeit ist solange gegeben, wie das bis dahin gefundene Zeitinkrement Δt noch groß genug ist, daß die vom schnellsten Teilchen zurückgelegte Strecke $v_{\max} \cdot \Delta t$ in die Reichweite des untersuchten Teilchens gelangt.

Im ungünstigsten Fall liegen die Geschwindigkeitsvektoren der betroffenen Teilchen auf einer gemeinsamen Geraden und sind genau entgegengesetzt orientiert, so daß die Teilchen frontal zusammenstoßen würden. Die Summe der vom untersuchten Teilchen zurückgelegte Strecke $v_i \cdot \Delta t$ und die vom schnellsten Teilchen zurückgelegte Strecke $v_{\max} \cdot \Delta t$ muß kleiner als die Distanz der fraglichen Teilchen sein, um die Wahrscheinlichkeit eines Gas-Gas-Stoßes ausschließen zu können. Eine Optimierung des Algorithmus speichert für jeden Quader ein lokales Geschwindigkeitsmaximum $v_{\max, l}(i_x, i_y, i_z)$, so daß vor jeder Untersuchung von Teilchen eines Quaders geprüft werden kann, ob sich darin überhaupt ein Stoßpartner-Teilchen j befindet, das schnell genug wäre, um das untersuchte Teilchen i in der bis dahin ermittelten Zeitspanne Δt noch zu erreichen.

Mit jedem weiteren Gas-Gas-Stoßpaar wird Δt kleiner, die Wahrscheinlichkeit weitere, schnellere Stoßpartner aufzuspüren also geringer. Trotzdem müssen unter Umständen sehr viele Quader abgefragt werden, bis überhaupt ein Stoßpartner gefunden ist. Diese Probleme und die mit der 3. Potenz ansteigende Zahl an Hüllenquadern führen bisweilen nicht zur erwünschten Rechenzeiterparnis. Darum wird häufig ein ganz anderes Nachbarschaftslistenkonzept eingesetzt.

Teilchen-Nachbarschaftslisten

Dieses Konzept ordnet einem Gasteilchen des Ensembles nicht nur räumliche Nachbarn, sondern wie eingangs erwähnt auch „zeitliche“ Nachbarn einer Teilchen-Nachbarschaftsliste zu. Jedes Teilchen erhält eine eigene Liste. Die Listen sind nicht ortsfest, sondern bewegen sich mit den Teilchen.

Zu Beginn der Simulation werden alle Teilchen auf mögliche Stoßpartner hin untersucht, dabei werden für das Teilchen mit der Nummer i alle Stoßpartner p_i aufgesucht, die alle drei Kriterien für Gas-Gas-Stöße (Gleichungen (3.11), (3.13) und (3.17)) erfüllen. Die Ermittlung der genauen Zeitspanne t_{GG} bis zum Stoß erfolgt jedoch noch nicht.

Jedes Teilchen mit der Nummer i hat nun eine andere Anzahl n_i möglicher Stoßpartner $p_i(k)$ mit $k = 1, \dots, n_i$. Bevor die Listenstruktur für alle Teilchen eingerichtet werden kann, muß die maximale Zahl möglicher Stoßpartner bekannt sein, damit die Stoßpartnerliste jederzeit genügend viele Teilchennummern aufnehmen kann.

Die Nachbarschaftslisten bleiben für alle Teilchen solange erhalten, bis sich die Geschwindigkeitsvektoren der betroffenen Teilchen ändern. Dies ist nach jeder Iteration bei einem Gas-Wand-Stoß für 1 Teilchen, bei einem Gas-Gas-Stoß für 2 Teilchen der Fall. Im Vergleich zu den ortsfesten Nachbarschaftslisten mußte bei jeder Translation eines Teilchens

geprüft werden, ob es seinen aktuellen Quader verläßt und gegebenenfalls von einer Liste aus- und in eine andere Liste eingetragen werden. Bei den Teilchen-Nachbarschaftslisten müssen je Iteration nur maximal 2 Nachbarschaftslisten neu aufgebaut werden.

Allerdings ist die Aktualisierung der Nachbarschaftsliste aufwendiger. Von den veränderten Geschwindigkeitsvektoren sind nicht nur die stoßenden Teilchen selbst betroffen, sondern auch früher mögliche Stoßpartner. Durch die veränderten Geschwindigkeitsvektoren kommen neue Stoßpartner in Frage, alte Stoßpartner fallen weg. Die Aktualisierung einer Teilchen-Nachbarschaftsliste für das Teilchen mit der Nummer i umfaßt also folgende Schritte:

- Entfernen aller Stoßpartner p_i
- Untersuchung aller Teilchen mit der Nummer $j < i$: Diese Teilchen können das untersuchte Teilchen referenzieren, wenn die Bedingungen für einen Gas-Gas-Stoß erfüllt sind, wird Teilchen i in die Nachbarschaftsliste p_j eingetragen.
- Untersuchung aller Teilchen $j > i$: Das Teilchen mit der Nummer j wird als Stoßpartner in die Nachbarschaftsliste p_i eingetragen, sofern es die Bedingungen für einen Gas-Gas-Stoß erfüllt.

Im Leapfrog-Algorithmus wird zur Bestimmung des nächsten Gas-Gas-Stoßereignisses von Teilchen i einfach seine Liste p_i abgearbeitet und sofort t_{GG} nach Gleichung (3.16) bestimmt. Eine Prüfung der drei Stoßkriterien ist nicht mehr erforderlich, da die Nachbarschaftsliste nur solche Teilchen enthält, die dieser Prüfung bereits standhalten konnten.

In der Praxis hat sich diese Form der Teilchen-Nachbarschaftslisten bewährt. Obwohl die Aktualisierung aufwendiger ist, müssen doch weniger Listen verwaltet werden. Bei den ortsfesten Nachbarschaftslisten muß ein ökonomisches Verhältnis aus Quadergröße und Zahl abzufragender Hüllen um den eigenen Quader gefunden werden. Diese Optimierung ist für Teilchen-Nachbarschaftslisten nicht erforderlich.

3.4.3 Impuls- und Energieerhaltung

Im Harte-Kugel-Modell werden unter den Gasteilchen völlig elastische Stöße angenommen, die Summe der Impulse und die Summe der kinetischen Energien ist vor und nach einem Stoß dem Betrag nach gleich:

$$\left| m_i \vec{u}_i + m_j \vec{u}_j \right| = \left| m_i \vec{v}_i + m_j \vec{v}_j \right| \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{2} m_i \vec{u}_i^2 + \frac{1}{2} m_j \vec{u}_j^2 = \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 + \frac{1}{2} m_j \vec{v}_j^2 \quad (3.20)$$

Es stehen m_i, m_j für die Massen der Stoßpartner, \vec{u}_i, \vec{u}_j für die Geschwindigkeitsvektoren der Stoßpartner *vor* dem Stoß sowie \vec{v}_i, \vec{v}_j für die Geschwindigkeitsvektoren der Teilchen *nach* dem Stoß (s. [53, 54]).

Die Geschwindigkeitsvektoren der Stoßpaare müssen zuvor in jeweils zwei Vektoren zerlegt werden. Eine Komponente zeigt in Richtung der Stoßnormale ($u_i^{\vec{n}}$ bzw. $u_j^{\vec{n}}$), die andere Komponente bildet den Restvektor \vec{r}_i bzw. \vec{r}_j .

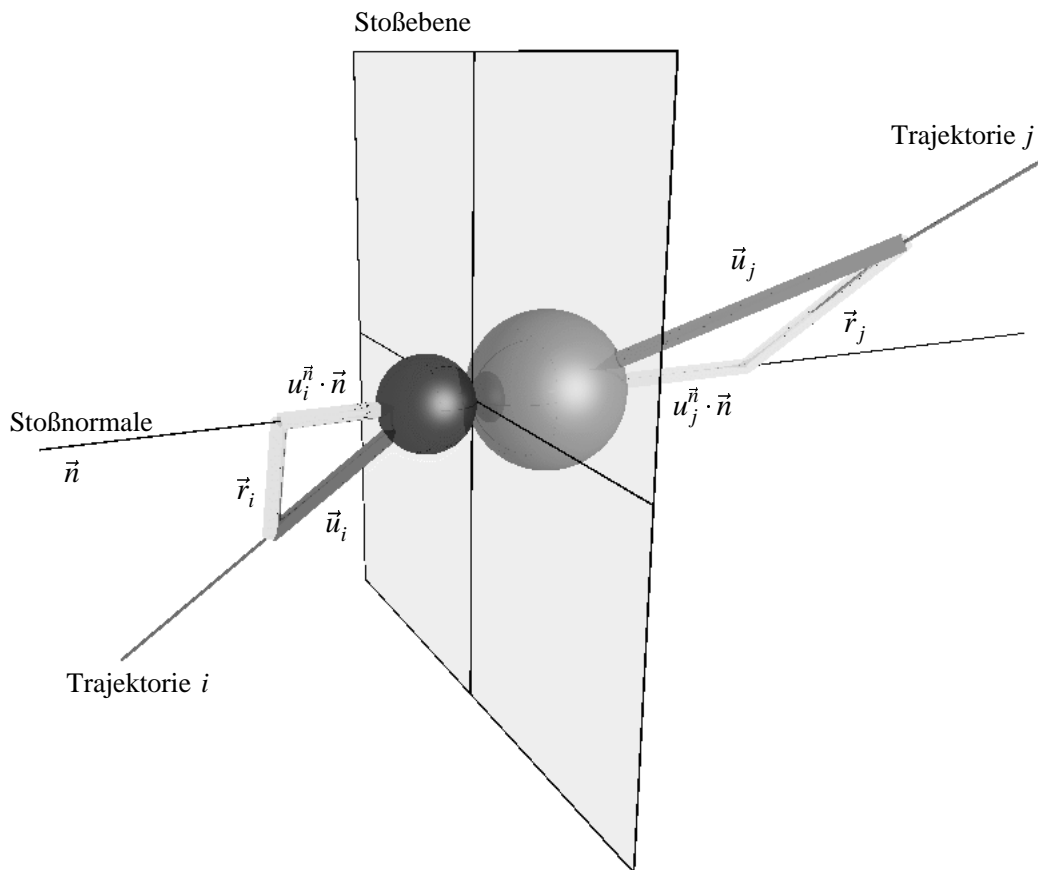


Abb. 3.6: Geschwindigkeitsvektor-Zerlegung beim Gas-Gas-Stoß.

Die Komponenten werden wie folgt gebildet:

$$\begin{aligned}
 \vec{n} &= \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 u_i^{\vec{n}} &= \vec{u}_i \cdot \vec{n} \\
 u_j^{\vec{n}} &= \vec{u}_j \cdot \vec{n} \\
 \vec{r}_i &= \vec{u}_i - u_i^{\vec{n}} \cdot \vec{n} \\
 \vec{r}_j &= \vec{u}_j - u_j^{\vec{n}} \cdot \vec{n}
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Die Stoßnormale \vec{n} ergibt sich aus dem auf die Länge 1 normierten Abstandsvektor zwischen dem Teilchen i und j . Sie steht senkrecht auf der in Abbildung 3.6 gezeigten Stoßebene.

Durch Umformung der Gleichungen (3.19) und (3.20) erhält man die Geschwindigkeitsvektorbeträge der Gas-Gas-Stoßpartner nach dem Stoß:

$$\begin{aligned}
 v_i^{\vec{n}} &= \frac{m_i - m_j}{m_i + m_j} \cdot u_i^{\vec{n}} + \frac{2m_j}{m_i + m_j} \cdot u_j^{\vec{n}} \\
 v_j^{\vec{n}} &= \frac{m_j - m_i}{m_i + m_j} \cdot u_j^{\vec{n}} + \frac{2m_i}{m_i + m_j} \cdot u_i^{\vec{n}}
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Es sind $v_i^{\vec{n}}$ und $v_j^{\vec{n}}$ die Komponenten der Geschwindigkeitsvektoren in Richtung der Stoßnormale \vec{n} des Gas-Gas-Stoßpaares (ij) nach dem Stoß und $u_i^{\vec{n}}$, $u_j^{\vec{n}}$ die Komponenten in Richtung der Stoßnormalen \vec{n} vor dem Stoß.

Um die konstanten Terme $\Delta_{ij} = \frac{m_i - m_j}{m_i + m_j}$ und $\Lambda_i = \frac{2m_i}{m_i + m_j}$ sowie $\Lambda_j = \frac{2m_j}{m_i + m_j}$ nicht für jeden Gas-Gas-Stoß erneut berechnen zu müssen, werden sie vor der Simulation für alle denkbaren Teilchensortenkombinationen eines Stoßpaares vorausberechnet, Gleichung (3.22) lautet dann:

$$\left. \begin{aligned}
 v_i^{\vec{n}} &= \Delta_{ij} \cdot u_i^{\vec{n}} + \Lambda_j \cdot u_j^{\vec{n}} \\
 v_j^{\vec{n}} &= -\Delta_{ij} \cdot u_j^{\vec{n}} + \Lambda_i \cdot u_i^{\vec{n}}
 \end{aligned} \right\} \tag{3.23}$$

Mit der Stoßnormale können die nach Gleichung (3.22) bestimmten Geschwindigkeitsvektorkomponenten zu den Geschwindigkeitsvektoren \vec{v}_i und \vec{v}_j nach dem Gas-Gas-Stoß konstruiert werden:

$$\left. \begin{aligned}
 \vec{v}_i &= v_i^{\vec{n}} \cdot \vec{n} + \vec{r}_i \\
 \vec{v}_j &= v_j^{\vec{n}} \cdot \vec{n} + \vec{r}_j
 \end{aligned} \right\} \tag{3.24}$$

($v_i^{\vec{n}}$ und $v_j^{\vec{n}}$ ergeben sich dabei aus Gleichung (3.22)).

3.5 Gas-Wand-Stoßdynamik

3.5.1 Berechnung der Stoßkoordinaten

Wenn die simulierten Gasteilchen bezüglich ihrer Gas-Wand-Stoßdynamik als punktförmig betrachtet werden, müssen bei der Vorausberechnung des nächsten Gas-Wand-Stoßereignisses ausschließlich Stöße mit Flächen berücksichtigt werden. Kanten- und Eckenstöße kommen nicht vor.

Für einen Flächenstoß ist die Berechnung einfach, es muß lediglich die Lage und Orientierung der Wand bekannt sein. Allgemein gilt:

$$\vec{t}_i + t_{\text{GW}} \cdot \vec{v}_i = \vec{f} + a \cdot \vec{e}_a + b \cdot \vec{e}_b \quad (3.25)$$

Dabei spannen die Vektoren \vec{e}_a und \vec{e}_b die Ebene der Phasengrenzfläche auf, \vec{f} ist der Stützvektor der Fläche. Mit den Skalaren a und b lassen sich beliebige Punkte auf der Fläche ansprechen.

Die Wände im VoxelSpace sind stets parallel zu den Koordinatenachsen. Zwei Komponenten der Vektoren \vec{e}_a und \vec{e}_b sind daher immer Null (fett gedruckt):

$$\begin{aligned} (xy) - \text{Ebene} : \quad \vec{e}_a^{(xy)} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_b^{(xy)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} \\ (xz) - \text{Ebene} : \quad \vec{e}_a^{(xz)} &= \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{0} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_b^{(xz)} = \begin{pmatrix} 0 \\ \mathbf{0} \\ 1 \end{pmatrix} \\ (yz) - \text{Ebene} : \quad \vec{e}_a^{(yz)} &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_b^{(yz)} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Formuliert man Gleichung (3.25) in Komponentendarstellung, erhält man folgende Vereinfachungen (am Beispiel der (xy)-Ebene):

$$t_{x,i} + t_{\text{GW}} \cdot v_{x,i} = f_x + a \cdot 1 + b \cdot 0 \quad (3.27)$$

$$t_{y,i} + t_{\text{GW}} \cdot v_{y,i} = f_y + a \cdot 0 + b \cdot 1 \quad (3.28)$$

$$t_{z,i} + t_{\text{GW}} \cdot v_{z,i} = f_z + a \cdot 0 + b \cdot 0 \quad (3.29)$$

Hier sind $t_{x,i}$, $t_{y,i}$ und $t_{z,i}$ die Komponenten des Ortsvektors \vec{t}_i , t_{GW} die Zeitspanne bis zum Gas-Wand-Stoß, $v_{x,i}$, $v_{y,i}$, und $v_{z,i}$ die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors \vec{v}_i ; f_x , f_y ,

und f_z die Komponenten zum Ortsvektor der Phasengrenzfläche sowie a und b die Skalare für die Ebenengleichung (3.25).

Für dieses Beispiel sind die z -Komponenten der Vektoren \vec{e}_a und \vec{e}_b Null, die unbekanntes Skalare a und b fallen in Gleichung (3.29) daher weg. Die Gleichung erlaubt jetzt die Bestimmung der Zeitspanne bis zum nächsten Gas-Wand-Stoß t_{GW} :

$$t_{\text{GW}} = \frac{f_z - t_{z,i}}{v_{z,i}} \quad (3.30)$$

Diese Lösung beschreibt den Durchstoßpunkt der Trajektorie auf der Wand. Er entspricht den Stoßkoordinaten eines punktförmigen Teilchens.

Durch eine Fallunterscheidung kann Gleichung (3.30) für alle anderen Lagen der Phasengrenzflächen angepaßt und individuell gelöst werden. Darüber hinaus ist eine weitere Prüfung der Koordinaten des Stoßes nötig, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

3.5.2 Abfrage der N_{26} -Nachbarschaft

In Abschnitt 2.1.3 wurden die Datenstrukturen zur Speicherung der Nachbarschaftsverhältnisse eines Voxels vorgestellt. Diese sind in einer Bitmuster-Struktur hinterlegt und werden hier zur Abfrage möglicher Gas-Wand-Stöße herangezogen.

Zunächst wird bestimmt, in welchem Voxel sich das untersuchte Teilchen aufhält. Nur wenn dieser Voxel mindestens einen Festvoxel in seiner N_{26} -Nachbarschaft besitzt (ein sogenannter Wandvoxel), ist überhaupt eine Abfrage möglicher Gas-Wand-Stöße für dieses Teilchen erforderlich. Durch die UND-Verknüpfung des Bitmusters der vorliegenden Festvoxel-Nachbarschaft mit dem Bitmuster abzufragender Flächen-Nummern für die Geschwindigkeitsvektor-Orientierung des Teilchens ergeben sich maximal 3 Flächen, die als „Partner“ für einen Gas-Wand-Stoß in Frage kommen (s. Tab. 2.1).

Bei genügend hoher Teilchenzahldichte ist der zeitliche Abstand zwischen zwei Stoßereignissen des gesamten Ensembles so gering, daß ein Teilchen, das nicht im eigenen Voxel zu einem Gas-Wand-Stoßereignis führt, nicht weiter untersucht werden muß: Die Zeitspanne bis zum Stoßereignis an einer Wand eines entfernteren Nachbarvoxels wäre in jedem Fall größer.

Das Eintreten eines Gas-Wand-Stoßes muß daher stets geprüft werden (s. Abb. 3.7). Das untersuchte Teilchen wird dazu probeweise um die in der ermittelten Zeitspanne t_{GW} zurückgelegte Strecke translatiert und die neue Teilchenposition mit der alten Position verglichen.

Liegt der vermeintliche Gas-Wand-Stoß im eigenen Voxel, tritt er in jedem Fall ein. Liegt der Gas-Wand-Stoß innerhalb eines über eine Fläche benachbarten Voxels, ist der Stoß nur dann erlaubt, wenn dieser Nachbarvoxel einen über die gleiche Fläche benachbarten Festvoxel

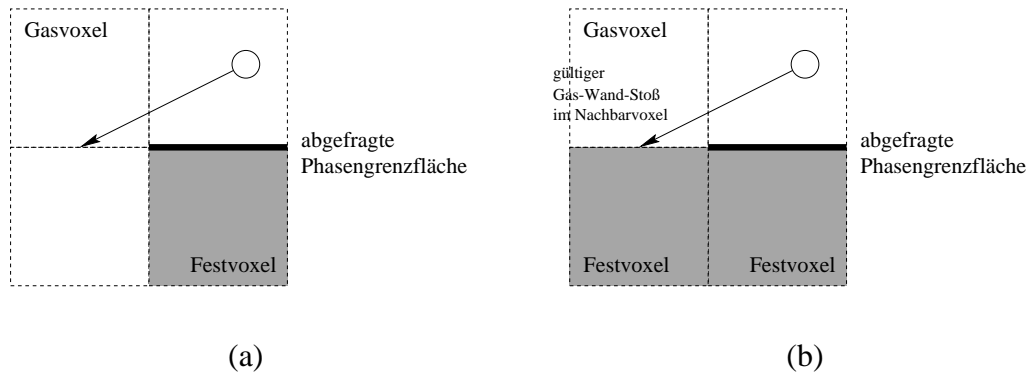


Abb. 3.7: Prüfung auf Eintreten eines Gas-Wand-Stoßes (zweidimensionale Darstellung) – (a) kein Gas-Wand-Stoß, (b) Gas-Wand-Stoß tritt ein, obwohl er im Nachbarvoxel stattfindet.

besitzt. Diese Situation ist in Abb. 3.7 (b) illustriert. Abbildung 3.7 (a) zeigt den Fall eines ungültigen Gas-Wand-Stoßes im Nachbarvoxel.

3.5.3 Reflexionsgesetze

Nach der Ermittlung des Zeitpunkts eines Gas-Wand-Stoßes, wird (nach der Translation aller Teilchen) der Geschwindigkeitsvektor des betroffenen Teilchen geändert. Dazu muß der Mechanismus der Wechselwirkung eines Gasmoleküls mit der Phasengrenze modelliert werden.

Im allgemeinen geht man davon aus, daß das Teilchen kurzzeitig adsorbiert und anschließend wieder desorbiert wird. Diese Vorgänge werden im folgenden vereinfachend unter dem Begriff Streuung bzw. Reflexion zusammengefaßt. Eine Diskussion über verschiedene Modelle der Streuung eines Gasteilchens an der Wand eines porösen Systems wurde bereits im Jahr 1909 von KNUDSEN und später von CLAUSING und VON SMOLUCHOWSKI vorgenommen. [55, 56, 57, 58, 59, 60, 61] Der Winkel zwischen der Trajektorie nach dem Stoß und dem Normalenvektor der Oberfläche ist dabei vom Einfallswinkel unabhängig. Dies ist schnell einsichtig: Nimmt man die sogenannte spiegelnde Reflexion an – es gilt „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“ – stellt die Wand keinen zusätzlichen Transportwiderstand dar. Jedes Teilchen, das in eine Kapillare auf der einen Seite eindringt, muß es zwangsläufig auf der anderen Seite wieder verlassen, die sogenannte Durchgangswahrscheinlichkeit ist immer 1.

Dieses Verhalten widerspräche der Beobachtung: Das Vorhandensein einer Wand beeinflußt den Diffusionsprozeß. Aus diesem Grund kann, solange Gas-Wand-Stöße vorherrschen, nur der Streuprozeß an der Wand dafür verantwortlich gemacht werden, daß die Durchgangswahrscheinlichkeit kleiner als 1 wird. Einige Teilchen werden von der Kapillare „reflektiert“, sie verlassen das System auf derselben Seite, auf der sie eingetreten sind.

Die Annahme eines an der Wand nach dem Kosinus-Gesetz streuenden Teilchens hat sich schließlich durchgesetzt. Messungen an Einkristalloberflächen können diese Annahme teilweise belegen. [62, 63] Danach erfolgt die Desorption des Gasteilchens vorwiegend senkrecht zur Oberfläche (s. Abb. 3.8), die zugehörige Dichtefunktion gibt Gleichung (3.31) wieder:

$$h(\vartheta^*) = \cos \vartheta^* \quad (3.31)$$

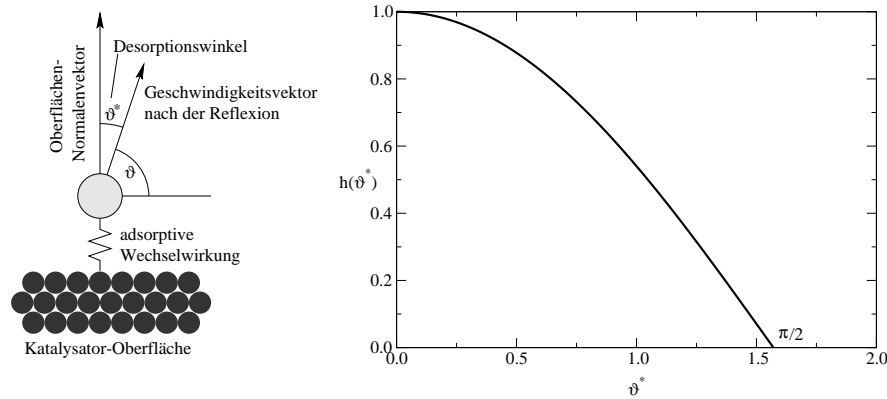


Abb. 3.8: Winkelverteilung bei der Desorption eines Gasteilchens nach dem Kosinus-Gesetz.

Für die Desorptionsrichtung werden im folgenden die Winkel φ und ϑ verwendet. Ihre Bedeutung ist mit dem Breiten- und Längengrad, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, vergleichbar. Der „Längengrad“ φ , auch als Äquatorwinkel bezeichnet, hat seinen Nullpunkt auf der x -Achse und nimmt hier Winkel zwischen 0° und 360° bzw. $0 \leq \varphi < 2\pi$ an. Für den Breitengrad, oder Höhenwinkel ϑ liegt der Wertebereich zwischen $-90^\circ \leq \vartheta \leq +90^\circ$ bzw. $-\frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq +\frac{\pi}{2}$. Für die Winkelverteilung des Geschwindigkeitsvektors nach einem Gas-Wand-Stoß sind nur Höhenwinkel zwischen 0° und 90° sinnvoll. Zum besseren Verständnis wird im folgenden der Winkel ϑ^* im Zusammenhang mit Verteilungsfunktionen verwendet. Er liegt zwischen dem Normalenvektor des Elementes und der Trajektorie des reflektierten Teilchens und wird auch als Normalenwinkel bezeichnet. Es gilt $\vartheta^* = \pi/2 - \vartheta$.

Zu jedem Winkel ϑ^* der in Abbildung 3.8 gezeigten Verteilung gehört ein beliebiger, gleichverteilter Winkel φ . Nach dieser Vorstellung gehört zu jedem ϑ^* ein Umkreis auf der Kugeloberfläche. Je näher dieser Kreis an einem Pol liegt, desto geringer ist der Umkreis. Am Äquator hat der Kreis den größten Umfang.

Die Zahl der Teilchen n_{ϑ^*} , deren Trajektorie nach N Reflexionen die Fläche zwischen zwei Umkreisen des Winkels ϑ^* und $\vartheta^* + d\vartheta^*$ durchstößt, ergibt sich aus der Häufigkeitsverteilung in Gleichung (3.31):

$$n_{\vartheta^*} = N \cdot \int_{\vartheta^*}^{\vartheta^* + d\vartheta^*} h(\vartheta^*) d\vartheta^* \quad (3.32)$$

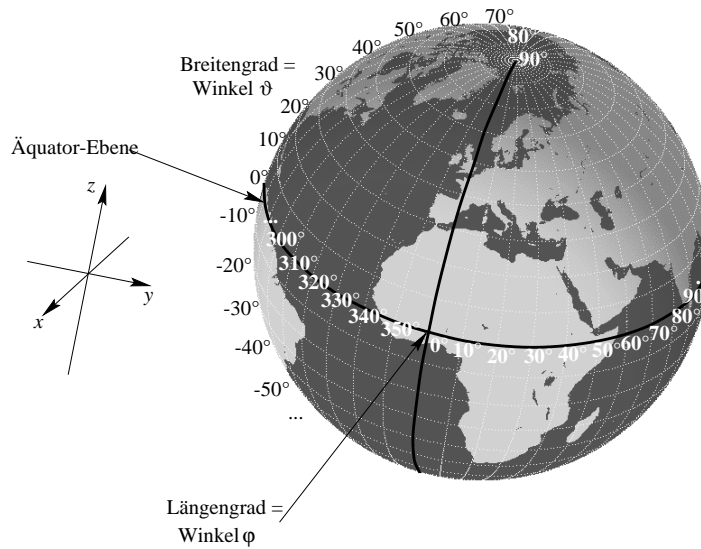


Abb. 3.9: Bedeutung der Winkel φ und ϑ am Beispiel der Erdkugel.

Stellt man jeden Durchstoßpunkt einer Trajektorie durch eine um den Reflexionsort umschriebene Halbkugel nach 5 000 Reflexionen mit einem Punkt dar, erhält man das in Abbildung 3.10 gezeigte Profil. Die Halbkugel ist hier in der zweidimensionalen Projektion aus der Sicht über dem Zenit (Nordpol) dargestellt, die konzentrischen Kreise deuten die Flächenelemente der Breite $d\vartheta^*$ an. Gleichung (3.32) folgend ergibt sich eine Häufung der Punkte in der Bildmitte, die meisten Teilchen werden in dieser Richtung gestreut. Am Rand deutet eine geringe Punktdichte darauf hin, daß nur wenige Teilchen in Richtung des Äquators, also waagrecht zur streuenden Oberfläche, reflektiert werden.

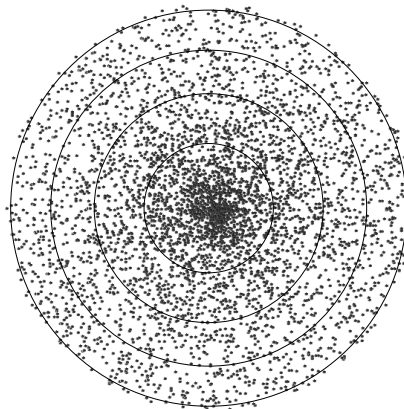


Abb. 3.10: Darstellung der Kosinus-Verteilung mit Hilfe der Durchstoßpunkte der Trajektorien durch eine gedachte Halbkugel über dem Reflexionsort (2D-Projektion).

Untersuchungen der inneren Oberfläche eines porösen Katalysators haben gezeigt, daß die dort angetroffenen Flächenelemente keinesfalls glatt sind. Die durch das Rekonstruktionsverfahren entstandenen Phasengrenzflächen der Voxel haben also im korrespondierenden

realen porösen Medium eine „rauhe“ Oberfläche. Abbildung 3.11 illustriert, wie man sich reale Oberflächenstrukturen einer rekonstruierten Phasengrenzfläche vorstellen muß. Abbildung 3.11 (a) zeigt eine gedachte reale Oberfläche mit geringer Rauheit. Von Abbildung 3.11 (b) bis (d) nimmt die Rauheit zu.

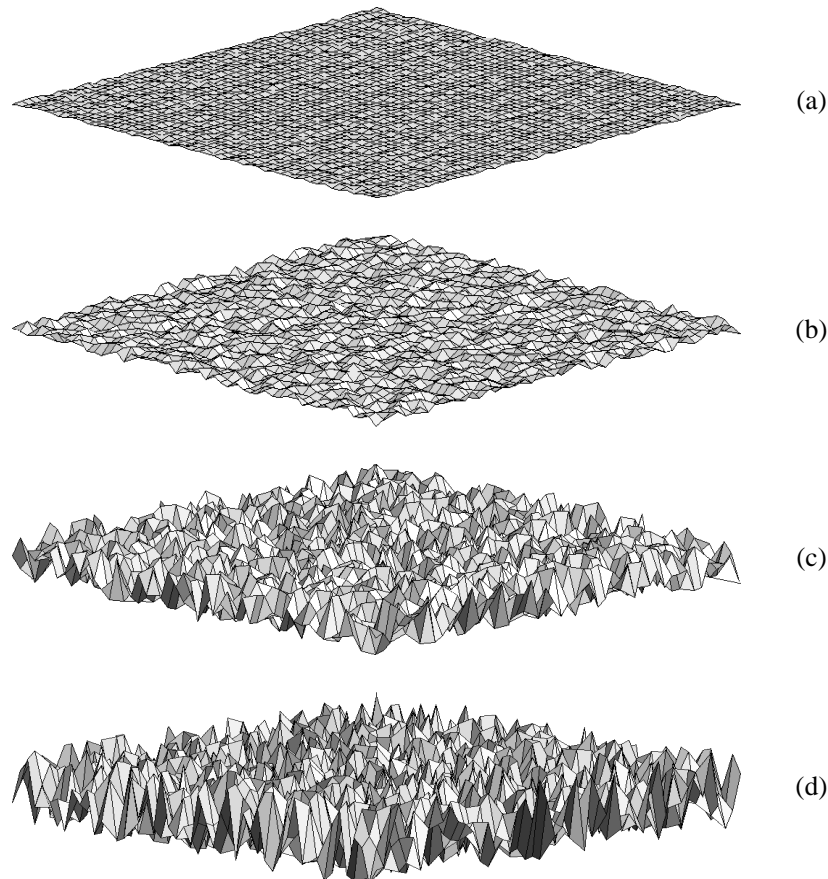


Abb. 3.11: Modell der realen Oberflächenstruktur einer rekonstruierten Phasengrenzfläche.

Um der eigentlichen Struktur eines rekonstruierten Flächenelements im VoxelSpace-Modell Rechnung zu tragen, können andere Streumodelle als das Kosinus-Gesetz zum Einsatz kommen. Die effektive Winkelverteilung der reflektierten Gasteilchen ist dann als Mischung aus beliebig angeordneten Oberflächenelementen und der als gültig angenommenen Reflexion nach dem Kosinus-Gesetz zu verstehen. Abbildung 3.12 illustriert, wie der resultierende Reflexionswinkel zustandekommt. Mit φ_s und ϑ_s wird das Winkelpaar bezeichnet, das die Kippung des Oberflächenelements beschreibt, φ_c und ϑ_c ist das zur Kosinus-Reflexion gehörende Winkelpaar.

Da keine genauen Informationen über die Verteilung der Oberflächenelemente verfügbar sind, muß von einer Gleichverteilung des Neigungswinkels gegenüber der idealen Oberflä-

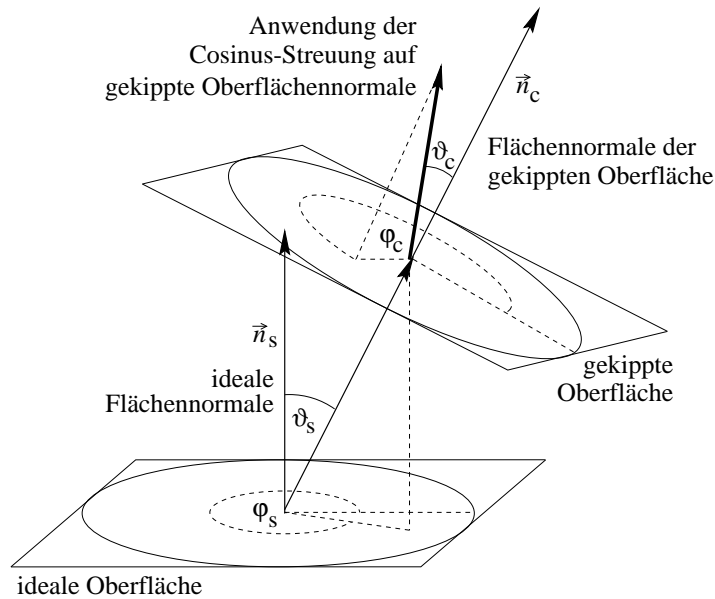


Abb. 3.12: Kopplung eines gekippten Oberflächenelements mit dem Kosinus-Streuer.

che ausgegangen werden, die Verteilungsfunktionen für φ_s und ϑ_s lauten daher:

$$\begin{aligned}
 h(\varphi_s) &= \frac{1}{2\pi} \\
 h(\vartheta_s) &= \frac{2}{\pi}
 \end{aligned}
 \tag{3.33}$$

In einer einfachen Simulation kann gezeigt werden, daß die Kombination der gekippten Oberflächenelemente nach Gleichung (3.33) mit der Kosinus-Verteilung laut Gleichung (3.31) zu einer isotropen Streuung führt (s. Abbildung 3.13 (a)).

Das Modell des isotropen Streuers reflektiert die Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle drei Raumrichtungen. Eine über den Reflexionsort beschriebene Halbkugel sollte von den Trajektorien der reflektierten Teilchen also gleichmäßig durchstoßen werden (wie in Abbildung 3.13 (b) nach 5 000 Reflexionen gezeigt). Die scheinbare Dichtezunahme am Rand der Halbkugel entsteht durch die zweidimensionale Projektion auf die Papierebene.

Welchen Einfluß der Reflexionsmechanismus auf die Simulationsergebnisse haben kann, wird in Abschnitt 3.7 erörtert.

3.6 Einfache Anwendungen des Simulationsalgorithmus

3.6.1 Überprüfung einfacher physikalischer Gesetzmäßigkeiten

Durch die Vorgabe des Teilchenensembles in der molekulardynamischen Simulation ergibt sich die *mittlere freie Weglänge* als „physikalische Eigenschaft“ des Modellsystems.

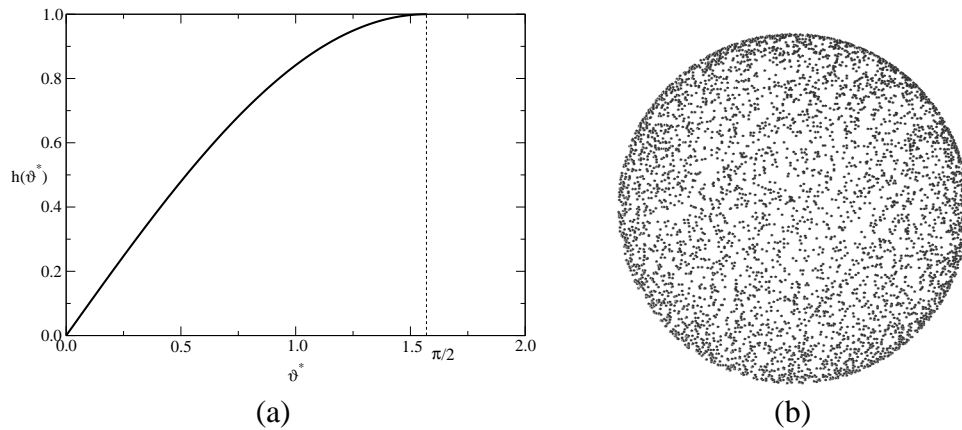


Abb. 3.13: Verteilung der Desorptionswinkel für den isotropen Streuer. Funktion $h(\vartheta^*)$ (a) und Profil (b).

Stellt man sich das Teilchenensemble als ruhend vor, in dem sich nur ein einziges Teilchen bewegt, so durchläuft das Teilchen zwischen zwei Stößen das Volumen $\sigma \cdot \lambda$, wobei $\sigma = \pi (r_i + r_j)^2$ der Stoßquerschnitt der zusammenstoßenden Teilchen i und j ist. In diesem Volumen befindet sich genau ein Teilchen, nämlich das gestoßene. Die Teilchenzahldichte ist also:

$${}_1N = \frac{1}{\sigma \cdot \lambda} \quad (3.34)$$

die mittlere freie Weglänge eines Teilchens in diesem System ist daher:

$$\lambda = \frac{1}{{}_1N \cdot \sigma} \quad (3.35)$$

Wenn die Bewegung der gestoßenen Teilchen berücksichtigt werden soll, muß die mittlere Relativgeschwindigkeit des stoßenden Teilchens bestimmt werden. Ihr Betrag ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$v_{\text{rel}}^2 = \left| \vec{v}_i - \vec{v}_j \right|^2 = \left| \vec{v}_i \right|^2 + \left| \vec{v}_j \right|^2 - 2v_i v_j \cos \gamma \quad (3.36)$$

Die Geschwindigkeitsvektoren des Stoßpaares sind hier mit \vec{v}_i und \vec{v}_j bezeichnet, v_i und v_j sind die jeweiligen Beträge und γ der zwischen den Vektoren eingeschlossene Winkel. Für isotrope Ensemble entfällt der Term $\cos \gamma$, es gibt keine Vorzugsrichtungen für die gegenseitige Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren.

Die gemittelten quadrierten Geschwindigkeiten erhält man aus der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (3.37)$$

$$v_{\text{rel}}^2 = \frac{3k_{\text{B}}T}{m_i} + \frac{3k_{\text{B}}T}{m_j} \quad (3.38)$$

Für Teilchen identischer Masse gilt $m_i = m_j$, für die gemittelte Relativgeschwindigkeit bedeutet dies:

$$\overline{v_{\text{rel}}} = \sqrt{2} \cdot \overline{v} \quad (3.39)$$

Die Relativgeschwindigkeit ist also um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als die mittlere Geschwindigkeit des Teilchenensembles. Unter Berücksichtigung der Bewegung des gestoßenen Teilchens muß die mittlere freie Weglänge dann um den Faktor $1/\sqrt{2}$ kleiner sein, es gilt:

$$\lambda_{\text{M}} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot N \cdot \sigma} \quad (3.40)$$

Dabei bezeichnet λ_{M} die sogenannte MAXWELL-BOLTZMANNsche mittlere freie Weglänge. Die Anwesenheit einer Wand beeinflusst dagegen den Zahlenwert der mittleren freien Weglänge im Vergleich zum freien Gasraum. Neben den Gas-Gas-Stößen kommen hier auch Gas-Wand-Stöße hinzu, welche die freie Weglänge zwischen zwei Stößen verändern. Je nach Teilchenzahldichte ist die effektive mittlere freie Weglänge λ_{eff} von der mittleren freien Hohlraumweite \overline{h} (dem mittleren Abstand zwischen zwei Wänden im porösen System) abhängig. Der Quotient aus mittlerer freier Weglänge und mittlerer Hohlraumweite ist die sogenannte KNUDSEN-Zahl:

$$Kn = \frac{\lambda}{\overline{h}} \quad (3.41)$$

Ist der Zahlenwert von Kn groß, so ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Gas-Gas-Stößen groß gegenüber der Hohlraumweite, es finden also hauptsächlich Gas-Wand-Stöße statt. Das System befindet sich im sogenannten KNUDSEN-Gebiet, es gilt:

$$\lambda_{\text{eff}} \approx \overline{h}$$

Nimmt Kn dagegen kleine Werte an, so ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Gas-Gas-Stößen kleiner als die Hohlraumweite. Es überwiegen Gas-Gas-Stöße, das System befindet sich im *Gasdiffusions*-Gebiet. Hier gilt:

$$\lambda_{\text{eff}} \approx \lambda_{\text{M}}$$

In der molekulardynamischen Simulation kann λ_{eff} mit Hilfe des sogenannten Zeitmittels bestimmt werden. Dazu wird aus der verstrichenen Systemzeit die von allen Teilchen im Mittel zurückgelegte Strecke bestimmt. Die effektive mittlere freie Weglänge ist dann:

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{\Delta t \cdot \overline{v}}{z_{\text{S}} \cdot N} \quad (3.42)$$

Hier ist z_S die Anzahl der Gas-Wand- und Gas-Gas-Stöße, N die Zahl der Teilchen des Ensembles, Δt die vergangene Systemzeit und \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen.

Eine weitere physikalische Größe des Modellsystems ist der Teilchenfluß \vec{j}_i . Die Zahl der Teilchen mit der Sorte i , die pro Zeiteinheit durch eine Fläche A treten, ergibt sich aus Gleichung (3.43):

$$\vec{j}_i = \vec{e}_A \cdot \left(\frac{\dot{n}_i}{A} \right) = \vec{e}_A \cdot \left(\frac{1}{A} \cdot \frac{n_i}{\Delta t} \right) \quad (3.43)$$

Es bedeuten \dot{n}_i die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Fläche A getretenen Teilchen der Sorte i , n_i die Gesamtzahl der durchgetretenen Teilchen der Sorte i und Δt die vergangene Globalzeit. \vec{e}_A ist der Normalenvektor auf die Durchtrittsfläche A .

Aus dem Fluß \vec{j}_i läßt sich bei bekanntem Konzentrationsgradienten der Komponente i mit dem FICKSchen Gesetz der Diffusionskoeffizient $D_{i,\text{eff}}$ bestimmen:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i &= \frac{\dot{n}_i}{A} \cdot \vec{e}_A \\ \vec{j}_i &= -D_{i,\text{eff}} \cdot \text{grad} c_i \end{aligned} \quad (3.44)$$

Hier bedeutet $\text{grad} c_i$ der Konzentrationsunterschied der Teilchensorte i entlang der Diffusionsrichtung.

Auf diesen Zusammenhang wird bei der Simulation des WICKE-KALLENBACH-Experiments zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten zurückgegriffen (s. Abschnitt 3.6.3).

3.6.2 MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung

Ein erster Beweis für die Brauchbarkeit des Simulationsalgorithmus ist die Aufnahme der Geschwindigkeitsverteilung. Nur wenn die Gas-Gas-Stoßdynamik richtig implementiert wurde, muß sich, wenn Teilchen mit identischen Geschwindigkeitsvektorbeträgen ins System eingebracht werden, im Laufe der Simulation eine MAXWELL-BOLTZMANNsche Geschwindigkeitsverteilung einstellen.

Für dieses Experiment werden N Teilchen in ein würfelförmiges, allseitig geschlossenes System eingebracht. Die Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren ist in alle Raumrichtungen gleichverteilt (isotrop), ihre Beträge entsprechen der mittleren thermischen Geschwindigkeit \bar{v} passend zur ebenfalls vorgegebenen Masse M der Teilchen und der Temperatur T des Systems:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

Nach einer bestimmten Zahl von Gas-Gas-Stößen wird die Geschwindigkeitsverteilung der simulierten Teilchen aufgenommen.

Abbildung 3.14 zeigt die Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung mit fortschreitender Simulationszeit für 1 000 Stickstoffmoleküle in einem Würfel mit 10 nm Kantenlänge.

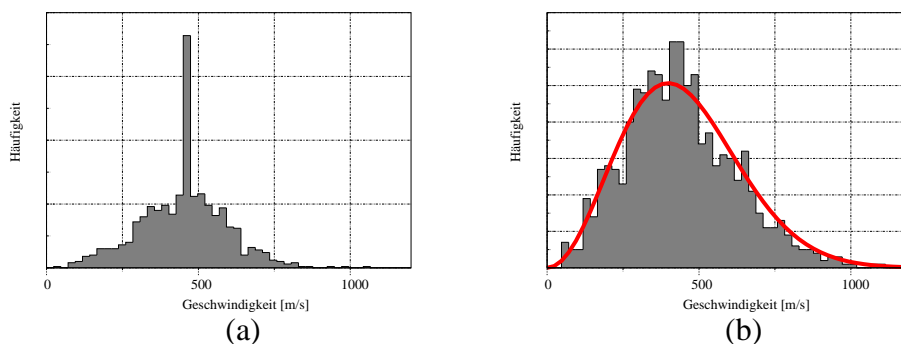


Abb. 3.14: Einstellen der MAXWELL-BOLTZMANNschen Geschwindigkeitsverteilung – (a) nach 100 Gas-Gas-Stößen, (b) nach 5000 Gas-Gas-Stößen.

In Abbildung 3.14 (a) erkennt man deutlich den ausgeprägten Peak bei der mittleren thermischen Geschwindigkeit (ca. 470 m/s), erst nach mehreren 1 000 Gas-Gas-Stößen stellt sich eine Verteilung ohne ausgeprägte Vorzugsgeschwindigkeit ein. Die ausgezogene Kurve in Abbildung 3.14 (b) zeigt die Anpassung mit Gleichung (3.2).

3.6.3 Simulation eines WICKE-KALLENBACH-Experiments

Die sicher interessanteste Anwendung der molekulardynamischen Simulation ist die Modellierung eines WICKE-KALLENBACH-Experiments. Dem Versuchsaufbau entsprechend (s. Abb. 1.8) kann der Simulationsalgorithmus implizit für einen konstanten Druckgradienten sorgen, indem die Teilchenzahl im simulierten System konstant gehalten wird.

Für die äquimolare Gegenstromdiffusion werden zwei unterscheidbare Teilchensorten gleicher Masse generiert. Die Simulation erlaubt es, physikalisch ununterscheidbare Teilchen verschieden „einzufärben“. Für das Computerprogramm ist es unerheblich, ob eine reale Meßmethode existierte, welche die Teilchen unterscheiden könnte.

Jedes Teilchen, das das Modellsystem auf einer offenen Seite verläßt, muß durch ein neues Teilchen ersetzt werden. Abbildung 3.15 zeigt den Mechanismus.

Bei den mit „Reflexion“ gekennzeichneten Teilchenpaaren handelt es sich um solche Teilchen, die das poröse Medium verlassen, ohne es durchquert zu haben. Die mit „Fluß“ gekennzeichneten Paare entstehen durch Teilchen, die das System tatsächlich durchquert ha-

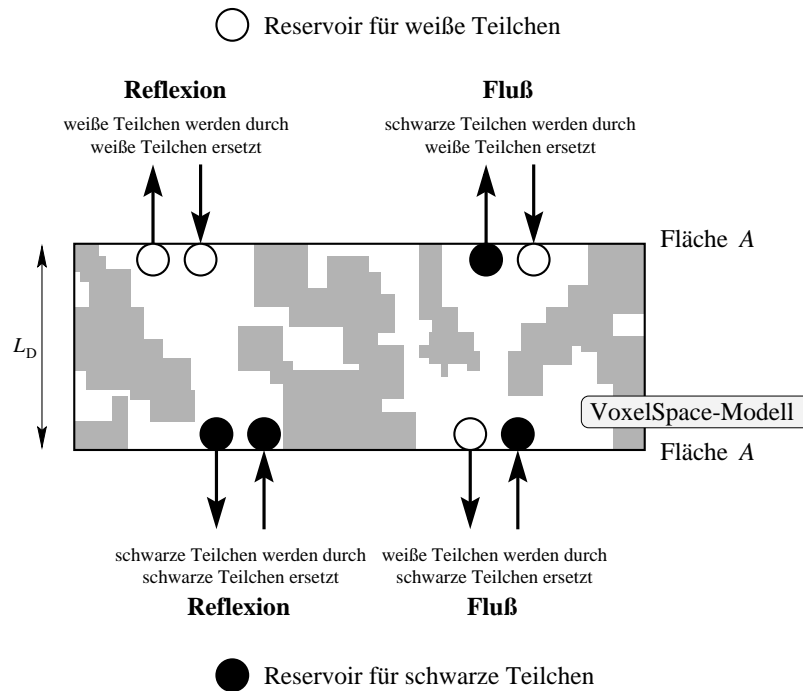


Abb. 3.15: Mechanismus der WICKE-KALLENBACH-Simulation.

ben. Diese Teilchen werden gezählt, um den Teilchenfluß nach Gleichung (3.43) zu berechnen. Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{i,\text{eff}}$ der simulierten Teilchensorte i ist dann:

$$\begin{aligned}
 D_{i,\text{eff}} &= \frac{\dot{n}_i}{A} \cdot \frac{L_D}{\Delta c_i} \\
 &= \frac{\dot{n}_i}{A} \cdot \frac{L_D \cdot V_P}{N_i}
 \end{aligned}
 \tag{3.45}$$

Es sind \dot{n}_i die Zahl der Teilchen der Sorte i , die pro Sekunde durch die Fläche A treffen, L_D die Länge des VoxelSpace-Modells entlang des Konzentrationsgradienten und Δc_i der Konzentrationsunterschied der Sorte i . Nach der in Abbildung 3.15 gezeigten Anordnung ist die Konzentration der Teilchen mit der Sorte i auf der Detektorseite jeweils 0, für Δc_i ist also einfach N_i/V_P zu schreiben. Dabei sind V_P das Porenvolumen und N_i die Zahl der Teilchen der Sorte i im VoxelSpace-Modell.

Für die hier simulierte äquimolare Gegenstromdiffusion sind die Flüsse im stationären Zustand auf beiden Seiten des Systems gleich groß, Gleichung (3.45) hätte daher ebensogut mit Komponente j formuliert werden können.

Trägt man den Kehrwert des Diffusionskoeffizienten, den sogenannten Diffusionswiderstand, gegen die Teilchenzahl im System auf, so erhält man eine Gerade. Abbildung 3.16 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes für eine Kapillare mit quadratischer Grundfläche für die Simulation von Stickstoff.

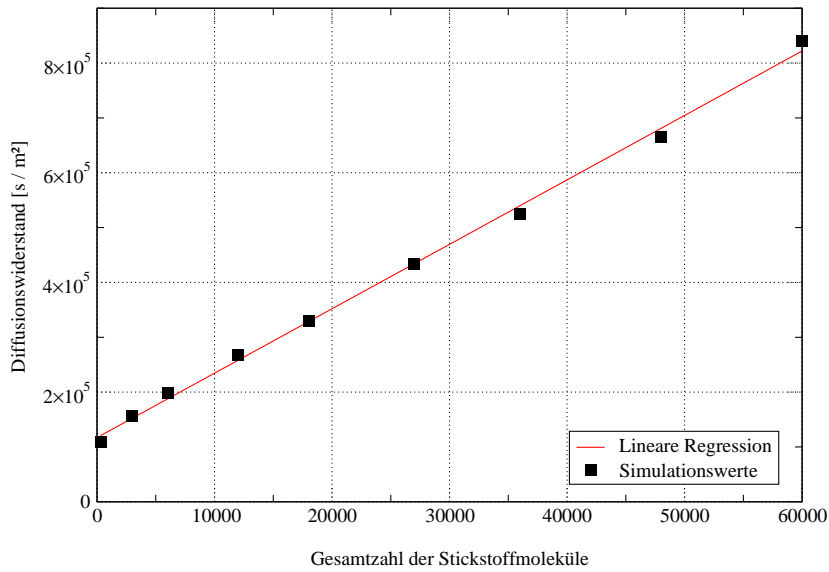


Abb. 3.16: Diffusionswiderstand in Abhängigkeit von der Teilchenzahl. Simulation mit Stickstoff, Kapillare mit quadratischer Grundfläche, isotrope Streuung an den Wänden. Kapillardimension: $30 \times 30 \times 300$ nm.

Diese Ergebnisse lassen sich in Grenzen mit den theoretischen Werten für KNUDSEN- und Gasdiffusion vergleichen. Im KNUDSEN-Diffusionsgebiet in zylindrischen Kapillaren mit dem Durchmesser d_K^z gilt für den Diffusionskoeffizienten D_{Kn} :

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} d_K^z \bar{v} \quad (3.46)$$

Im Bereich der Gasdiffusion sind die Dimensionen der Kapillare ohne Einfluß. Es gilt nach der kinetischen Gastheorie für den Diffusionskoeffizienten D_G :

$$D_G = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (3.47)$$

Nach BOSANQUET ist es nun möglich, beide Transportwiderstände, also die Kehrwerte der Diffusionskoeffizienten zu addieren, so als wäre ein reiner KNUDSEN-Transportprozeß mit einem reinem Gasdiffusionsprozeß hintereinander geschaltet [64]. Es gilt folgende Beziehung:

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_G} \quad (3.48)$$

Diese Beziehung kann mit den aus der Simulation bestimmten Werten verglichen werden. Dazu muß der Durchmesser der modellierten Kapillare mit quadratischem Querschnitt, d_K^q , mit einer nach KNUDSEN geforderten zylindrischen Kapillare in Einklang gebracht werden. Für gleiche Querschnittsflächen ist der Durchmesser der zylindrischen Kapillaren d_K^z , ihr

Radius entsprechend r_K^z :

$$\begin{aligned}\pi \cdot \left(\frac{d_K^z}{2}\right)^2 &= (d_K^q)^2 \\ d_K^z &= \frac{2d_K^q}{\sqrt{\pi}} \\ r_K^z &= \frac{d_K^q}{\sqrt{\pi}}\end{aligned}\tag{3.49}$$

Unter dem Durchmesser der Kapillare mit quadratischer Grundfläche d_K^q ist die Kantenlänge des Quadrats zu verstehen.

Setzt man Gleichung (3.49) in Gleichung (3.46) ein und das Resultat zusammen mit Gleichung (3.47) in die BOSANQUET-Beziehung (3.48), so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{3}{\bar{v}} \frac{\sqrt{\pi}}{2d_K^q} + N \cdot \frac{3}{\bar{v}} \frac{\sqrt{2}\pi r_{ij}^2}{V_K}\tag{3.50}$$

Es sind N die Zahl der Teilchen in der Kapillare mit dem Volumen V_K und r_{ij}^2 die Summe der Stoßradien der Teilchensorten i und j .

Gleichung (3.50) entspricht einer Geradengleichung, der Term

$$\frac{3}{\bar{v}} \frac{\sqrt{2}\pi r_{ij}^2}{V_K}$$

ist die Steigung der Geraden. Sie ist proportional zur mittleren freien Weglänge der Teilchen bei dem vorherrschenden Druck (bzw. der Teilchenzahldichte N/V_K). Der Term

$$\frac{3}{\bar{v}} \frac{\sqrt{\pi}}{2d_K^q}$$

ist der Achsenabschnitt, er entspricht dem KNUDSEN-Diffusionswiderstand einer zylindrischen Kapillare mit der selben Querschnittsfläche wie die quadratische Kapillare mit dem Durchmesser d_K^q . Ein Vergleich der theoretischen BOSANQUET-Geraden mit den Simulationsergebnissen für einen isotropen Gas-Wand-Streuer ist in Abbildung 3.17 gezeigt.

Man erkennt deutlich, daß die in der Simulation ermittelten Diffusionswiderstände geringer sind, als vorhergesagt. Die Neigung der Geraden stimmt dagegen mit der BOSANQUET-Geraden überein. Demnach ist allein der Diffusionswiderstand im KNUDSEN-Gebiet von der theoretischen Vorhersage verschieden. Die Ursache dafür ist in der abweichenden Geometrie der Kapillare mit quadratischem Querschnitt zu suchen. Der folgende Abschnitt wird weitere Erkenntnisse, die mit dem Gas-Wand-Streuer zusammenhängen, erläutern.

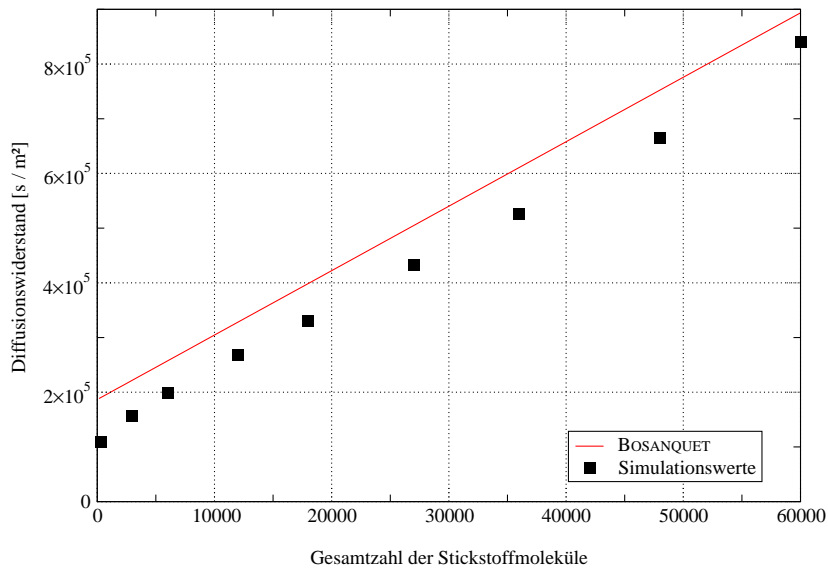


Abb. 3.17: Vergleich der Simulationsergebnisse mit der BOSANQUET-Geraden (Gleichung (3.50)).

3.6.4 Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes von der Kapillarlänge

Aufgrund theoretischer Untersuchungen für zylindrische Kapillaren endlicher Länge kamen CLAUSING [58] und VON SMOLUCHOWSKI [61] zu dem Schluß, daß der Diffusionswiderstand für kurze Kapillaren höher sein muß, als für Kapillaren unendlicher Länge. Zwar ist der zugrundeliegende Prozeß stets derselbe, die mathematische Beschreibung über den Konzentrationsgradienten nach dem FICKSchen Gesetz fordert allerdings einen divergierenden Fluß für kurze Kapillaren:

$$j_i = -D_i \cdot \frac{\Delta c_i}{L_D}$$

Wenn L_D (die Länge der Kapillare) gegen Null geht, muß, solange der Konzentrationsunterschied Δc_i und der Diffusionskoeffizient D_i konstant bleiben, zwangsläufig der Fluß j_i gegen unendlich streben. Da für den Fluß aber nur endlich viele Teilchen pro Zeiteinheit zur Verfügung stehen, ist diese Vorstellung physikalisch unsinnig.

CLAUSING formuliert daher einen Diffusionskoeffizienten, der von der Kapillarlänge, genauer vom Radius-zu-Länge-Verhältnis r/L_D , abhängig ist. Untersuchungen [65] haben gezeigt, daß im Bereich der KNUDSEN-Diffusion für zylindrische Kapillaren endlicher Länge gilt:

$$\frac{1}{D_{Kn}(r/L_D)} = \frac{1}{D_{Kn}(0)} + \frac{2,9 \cdot r/L_D}{D_{Kn}(0)} \quad (3.51)$$

Es stehen $D_{Kn}(0)$ für den KNUDSEN-Diffusionskoeffizient für eine unendlich lange Kapillare (s. Gleichung (3.46)) und $D_{Kn}(r/L_D)$ für den KNUDSEN-Diffusionskoeffizient einer Kapillaren mit dem Radius r und der Länge L_D .

Gleichung (3.51) entspricht wieder einer Geradengleichung. Der Achsenabschnitt ist der KNUDSEN-Diffusionskoeffizient für $r/L_D = 0$, also für eine unendlich lange Kapillare. In der Steigung verbirgt sich der KNUDSEN-Diffusionskoeffizient sowie der Faktor 2,9, das Verhältnis aus Steigung und Ordinaten-Achsenabschnitt. Er beschreibt das Ausmaß der Längenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Dieser Faktor wird im folgenden mit α bezeichnet. Je nach Gasdruck ist der Zahlenwert von α unterschiedlich.

Die im Rahmen der Simulation bestimmte Längenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten weist allerdings einen Faktor α zwischen 8 und 9 auf. Abbildung 3.18 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionswiderstands vom Radius-zu-Länge-Verhältnis der simulierten Kapillare mit quadratischem Querschnitt. Als Radius wurde der korrespondierende Radius einer zylindrischen Kapillare gleichen Querschnitts gewählt (s. Gleichung (3.49)).

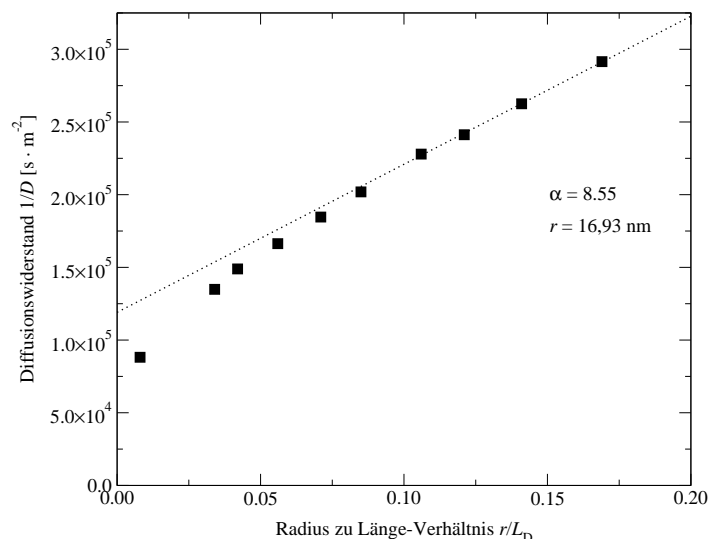


Abb. 3.18: Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes $1/D$ vom Radius-zu-Länge-Verhältnis r/L_D für die Simulation einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt und isotroper Streuung an den Wänden. Die ausgezogene Gerade entspricht einem Faktor $\alpha = 8,55$ (s. Gleichung (3.51)). Der Radius der untersuchten Kapillare beträgt $r = 16,93$ nm, die KNUDSEN-Zahl ist $Kn \approx 200$.

Wenn man den Graphen in Abbildung 3.18 genauer betrachtet, erkennt man, daß die Abhängigkeit des Diffusionswiderstands von der Kapillarlänge nicht linear verläuft. Im Bereich langer Kapillaren ist der Verlauf steiler als bei kurzen Kapillaren.

Der Einfluß des isotropen Gas-Wand-Streuers und die von der zylindrischen Kapillare abweichende Geometrie ist naturgemäß bei langen Kapillaren größer. Ein Teilchen erleidet auf der Strecke von Eingangs- zu Ausgangsfläche mehr Gas-Wand-Stöße als in einer kürzeren Kapillare. Der Einfluß des Gas-Wand-Streuers muß daher in langen Kapillaren größer sein als in kurzen Kapillaren.

Wie Abbildung 3.17 gezeigt hat, ist der Diffusionswiderstand in einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt und isotroper Streuung an den Wänden kleiner als die Vorhersage nach BOSANQUET für eine zylindrische Kapillare gleichen Querschnitts. Je länger die Kapillare wird, desto stärker muß sich diese Abweichung bemerkbar machen. Der Diffusionswiderstand nimmt stärker ab, die Steigung der Kurve ist größer (linker Teil in Abbildung 3.18). Für eine kurze Kapillare dagegen wirkt sich der Gas-Wand-Streuer kaum aus, die Steigung der Geraden ist flacher (rechter Teil in Abbildung 3.18).

Die Bedeutung der Längenabhängigkeit des KNUDSEN-Diffusionskoeffizienten und die Folge für die Simulation von Reaktionen wird in Kapitel 4 näher behandelt.

3.7 Einfluß der Gas-Wand-Stoßdynamik auf die Simulationsergebnisse

Wie VON SMOLUCHOWSKI Anfang des 20. Jahrhunderts erkannte, ist der Einfluß der Gas-Wand-Stoßdynamik auf den Transportwiderstand in Kapillaren beträchtlich. Für den Fall der Kosinus-Streuung an den Kapillarwänden ist die Situation in den hier diskutierten VoxelSpace-Modellen besonders weitreichend, da die Wände stets parallel oder senkrecht zueinander angeordnet sind. Abbildung 3.19 zeigt die Situation im Vergleich mit zylindrischen Kapillaren.

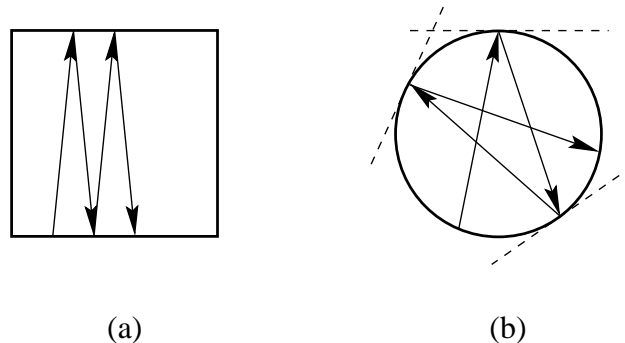


Abb. 3.19: Auswirkungen der Wandgeometrie bei nach Kosinus-Gesetz reflektierten Gasteilchen. – (a) VoxelSpace-Modellsysteme, (b) zylindrische Kapillaren.

Hier tritt ein Effekt zutage, der im folgenden „Erinnerungsvermögen“ genannt wird. Die Bewegung eines nach Kosinus-Gesetz reflektierten Teilchens verläuft bevorzugt parallel zur Oberflächennormale. Im Falle des VoxelSpace-Modells vollführt ein Teilchen daher eine „ping-pong“-Bewegung. Es pendelt zwischen parallel angeordneten Wänden hin und her (s. Abb. 3.19 (a)).

In einer zylindrischen Kapillare sind die Oberflächenelemente zwei aufeinanderfolgender Stöße nur in dem seltenen Fall, daß ein Teilchen exakt entlang der Oberflächennormale reflektiert wird, genau gegenüberliegend angeordnet. Eine leichte Abweichung führt bereits zur in Abbildung 3.19 (b) gezeigten Situation: Das Teilchen hat keine Vorzugsrichtung mehr.

Da hier im VoxelSpace-Modell gearbeitet wird, führt dieses Erinnerungsvermögen im Falle des Kosinus-Streuers zu einer deutlich sichtbaren Bevorzugung gewisser Orientierungen der Geschwindigkeitsvektoren solcher Teilchen, die von der Wand kommen. Mit jedem Gas-Gas-Stoß, den ein solches Teilchen erfährt, nimmt dieses Erinnerungsvermögen ab. Abbildung 3.20 zeigt Schichten der ungefähren Dicke der mittleren freien Weglänge, die um eine Wand beschrieben wurden. Mit zunehmender Entfernung von der Wand stößt das Teilchen immer wieder mit anderen Gasteilchen zusammen, sein Erinnerungsvermögen nimmt ab.

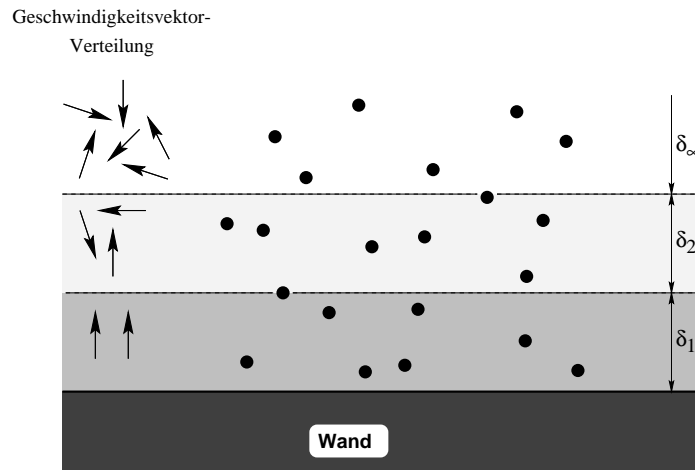


Abb. 3.20: Abnahme des Erinnerungsvermögens der Teilchens mit zunehmender Entfernung von der Wand.

Die in Abbildung 3.20 angedeuteten Schichtabstände δ_i sind dabei nicht zwangsläufig äquidistant, sondern von der lokalen freien Weglänge abhängig. Wie bereits in Abschnitt 3.6.1 angedeutet, berücksichtigt die MAXWELLSche mittlere freie Weglänge λ_M die Relativgeschwindigkeiten der Teilchen untereinander (s. Gleichung (3.37)). Nur wenn die Geschwindigkeitsvektoren isotrop orientiert sind, fällt der Term $\cos \gamma$ in Gleichung (3.36) fort. Dies trifft in der Nähe der Wand, insbesondere für ein nach Kosinus-Gesetz gestreutes Teilchen, nicht zu.

Die Folge sind Vorzugsorientierungen der Geschwindigkeitsvektoren im Bereich der KNUDSEN-Diffusion. Abbildung 3.21 zeigt in einem zweidimensionalen Histogramm die Häufigkeitsverteilung der Orientierungen aller Geschwindigkeitsvektoren in einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt und Kosinus-Streuung an den Wänden.

Deutlich erkennbar sind die hellen „Inseln“ beim Normalenwinkel 0° und den Äquatorwinkeln 90° , 180° , 270° und 360° bzw. 0° . Diese Vorzugsrichtungen des Geschwindigkeitsvektors zeigen, daß ein von der Wand reflektiertes Teilchen bevorzugt senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Die Ausprägung der vier Äquatorwinkel resultiert aus den vier Mantelflächen der Kapillare mit quadratischem Querschnitt.

Je höher der Gasdruck und damit die Teilchenzahldichte 1N des Systems wird, desto kleiner wird die freie Weglänge der Teilchen. Das Erinnerungsvermögen der Teilchen wird

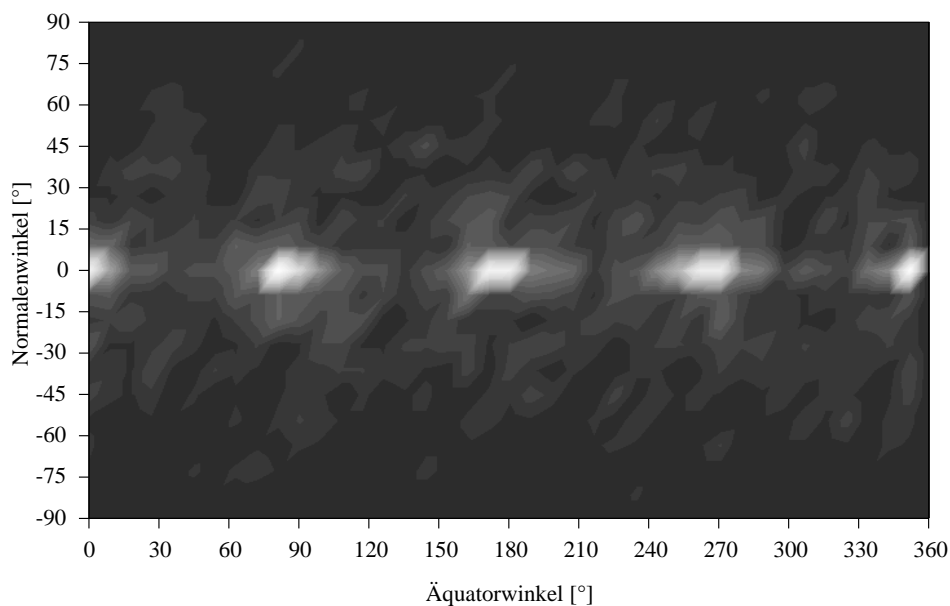


Abb. 3.21: Häufigkeitsverteilung der Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren in einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt bei Kosinus-Streuung an den Wänden – **schwarz:** seltene Orientierung, **grau:** mittlere Häufigkeit, **weiß:** häufige Orientierung des Geschwindigkeitsvektors.

schneller abgebaut, die Schichtabstände δ_i sind geringer. Auch dieses Phänomen läßt sich in der Simulation beobachten. Die Häufigkeitsverteilung der Orientierungen der Geschwindigkeitsvektoren wird bei höherem Gasdruck „flacher“. Die zunächst starke Ausprägung der Vorzugsrichtungen tritt in den Hintergrund. Wenn irgendwann mehr Gas-Gas- als Gas-Wand-Stöße stattfinden, kann der Streuprozess an den Wänden keinen merklichen Einfluß auf die Häufigkeitsverteilung der Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren mehr haben. Abbildung 3.22 zeigt die Häufigkeitsverteilung für ein System bei hohem Druck.

Der Einfluß des Wand-Streuer ist auch in der Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes vom Gasdruck zu erkennen. Abbildung 3.23 zeigt den Verlauf im Vergleich zur BOSANQUET-Geraden für eine zylindrische Kapillare. Im KNUDSEN-Bereich verläuft die Kurve steiler, das Erinnerungsvermögen der Gasteilchen nimmt mit zunehmendem Gasdruck ab. Die ursprüngliche Überbewertung des Diffusionswiderstandes durch die Kosinus-Streuung an den Mantelflächen der Kapillare mit quadratischem Querschnitt nimmt ab, die Kurve verläuft im Gasdiffusionsbereich linear.

Aus den bereits genannten Gründen wird in den rekonstruierten Systemen stets ein isotroper Gas-Wand-Streuer verwendet. Allerdings führt auch dieses Verfahren zu Nebeneffekten, die im folgenden erläutert werden.

Faßt man jeden Gas-Wand-Stoß auf eine Mantelfläche der Kapillare als Beitrag zum meßbaren Gasdruck im simulierten System auf, so sollte dieser an allen Oberflächenstücken gleich sein. Sowohl bei Kosinus-Streuung als auch bei isotroper Streuung an den Mantelflächen

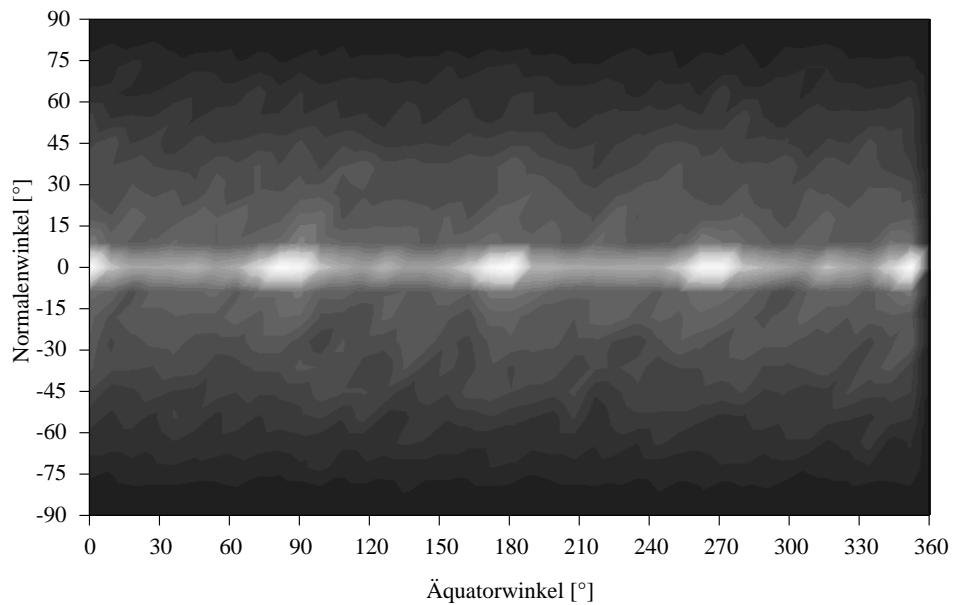


Abb. 3.22: Häufigkeitsverteilung der Orientierung der Geschwindigkeitsvektoren in einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt bei hohem Druck und Kosinus-Streuung an den Wänden – **schwarz:** seltene Orientierung, **grau:** mittlere Häufigkeit, **weiß:** häufige Orientierung des Geschwindigkeitsvektors.

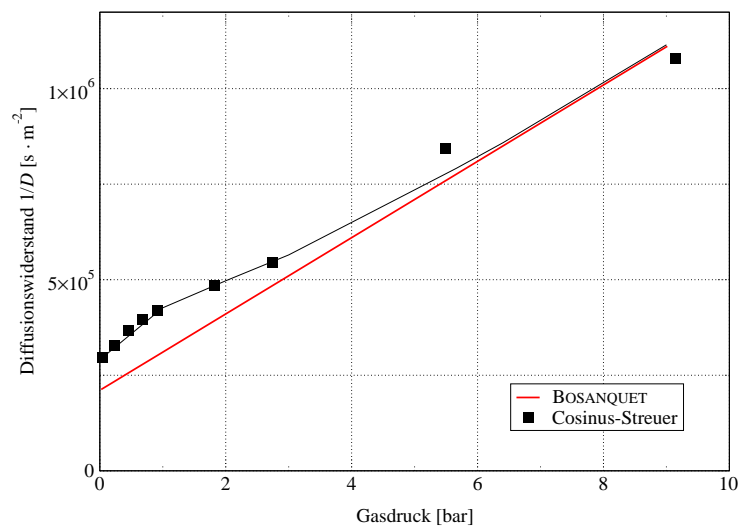


Abb. 3.23: Diffusionswiderstand als Funktion des Gasdrucks bei Kosinus-Streuung an der Mantelfläche einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt.

einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt kommt es zu einer Ungleichverteilung der Stöße.

Die Stoßfrequenz einer der vier Mantelflächen einer Kapillare mit quadratischen Querschnitt kann ebenfalls als zweidimensionales Histogramm dargestellt werden (s. Abb. 3.24).

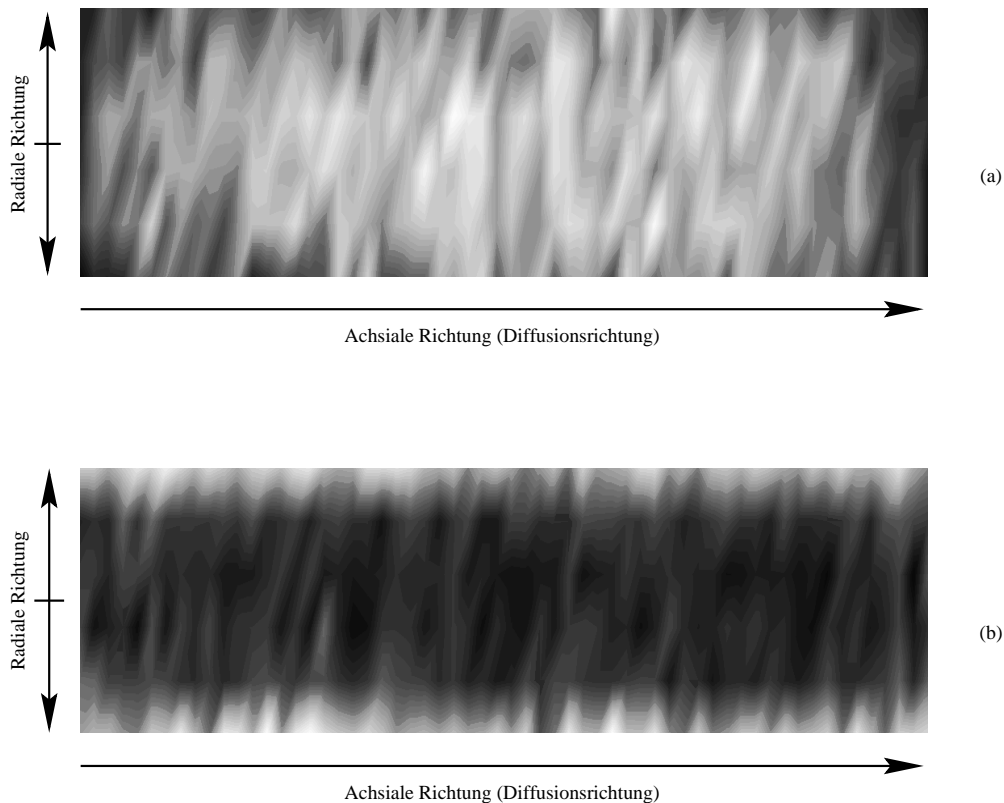


Abb. 3.24: Zweidimensionale Histogramme der Stoßfrequenz für Kosinus- (a) oder isotrope Streuung (b) an der Mantelfläche einer Kapillare mit quadratischem Querschnitt – **schwarz:** geringe Stoßfrequenz, **grau:** mittlere Frequenz, **weiß:** hohe Frequenz der Gas-Wand-Stöße.

Der Kosinus-Streuer an den Wänden führt zu einer Ansammlung der Teilchen in der Kapillarmitte, die häufigsten Gas-Wand-Stöße finden in der Nähe des Mittelpunktes der Mantelfläche statt, die Ränder werden „ausgespart“. Beim isotropen Gas-Wand-Streuer dagegen werden die Teilchen in den Ecken der Kapillare „gefangen“. Hier fliegen die Teilchen offenbar besonders häufig zwischen den senkrecht zueinander orientierten Flächenstücken hin und her. Das führt zu einer höheren Teilchendichte in den Ecken.

Obwohl dieses Verhalten dazu führt, daß sich weitere Konzentrationsgradienten senkrecht zur axialen Richtung der Kapillaren ausbilden können (nämlich von der Ecke in die Kapillarmitte), wird der isotrope Streuer für die Gas-Wand-Stoßdynamik beibehalten. Eine Mischung aus isotroper und Kosinus-Streuung führte möglicherweise zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Stoßfrequenz, das Mischungsverhältnis ist aber willkürlich gewählt und durch keinerlei Meßwerte aus realen Systemen belegbar.

Wie in Abschnitt 3.5.3 gezeigt, resultiert die isotrope Streuung aus der Überlagerung gleichverteilt gekippter Oberflächenelemente und der Kosinus-Streuung. Der isotrope Streuer läßt sich daher mit guter Begründung auf rekonstruierte Systeme mit „rauen“ Oberflächen anwenden. Sicher wäre es möglich, an dieser Stelle einzugreifen, um das Einfangen von Teil-

chen in den Ecken des VoxelSpace-Modells abzuschwächen. Weiterhin wäre es denkbar, die Kombination aus der gleichverteilten Neigung der Oberflächenelemente und der Kosinus-Streuung zu manipulieren. So wird es vielleicht auf der inneren Oberfläche eines realen porösen Trägermaterials keine Flächenelemente geben, die senkrecht zur gedachten, glatten Oberfläche angeordnet sind. Solange jedoch keine weitreichenderen Informationen über die Rauheit der inneren Oberfläche verfügbar sind, wird isotrope Streuung an der Wand eingesetzt.

4 Anwendungen der molekulardynamischen Simulation

Die bisher diskutierten Anwendungen des Simulationsprogramms beschränken sich auf die BROWNSche Molekularbewegung, die dazu führt, daß der Konzentrationsunterschied (genauer: der Unterschied im Molenbruch) der beteiligten Komponenten ausgeglichen wird.

Der modulare Aufbau des Simulationsprogramms erlaubt darüber hinaus die Nachbildung von Reaktionen. Jeder Gas-Wand-Stoß eines simulierten Teilchens kann mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit zu einem Reaktionsereignis umfunktioniert werden. Solange nur ein Molekül an der Reaktion beteiligt ist, müssen keine weiteren Annahmen des Simulationsalgorithmus gemacht werden. Die nötigen Änderungen des Algorithmus behandelt Abschnitt 4.1.

Abschnitt 4.2 befaßt sich mit unimolekularen Modellreaktionen. Im weiteren Sinne können auch bimolekulare Reaktionen erster Ordnung berücksichtigt werden (s. Abschnitt 4.3), schließlich werden die nötigen Änderungen des Algorithmus für andere Reaktionen mit komplizierteren Mechanismen vorgestellt (s. Abschnitt 4.4).

4.1 Simulation reaktiver Gas-Wand-Stöße

Für die folgende Diskussion wird der Mechanismus des simulierten Experiments abgewandelt. Das rekonstruierte poröse System bzw. das Modellsystem einer Kapillare wird nur noch von einer Seite angeströmt, die gegenüberliegende Seite des Systems wird abgeschlossen. An dieser Fläche findet eine spiegelnde Reflexion statt. Abbildung 4.1 zeigt die genaue Vorgehensweise.

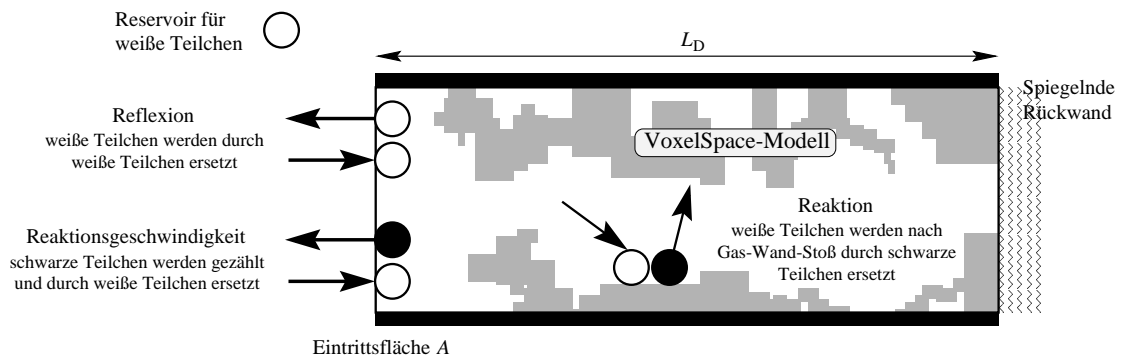


Abb. 4.1: Mechanismus des simulierten Reaktionsraums.

Jedes weiße Teilchen (im folgenden als Teilchen der Sorte 1 bezeichnet), das das Simulationssystem auf der angeströmten Seite verläßt, wird durch ein weißes Teilchen ersetzt. Dieses Ereignis entspricht der Reflexion. Wenn ein weißes Teilchen im Innern des Systems auf eine Wand trifft, wird es mit einer vorgegebenen Reaktionswahrscheinlichkeit w_{RK} zu einem schwarzen Teilchen umgewandelt. Schwarze Teilchen (im folgenden als Teilchen der

Sorte 2 bezeichnet), die das System verlassen, werden schließlich gezählt und auf der Eintrittsfläche ebenfalls durch weiße Teilchen ersetzt. Die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Eintrittsfläche durchgetretenen Produktteilchen ist zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} proportional.

4.1.1 Veränderung des Algorithmus

Der Simulationsalgorithmus muß zur Realisierung der reaktiven Gas-Wand-Stöße geringfügig geändert werden. Es kommen die in Tabelle 4.1 gezeigten Ereignisse vor. Fett gedruckt sind diejenigen Ereignisse dargestellt, die neu hinzugekommen sind.

| Wert | Konstante (EventTyp) | Bedeutung |
|----------|------------------------|--------------------------------------------|
| 0 | EVENT_KEIN | Es hat kein Stoßereignis stattgefunden |
| 1 | EVENT_GGSTOSS | Gas-Gas-Stoßereignis |
| 2 | EVENT_GWFLAECHE | Gas-Wand-Stoß (Flächenstoß) |
| 3 | EVENT_FLUSS | Teilchen hat Zielfläche durchstoßen |
| 4 | EVENT_REFLEX | Teilchen wird von Startfläche reflektiert |
| 5 | EVENT_RUECKWAND | Teilchen wird an der Rückwand reflektiert |
| 6 | EVENT_REAKTION | Teilchen wird nach Gas-Wand-Stoß umgesetzt |

Tabelle 4.1: Ereignisse im Simulationsprogramm mit reaktiven Gas-Wand-Stößen – **fett:** Diese Ereignisse sind im Reaktions-Algorithmus neu hinzugekommen.

Die neuen Ereignistypen werden im Unterprogramm `EventRecode` (s. Abschnitt 3.3.4) erzeugt. Aus einem „normalen“ Gas-Wand-Stoß an der Rückwand des porösen Systems wird eine Reflexion an der Rückwand, im `EventHandler` wird schließlich die spiegelnde Reflexion durchgeführt. Ein Reaktions-Ereignis wird durch Ziehen einer Zufallszahl erzeugt. Für einen „gewöhnlichen“ Gas-Wand-Stoß wird im Unterprogramm `EventRecode` eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 ermittelt. Ist die gezogene Zufallszahl kleiner als die Reaktionswahrscheinlichkeit der korrespondierenden Teilchensorte, so wird das Gas-Wand-Stoßereignis in ein Reaktions-Ereignis umgewandelt. Für unimolekulare Reaktionen bedeutet dies, daß ein Teilchen der Sorte 1 in ein Teilchen der Sorte 2 umgewandelt wird. Falls die Rückreaktionswahrscheinlichkeit w'_{Rk} größer als Null ist, erhält ein mit der Wand zusammengestoßenes Teilchen der Sorte 2 die Chance, zu einem Teilchen der Sorte 1 abzureagieren.

Der besondere Gas-Wand-Stoß mit der Eintrittsfläche ist genau dann ein Reflexions-Ereignis, wenn es sich um ein Teilchen der Sorte 1 handelt. Stößt ein Teilchen der Sorte 2 auf die Eintrittsfläche, handelt es sich um einen Fluß-Ereignis. Das Teilchen wird gezählt und zur Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} herangezogen.

4.1.2 Stoßereignisbehandlung

Für die neuen Ereignistypen müssen im `EventHandler`-Unterprogramm entsprechende Routinen aufgerufen werden. Für die spiegelnde Reflexion an der Rückwand wird dazu das Unterprogramm `GWSpiegel` definiert. Je nach Lage der spiegelnden Wand wird das Vorzeichen der korrespondierenden Komponente des Geschwindigkeitsvektors umgedreht.

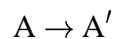
Ebenfalls im `EventHandler`-Unterprogramm wird das Reaktions-Ereignis bearbeitet. Für ein Teilchen der Sorte 1 wird die Sortennummer auf 2 gesetzt, ein Teilchen der Sorte 2 wird entsprechend in Sorte 1 umgewandelt. Daneben wird, wie bei einem gewöhnlichen Gas-Wand-Stoß, der Geschwindigkeitsvektor entsprechend der Lage der gestoßenen Wand angepaßt und nach dem Gesetz der isotropen Streuung (s. Abschnitt 3.5.3) neu ausgerichtet.

Hierbei ist zu beachten, daß das Teilchen eine seiner Sorte entsprechende Geschwindigkeit aus der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung erhält. Solange die Transporteigenschaften der beiden Teilchensorten identisch sind, gehört die Geschwindigkeit des nach erfolgter Reaktion sortenfremden Teilchens sowohl zur Geschwindigkeitsverteilung der einen wie der anderen Teilchensorte. Bei Teilchen mit verschiedenen Eigenschaften ist dies dagegen nicht der Fall. Gewinnt das Teilchen durch die Reaktion beispielsweise an Masse (dies ist natürlich nur bei bimolekularen Reaktionen möglich), muß die neue Geschwindigkeit nach Verlassen des Reaktionsortes natürlich zu den Eigenschaften des Produktteilchens passen.

Für das Fluß-Ereignis muß ähnlich verfahren werden: Hier wird die Sortennummer von 2 in 1 umgewandelt, auch hier muß der Betrag des Geschwindigkeitsvektors nach erfolgter Reflexion (die Eintrittsfläche wird wie ein isotroper Streuer aufgefaßt, s. Abschnitt 5.2) entsprechend den Transporteigenschaften von Teilchen der Sorte 1 angepaßt werden.

4.2 Unimolekulare Reaktionen

Mit den soeben beschriebenen Änderungen des in Kapitel 3 vorgestellten Algorithmus ist es im einfachsten Fall möglich, unimolekulare Reaktionen des Typs



zu simulieren. Das Reaktionsprodukt A' soll dabei die gleichen Transporteigenschaften (Masse und Stoßquerschnitt) wie die Eduktkomponente A besitzen, wie es beispielsweise für Umlagerungsreaktionen der Fall ist.

Das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung lautet allgemein

$$r_0 = k \cdot c_A \quad (4.1)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante und c_A die Konzentration der Eduktkomponente ist. In dieser Gleichung bezeichnet r_0 die Reaktionsgeschwindigkeit am freien Katalysator.

Nach ARRHENIUS gilt für die Geschwindigkeitskonstante k der folgende Zusammenhang:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (4.2)$$

worin k_0 der Gesamtzahl der Stöße zwischen den Reaktionspartnern und der Exponentialterm der Reaktionswahrscheinlichkeit w entspricht.

Diese Vorstellung ist auf heterogen katalysierte Reaktionen übertragbar. Die Stoßzahl k_0 kann dann als die Gesamtzahl der Gas-Wand-Stöße aufgefaßt werden. Neben der Reaktionswahrscheinlichkeit w sind aber noch andere Einflußgrößen, wie die Dispersion der aktiven Zentren, an der Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Gas-Wand-Stoßes beteiligt. Diese Wahrscheinlichkeit wird im folgenden als w_{RK} bezeichnet und faßt alle an der Wand ablaufenden Prozesse während der Reaktion zusammen.

Betrachtet man ein rekonstruiertes, makroporöses Trägermaterial, so ist es durch die Interpretation der Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Gas-Wand-Stoßes möglich, sich zu jedem Stoß eines simulierten Teilchens mit einem rekonstruierten Oberflächenelement der Phasengrenzfläche eine nachgeschaltete Diffusion und Reaktion in einem mesoporösen System vorzustellen. Dabei kann das Teilchen in einer parallel durchgeführten Simulation behandelt werden. Alternativ können aber auch die Erkenntnisse, die bei der Simulation mesoporöser Modellsysteme gewonnen wurden, als Porennutzungsgrad der Primärteilchen bezogen auf die Fläche des gestoßenen Wandstückes in den Zahlenwert von w_{RK} aufgenommen werden. [66] Lokale Unterschiede können durch Speicherung von w_{RK} in ein an den lokalen Voxel gebundenes Feld berücksichtigt werden.

4.2.1 Auswertung der Simulationsergebnisse

Die Änderungen am Simulationsmechanismus führen zu neuen Ergebnisgrößen, die im Hinblick auf die Bestimmung des Porennutzungsgrades oder der Selektivität des simulierten Reaktionssystems ausgewertet werden müssen.

Ein als `EVENT_FLUSS` an der Eintrittsfläche des simulierten Reaktionssystems registriertes Produktteilchen ist im Innern des Systems durch einen reaktiven Gas-Wand-Stoß gebildet worden. Durch Diffusion gelangt es wieder nach Außen und trägt dort zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei. Die Division der Anzahl der Fluß-Ereignisse durch die verstrichene Realzeitspanne ergibt demnach die Zahl der Reaktionsereignisse pro Sekunde. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} ist durch Gleichung (4.3) berechenbar.

$$r_{\text{eff}} = \frac{z_{\text{F}}}{\Delta t} \cdot \frac{N_{\text{ges}}}{V_{\text{p}}} \quad (4.3)$$

Es bedeuten z_{F} die Anzahl der registrierten Fluß-Ereignisse, Δt die verstrichene Zeitspanne, N_{ges} die Gesamt-Teilchenzahl und V_{p} das Porenvolumen.

Die auf diese Weise bestimmte effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Porengefüge beeinflusst. In Relation zur maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit r_{\max} kann der Porennutzungsgrad η bestimmt werden. Der Zahlenwert zwischen 0 und 1 gibt die relative Ausnutzung der Poren an.

Kleine Werte von η bedeuten eine geringe Nutzung der Poren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist höher als die Diffusionsgeschwindigkeit, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also die Diffusion. Man spricht von einem *diffusionskontrollierten* System. Ein Wert von $\eta \approx 1$ bedeutet dagegen eine hohe Ausnutzung der Poren. Die Diffusion der Edukte und Produkte ist wesentlich schneller als die Reaktionsgeschwindigkeit, die *Reaktion* ist der *geschwindigkeitsbestimmende* Schritt des Systems.

Im Simulationsprogramm kann ein Wert von $\eta = 1$ dadurch herbeigeführt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering gewählt wird. Dazu wird die Wahrscheinlichkeit für einen reaktiven Gas-Wand-Stoß w_{Rk} auf einen sehr kleinen Zahlenwert gesetzt. Die so mit Gleichung (4.3) bestimmte effektive Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit r_{\max} bei dieser Wahrscheinlichkeit. Über die Beziehung

$$k_0^{\max} = \frac{r_{\max}}{w_{\text{Rk}}} \cdot \frac{V_{\text{P}}}{N_{\text{ges}}} \quad (4.4)$$

läßt sich der Zahlenwert für k_0^{\max} berechnen. Dieser Proportionalitätsfaktor erlaubt die Bestimmung von r_{\max} für beliebige Zahlenwerte der Reaktionswahrscheinlichkeit w_{Rk} :

$$r_{\max}(w_{\text{Rk}}) = k_0^{\max} \cdot w_{\text{Rk}}$$

Der Porennutzungsgrad η für eine simulierte Reaktion mit beliebiger Reaktionswahrscheinlichkeit w_{Rk} ergibt sich dann aus

$$\eta = \frac{r_{\text{eff}}}{k_0^{\max} \cdot w_{\text{Rk}}} \quad (4.5)$$

Das in Abbildung 4.1 gezeigte Reaktionssystem entspricht einer Plattengeometrie. Der THIELE-Modul Φ wird in diesen Systemen wie folgt berechnet:

$$\Phi = L_{\text{D}} \cdot \sqrt{\frac{k_0^{\max} \cdot w_{\text{Rk}}}{D_{\text{R}}}} \quad (4.6)$$

mit der Diffusionslänge L_{D} (entspricht der Plattendicke), der Geschwindigkeitskonstante k_0^{\max} bei maximaler Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionswahrscheinlichkeit w_{Rk} . Aufgrund des Zusammenhangs

$$\eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (4.7)$$

läßt sich Φ aus η berechnen und der von der Reaktion beeinflusste Diffusionskoeffizient D_{R} in Gleichung (4.6) bestimmen.

Abbildung 4.2 zeigt die Abhängigkeit zwischen η und Φ für Systeme mit Plattengeometrie. Da keine analytische Umkehrfunktion für Gleichung (4.7) verfügbar ist, wird der Zahlenwert für Φ bei bekanntem η durch Intervallschachtelung bestimmt.

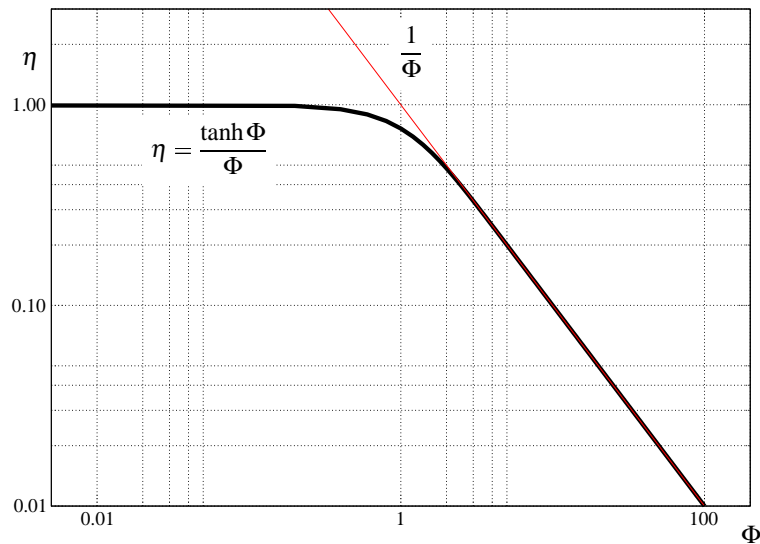
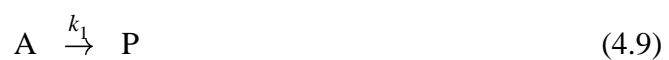


Abb. 4.2: Abhängigkeit des Porennutzungsgrades η vom THIELE-Modul Φ für Systeme mit Plattengeometrie. Es wurde eine doppelt-logarithmische Auftragung gewählt, für große Zahlenwerte von Φ nähert sich der Kurvenverlauf der Funktion $\eta = \frac{1}{\Phi}$.

4.2.2 Modellreaktionen

Im Rahmen einer Diplomarbeit [67] konnte bereits gezeigt werden, daß das Simulationsprogramm in der Lage ist, qualitative Aussagen über den Verlauf des Konzentrationsprofils in einer mesoporösen Kapillare für Reaktionen vom Typ $A \rightarrow A'$ zu treffen. In diesem und dem folgenden Abschnitt sollen weitere Modellreaktionen untersucht werden.

Im Hinblick auf die Bestimmung eines optimalen Porengefüges für eine gegebene Reaktion ist die Struktur des porösen Katalysators dann von Bedeutung, wenn die Selektivität der heterogen katalysierten Reaktion beeinflusst wird. Dafür kommen Gleichgewichts- oder Folgereaktionen in Frage:



Im Falle einer Gleichgewichtsreaktion (Gleichung (4.8)) ist der Umsatz eines porösen Katalysators dann negativ beeinflusst, wenn der diffusive Abtransport der Produktkomponente P langsamer verläuft, als der Antransport des Edukts A. Dies ist höchstens für solche Umlagerungsreaktionen denkbar, die den Stoßquerschnitt des Produktteilchens stark vergrößern.

Andererseits wird mit jedem Wandstoß eines Produktteilchens die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion vergrößert. Dadurch verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht zu Ungunsten des Produktes, wenn die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Diese Überlegungen treffen natürlich nur für die KNUDSEN-Diffusion zu. Im Gasdiffusionsgebiet sind Wandstöße vergleichsweise selten, die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion somit geringer.

Wesentlich wahrscheinlicher ist die in Gleichungen (4.9) und (4.10) angedeutete Situation. Die Folgereaktion (4.10) führt dann zu einer Verringerung der Selektivität, wenn der diffusive Transport sehr lange dauert. Dazu sind keine Veränderungen des Stoßquerschnitts während der Reaktion erforderlich. Allein die Zahl der Gas-Wand-Stöße kann für die erhöhte Produktion einer Schadkomponente sorgen.

4.2.3 Modellsysteme

Anhand eines fiktiven Reaktionssystems soll das Umsatzverhalten in mesoporösen Strukturen untersucht werden. Poröse Katalysatorträgermaterialien sind häufig bimodal aufgebaut (s. a. Abschnitt 1.5.7). Es gibt also makroporöse Verbindungswege die zu meso- und mikroporösen Kapillaren führen. Während bei der Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten noch die makroporöse Porentextur von Bedeutung ist, kommen bei der Betrachtung von Umsatzverhalten und Selektivität poröser Katalysatoren die meso- und mikroporösen Strukturen ins Spiel. [68] Abbildung 4.3 zeigt im linken Teil die bimodale Struktur eines fiktiven Systems mit einer makroporösen Pore, im rechten Teil ist eine mesoporöse Pore dieses Systems herausgegriffen.

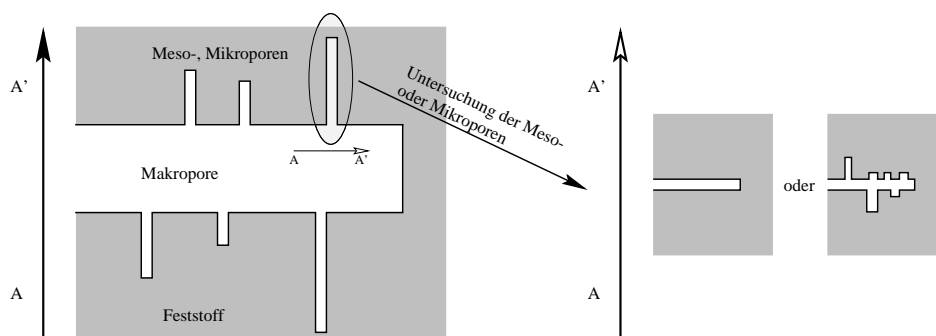


Abb. 4.3: Modellsysteme aus makro- und mesoporösen Kapillaren (*links*) und einzelne, mesoporöse Kapillaren (*rechts*).

Während bei der Untersuchung des linken Modellsystems die genaue Struktur der Mesoporen kaum erfaßt werden kann, vermag die Simulation eines Reaktionssystems mit nur einer, komplizierter aufgebauten Mesopore den Einfluß dieser „Feinstruktur“ besser zu ermitteln. Die Pfeile deuten jeweils die Anströmrichtung der Eduktkomponente A und die Detektion der Produktkomponente A' an. Der waagerechte Pfeil im linken Teil der Abbildung 4.3 zeigt den prinzipiellen Zusammenhang zwischen bimodalen Porensystemen und der hier vorgenommenen Simulation einer Einzelpore. Jede mesoporöse Kapillare eines bimodalen Systems wird von Edukt angeströmt und fungiert als Teil des gesamten Reaktionssystems.

Wie an simulierten, instationären Diffusionsmessungen gezeigt wurde, können bereits einzelne Engstellen einen großen Einfluß auf den gemessenen Diffusionswiderstand ausüben. [69] Aus diesem Grund sollen hier Modellsysteme mesoporöser Poren bezüglich ihres Umsatzverhaltens untersucht werden. Dabei kommen die im vorangegangenen Abschnitt genannten Modellreaktionen zum Einsatz. Als Kapillarmodelle werden die in Abb. 4.4 gezeigten Systeme verwendet.

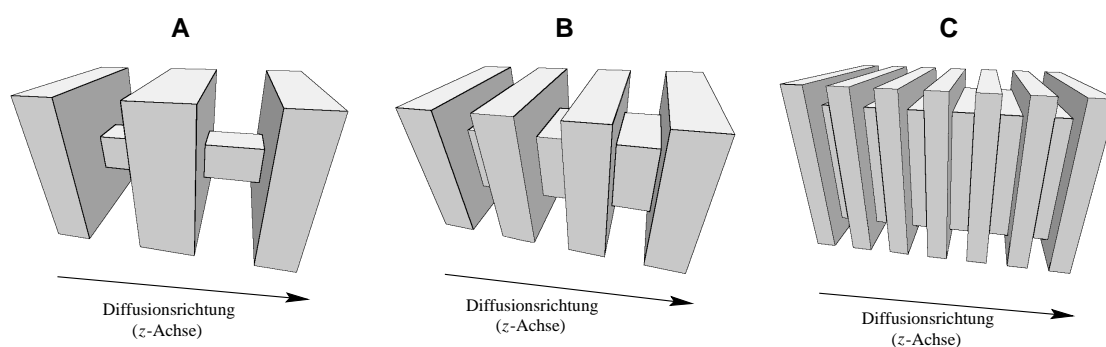


Abb. 4.4: Drei Modellsysteme einer mesoporösen Kapillare.

Das Modellsystem A weist zwei ausgeprägte Engstellen auf, die Produktteilchen möglicherweise hindern könnten, das System zügig zu verlassen. System C hat dagegen eine gleichmäßig „aufgeraute“ Oberfläche, die genügend viele Kanten zum Einfangen von Eduktteilchen bietet und so die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion künstlich erhöht. Das Modellsystem B verfügt über weniger aber dafür tiefere Taschen an den Mantelflächen.

In diesen Systemen wird nun eine Modellreaktion $A \rightarrow A'$ für ein fiktives Teilchen mit der Molmasse von Buten ($M = 58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) und einem Stoßradius typischer Kohlenwasserstoffe ($r_i = 0,26 \text{ nm}$) durchgeführt. Dabei könnte es sich z. B. um die *cis/trans*-Isomerisierung von Buten handeln.

4.2.4 Umsatz und Selektivität als Funktion des Ortes

Einfache Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der lokalen Porenstruktur abhängig ist. Bereits Abschnitt 3.7 hat gezeigt, daß die isotrope Streuung dazu führt,

daß Teilchen in den Ecken des rekonstruierten porösen Katalysators eingefangen werden können (s. a. Abb. 3.24).

Bei der Simulation von Reaktionen ist die Reaktivität daher in den Ecken besonders hoch. Ein System mit vielen Ecken weist also eine höhere Reaktivität auf, als ein System mit glatten Wänden. Eine besondere Situation tritt jedoch ein, wenn das rekonstruierte System Hindernisse bietet, die es den diffundierenden Teilchen erschweren, das System zu verlassen. Ein Beweis für diese Vermutung ist die graphische Auftragung der Zahl der Reaktionsergebnisse z_R in Abhängigkeit von der Ortskoordinate z für die Modellsysteme A und C aus Abbildung 4.4.

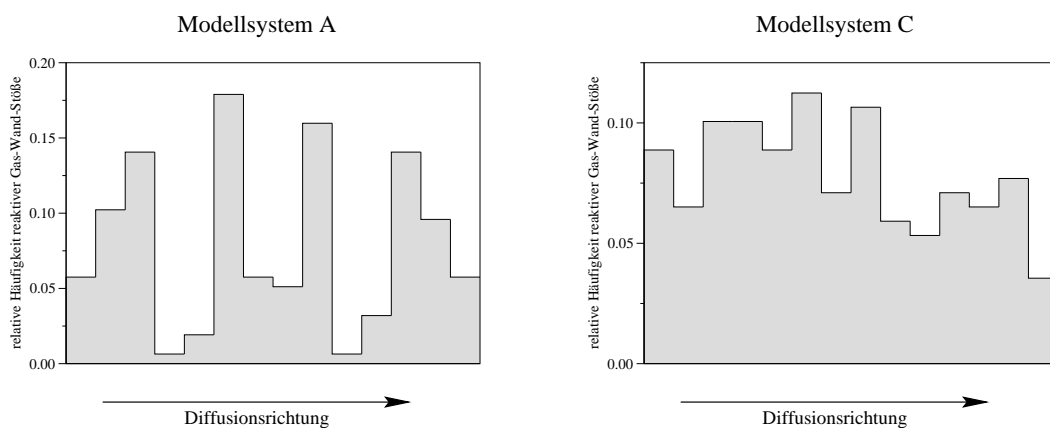


Abb. 4.5: Ortsabhängigkeit der reaktiven Gas-Wand-Stöße für die Modellsysteme A und C.

In Abbildung 4.5 ist die relative Häufigkeit reaktiver Gas-Wand-Stöße dargestellt. Deutlich erkennbar sind die ausgeprägten Spitzen im linken Diagramm, sie stehen für die starke Reaktivität der Phasengrenzfläche vor und hinter den Hindernissen des Modellsystems A. Die unumgesetzten Teilchen werden solange eingefangen, bis sie schließlich oft genug mit der Wand zusammengestoßen sind, um zur Reaktion zu kommen.

Modellsystem C zeigt dagegen keine auffällige Bevorzugung einer reaktiven Wand. Einzig erkennbar ist ein Abflachen der Zahl reaktiver Gas-Wand-Stöße im inneren Teil des Systems. Die meisten Teilchen haben bereits unweit der Eintrittsfläche einen reaktiven Gas-Wand-Stoß erlitten, bereits umgesetzte Produkt-Teilchen können keine reaktiven Gas-Wand-Stöße mehr erleiden, eine Rückreaktion wurde ausgeschlossen. Das System ist also diffusionskontrolliert: Der Antransport der Teilchen ist langsamer als die Reaktion, im Innern des Systems sind nahezu keine unumgesetzten Edukt-Teilchen mehr anzutreffen.

4.2.5 Porennutzungsgrad in Abhängigkeit des Modellsystems

Die im vorangegangenen Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse sollten sich auch im Porennutzungsgrad η widerspiegeln. Vergleicht man die Nutzungsgrade der drei Modellsysteme für

verschiedene Werte der Reaktionswahrscheinlichkeit w_{Rk} , so ergeben sich die in Tabelle 4.2 gezeigten Werte.

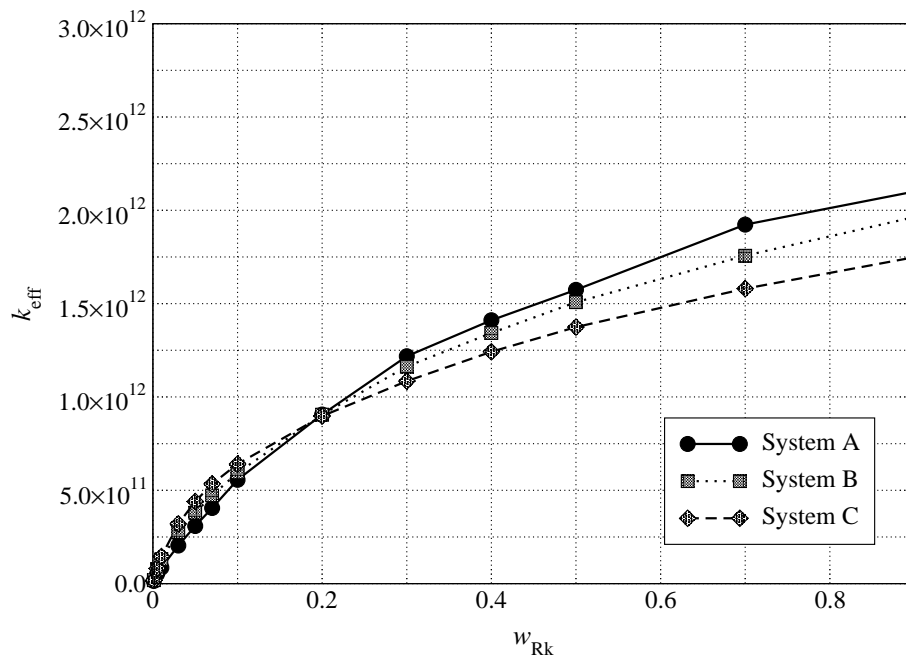
| Porennutzungsgrad η | System A | System B | System C |
|--------------------------|----------|----------|----------|
| $w_{\text{Rk}} = 0,5$ | 0,17 | 0,15 | 0,15 |
| $w_{\text{Rk}} = 0,1$ | 0,30 | 0,30 | 0,35 |
| $w_{\text{Rk}} = 0,05$ | 0,34 | 0,38 | 0,47 |
| $w_{\text{Rk}} = 0,01$ | 0,47 | 0,67 | 0,78 |
| $w_{\text{Rk}} = 0,001$ | 0,77 | 0,93 | 0,96 |

Tabelle 4.2: Vergleich der Porennutzungsgrade der Reaktion $A \rightarrow A'$ für verschiedene Reaktionswahrscheinlichkeiten und Modellsysteme.

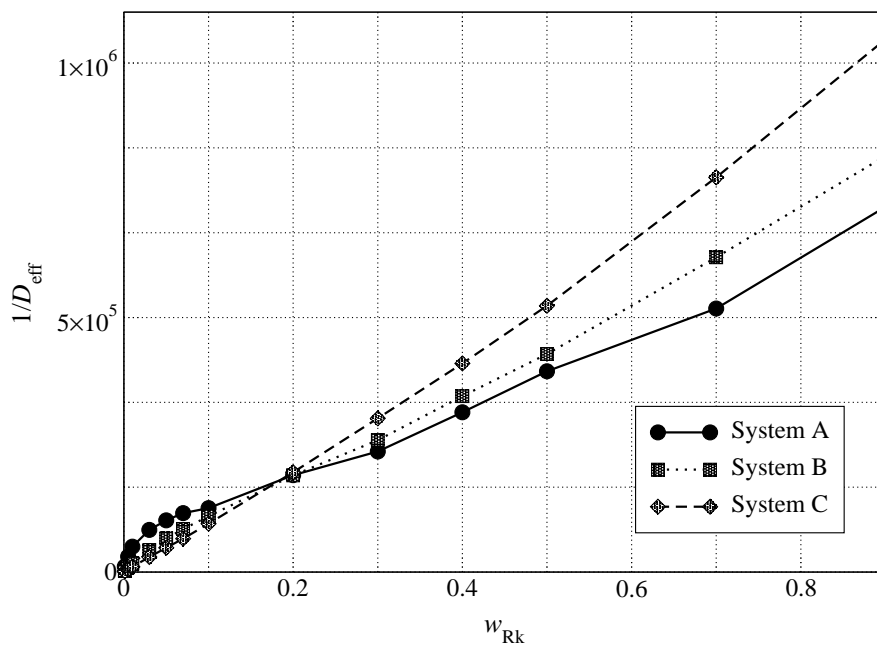
Deutlich erkennbar ist die Abhängigkeit des Porennutzungsgrades von der zugrundeliegenden Struktur. Wie bereits Abbildung 4.5 vermuten ließ, ist die Engstelle in Modellsystem A dafür verantwortlich, daß selbst bei geringer Reaktionswahrscheinlichkeit der Porennutzungsgrad gering ist. Das kinetische Gebiet dieses Systems wird erst bei sehr viel langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht.

In Abbildung 4.6 (a) ist die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} gegen die Reaktionswahrscheinlichkeit w_{Rk} für die drei Modellsysteme aufgetragen, Abbildung 4.6 (b) zeigt den unter Reaktionseinfluß ermittelten Diffusionswiderstand in Abhängigkeit von der Reaktionswahrscheinlichkeit. Man erkennt für Reaktionswahrscheinlichkeiten $w_{\text{Rk}} < 0,2$, daß System C eine höhere Geschwindigkeitskonstante erzeugt. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit befindet sich das System im kinetischen Gebiet, die Diffusion verläuft schneller als die Reaktion. System C bietet den Eduktteilchen einen geringen Diffusionswiderstand, der Transport verläuft demnach besser als bei System A.

Für Reaktionswahrscheinlichkeiten $w_{\text{Rk}} > 0,2$ kehrt sich die Situation um. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hoch gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit: Das System befindet sich im diffusionskontrollierten Gebiet. Hier bietet die Struktur des Modellsystems A eine hohe Oberfläche für die Reaktion.



(a)



(b)

Abb. 4.6: Effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} (a) und effektiver Diffusionswiderstand $1/D_{\text{eff}}$ (b) unter Einfluß der Modellreaktion in den Systemen A, B und C.

In Abbildung 4.7 ist schließlich die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} gegen die Wahrscheinlichkeit w_{Rk} doppelt-logarithmisch aufgetragen. Um eine Vergleichbarkeit zur Auftragung des Logarithmus der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Kehrwert der Temperatur $1/T$ (s. Abb. 1.3) herzustellen, wurde auf der Abszisse der negative Logarithmus der Reaktionswahrscheinlichkeit aufgetragen. Hohe Zahlenwerte von $1/T$ stehen für eine geringe Reaktionswahrscheinlichkeit, kleine Zahlenwerte von $1/T$ stehen dagegen für hohe Temperaturen bzw. hohe Reaktionswahrscheinlichkeiten.

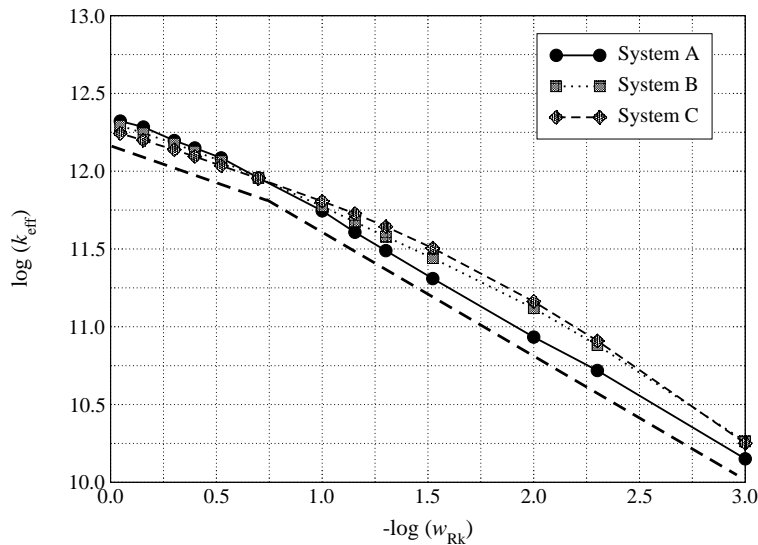


Abb. 4.7: Auftragung der logarithmierten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $\ln r_{\text{eff}}$ gegen den negativen Logarithmus der Reaktionswahrscheinlichkeit $-\ln w_{\text{Rk}}$. Die gestrichelte Linie unterhalb der Datenpunkte verdeutlicht die unterschiedlichen Steigungen im Porendiffusionsgebiet (*links*) und im kinetischen Gebiet (*rechts*).

Man erkennt deutlich zwei verschiedene Steigungen, die auf das Porendiffusionsgebiet und das kinetische Gebiet hindeuten.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Zahlenwerts des THIELE-Moduls Φ ist die Auswertung der Konzentrationsprofile. Abbildung 4.8 zeigt das Profil der Eduktkonzentration in Modellsystem C für die Reaktionswahrscheinlichkeit $w_{\text{Rk}} = 0,01$. Über die Beziehung

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\cosh(\Phi(1 - z/L_D))}{\cosh \Phi} \quad (4.11)$$

kann der THIELE-Modul an das Profil angepaßt werden. Daraus wird auf den Porennutzungsgrad η über die Beziehung

$$\eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi}$$

geschlossen.

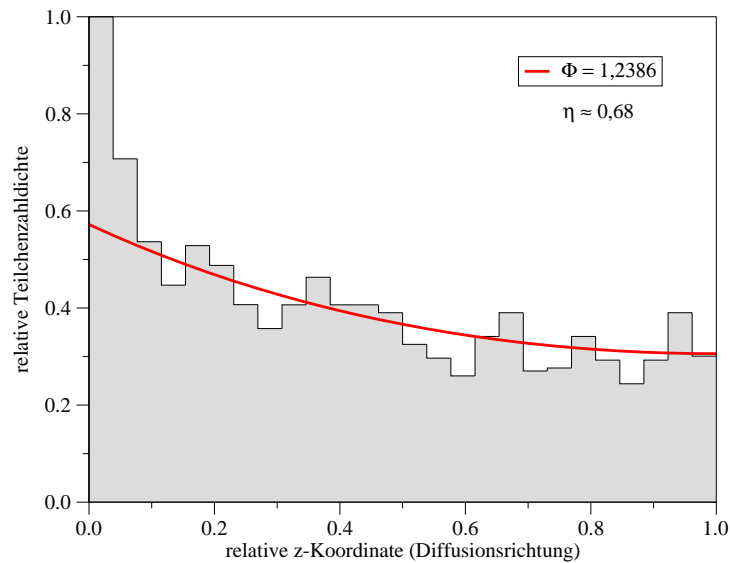


Abb. 4.8: Bestimmung des THIELE-Moduls aus dem Konzentrationsprofil. Die durchgezogene Kurve gehört zu einem Zahlenwert von $\Phi = 1,2386$, das entspricht einem Porennutzungsgrad $\eta \approx 0,68$.

Das dargestellte Konzentrationsprofil wurde bei einer Reaktionswahrscheinlichkeit $w_{\text{RK}} = 0,01$ aufgenommen. Aufgrund des Vergleichs der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsgeschwindigkeit am freien Katalysator hätte sich $\eta = 0,78$ ergeben. Diese Abweichung weist auf die Schwierigkeit der Anpassung einer Kurve nach Gleichung (4.11) an das Konzentrationsprofil hin. Geringe Störungen des Profils können den Parameter Φ stark beeinflussen. Der Porennutzungsgrad wird daher im folgenden stets nach der in Abschnitt 4.2.1 genannten Auswertungsmethode bestimmt.

4.2.6 Abhängigkeit des Diffusionswiderstandes vom Porennutzungsgrad

Mit Hilfe von Gleichung (4.6) läßt sich der effektive Diffusionswiderstand unter Reaktions-einfluß $1/D_{\text{R}}$ aus dem Porennutzungsgrad η bestimmen. Es gilt:

$$\frac{1}{D_{\text{R}}} = \frac{\Phi^2}{L_{\text{D}}^2 \cdot k_0^{\text{max}} \cdot w_{\text{RK}}} \quad (4.12)$$

Hier ist Φ^2 durch Umkehrung der Gleichung (4.7) zu bestimmen.

In bisher untersuchten Beispielen wurden für den Diffusionskoeffizienten unter Reaktionsbedingungen häufig kleinere Werte ermittelt [70, 71]. Man muß also annehmen, daß durch die Reaktion der Transport zu den Umsatzorten erschwert wird. Die hier durchgeführten Simulationen bestätigen diese Ergebnisse.

Im Bereich der KNUDSEN-Diffusion ist die Abhängigkeit des effektiven Diffusionswiderstandes in einer zylindrischen Kapillare von ihrer Länge bekannt (s. Abschnitt 3.6.4). Für Reaktionen unter KNUDSEN-Bedingungen ergibt sich eine ähnliche Abhängigkeit. Der Porennutzungsgrad η steht für die Eindringtiefe der Reaktion in die Kapillare und steht somit für eine durch die Reaktion verkürzte Kapillare. Mit der Steigerung der Reaktionswahrscheinlichkeit w_{Rk} sinkt der Nutzungsgrad η . Je geringer der Nutzungsgrad, desto kürzer ist die von den Eduktteilchen nutzbare Kapillare. Man kann daher in Analogie zu Gleichung (3.51) schreiben:

$$\frac{1}{D_{\text{R}}(\eta)} = \frac{1}{D_{\text{R}}(\eta = 1)} \cdot \left(1 + \alpha_{\text{R}} \frac{1 - \eta}{\eta} \right) \quad (4.13)$$

Der Faktor α_{R} gibt dabei das Ausmaß der Längenabhängigkeit des Diffusionswiderstandes an. Abbildung 4.9 zeigt die Auftragung des von der Reaktion beeinflussten Diffusionswiderstandes in Abhängigkeit von $1/\eta$ für die Modellsysteme A, B und C.

Im Unterschied zu Gleichung (3.51) ist der Bezugspunkt hier $\eta = 1$, der Nutzungsgrad einer Kapillare mit maximaler Eindringtiefe. Auch diese Kapillare unterliegt natürlich der Längenabhängigkeit nach CLAUSING. Bei der Längenabhängigkeit des Diffusionswiderstandes ohne Reaktionseinfluß (s. Abschnitt 3.6.4) wurde die Abhängigkeit von r/L_{D} aufgetragen, der minimale Zahlenwert auf der Abszisse ist daher $r/L_{\text{D}} = 0$ für eine Kapillare mit unendlicher Länge.

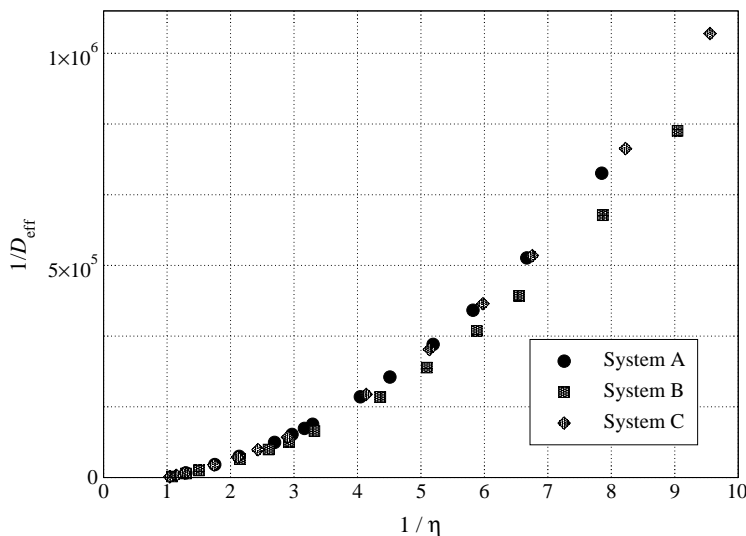
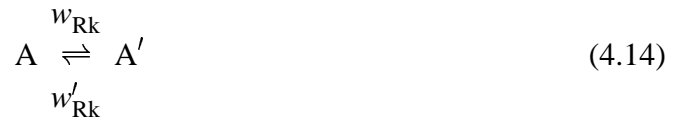


Abb. 4.9: Diffusionswiderstand unter Einfluß einer Reaktion 1. Ordnung in den Modellsystemen A, B und C (s. Abb. 4.4) in Abhängigkeit von $1/\eta$.

4.2.7 Umsatz und Selektivität der Modellreaktionen

Um den Einfluß der porösen Struktur für kompliziertere Reaktionen zu untersuchen, wurde zunächst die folgende Gleichgewichtsreaktion untersucht:



Darin bezeichnen w_{Rk} die Reaktionswahrscheinlichkeit der Hin-, w'_{Rk} die Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion.

Verschiedene Zahlenwerte wurden vorgegeben und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in den drei Modellsystemen (s. Abb. 4.4) durch das Simulationsprogramm ermittelt. Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse.

| | Reaktionswahrscheinlichkeiten | System A | System B | System C |
|-----|------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| (1) | $w_{\text{Rk}} = 0,01, w'_{\text{Rk}} = 0,01$ | $\eta = 0,40$ | $\eta = 0,53$ | $\eta = 0,66$ |
| | $w_{\text{Rk}} = 0,01, w'_{\text{Rk}} = 0,001$ | $\eta = 0,46$ | $\eta = 0,65$ | $\eta = 0,77$ |
| | ohne Rückreaktion | $\eta = 0,47$ | $\eta = 0,67$ | $\eta = 0,78$ |
| (2) | $w_{\text{Rk}} = 0,1, w'_{\text{Rk}} = 0,1$ | $\eta = 0,25$ | $\eta = 0,23$ | $\eta = 0,24$ |
| | $w_{\text{Rk}} = 0,1, w'_{\text{Rk}} = 0,01$ | $\eta = 0,29$ | $\eta = 0,29$ | $\eta = 0,33$ |
| | ohne Rückreaktion | $\eta = 0,30$ | $\eta = 0,30$ | $\eta = 0,35$ |
| (3) | $w_{\text{Rk}} = 0,2, w'_{\text{Rk}} = 0,01$ | $\eta = 0,24$ | $\eta = 0,22$ | $\eta = 0,23$ |
| | $w_{\text{Rk}} = 0,2, w'_{\text{Rk}} = 0,001$ | $\eta = 0,25$ | $\eta = 0,23$ | $\eta = 0,24$ |
| | ohne Rückreaktion | $\eta = 0,25$ | $\eta = 0,23$ | $\eta = 0,24$ |

Tabelle 4.3: Einfluß der porösen Struktur der Modellsysteme A, B und C auf den Porennutzungsgrad η bei Gleichgewichtsreaktionen. Die Nutzungsgrade ohne Rückreaktion wurden zum Vergleich jeweils angegeben.

Porensysteme, die hinsichtlich der Hinreaktion einen geringen Porennutzungsgrad aufweisen, bieten den Produktteilchen seltener Gelegenheit, durch erneute Gas-Wand-Stöße zum Edukt zurückzureagieren. Andererseits führen auch Systeme mit großer Eindringtiefe bei Gleichgewichtsreaktionen nicht unbedingt zu einer Verminderung des Nutzungsgrades, da auch das durch erneuten Gas-Wand-Stoß zurückgebildete Eduktteilchen erneut zum Produkt abreagieren kann. Viel entscheidender ist hier der bereits in Abschnitt 3.7 genannte Einfangeffekt, der insbesondere in System C dazu führt, daß der Porennutzungsgrad bei Gleichgewichtsreaktionen stärker abnimmt, als bei System A oder B.

Schließlich wurde für ein Reaktionssystem mit Folgereaktion und Bildung einer Schadkomponente S die Selektivität der mesoporösen Modellkatalysatoren untersucht.



Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse dieser Simulation. Die Selektivität S wurde aus dem Quotienten aus der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems ohne Folgereaktion bestimmt.

| | Reaktionswahrscheinlichkeiten | System A | System B | System C |
|-----|---------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| (1) | $w_{\text{Rk},1} = 0,01, w_{\text{Rk},2} = 0,01$ | $S = 0,77$ | $S = 0,72$ | $S = 0,81$ |
| (2) | $w_{\text{Rk},1} = 0,01, w_{\text{Rk},2} = 0,001$ | $S = 0,94$ | $S = 0,95$ | $S = 0,99$ |
| (3) | $w_{\text{Rk},1} = 0,2, w_{\text{Rk},2} = 0,01$ | $S = 0,95$ | $S = 0,92$ | $S = 0,88$ |
| (4) | $w_{\text{Rk},1} = 0,2, w_{\text{Rk},2} = 0,001$ | $S = 0,99$ | $S = 0,99$ | $S = 0,99$ |

Tabelle 4.4: Einfluß der porösen Struktur der Modellsysteme A, B und C auf die Selektivität eines Reaktionssystems mit Folgereaktion. Angegeben ist die Selektivität S in Relation zur Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionssystems ohne Folgereaktion.

Während das Reaktionssystem (1) in Tabelle 4.4 in Modellsystem C die höchste Selektivität erzielt, verhält sich die Reaktion (3) genau umgekehrt, hier ist offenbar die Struktur des Modellsystems A bevorzugt. Ist die Wahrscheinlichkeit einer Folgereaktion $w_{\text{Rk},2}$ gering (Reaktionssysteme (2) und (4)), so sind die Auswirkungen auf die Selektivität gering.

Diese Untersuchungen zeigen, daß auch komplexere Reaktionssysteme mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Algorithmen simuliert werden können und qualitativ richtige Ergebnisse liefern. Veränderungen der VoxelSpace-Modelle können leicht vorgenommen und die Simulationsmessungen wiederholt werden. Auf diese Weise lassen sich optimale Modelle für die gegebenen (unimolekularen) Reaktionen bestimmen.

4.3 Reaktionsmechanismen für bimolekulare Reaktionen

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten unimolekularen Reaktionen sollen hier die zur Simulation bimolekularer Reaktionen des Typs $A + B \rightarrow P$ nötigen Veränderungen am Mechanismus diskutiert werden.

Vereinfachende Annahmen erlauben die Simulation bimolekularer Reaktionen mit den vorhandenen Mechanismen. Liegt beispielsweise der Reaktionspartner B im Überschuß vor und wird ferner angenommen, daß diese Eduktkomponente bereits adsorbiert auf der Oberfläche des porösen Systems vorliegt, so kann mit dem ELEY-RIDEAL-Mechanismus eine Reaktion 1. Ordnung simuliert werden.

Neu ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit der Untersuchung von Mehrkomponentensystemen. Aus zwei massearmen Teilchen A und B wird ein massereicherer Teilchen P. Der im folgenden diskutierte ELEY-RIDEAL-Mechanismus stellt somit die erste Stufe eines komplexeren Reaktionssystems dar.

4.3.1 ELEY-RIDEAL

Dieser Mechanismus geht von einer bereits adsorbierten Eduktkomponente (hier z. B. Komponente B) aus. Ein aus der Gasphase auf die Feststoff-Oberfläche stoßendes Eduktteilchen A führt dann mit einer Wahrscheinlichkeit w_{ER} zur Reaktion (s. Abb. 4.10).

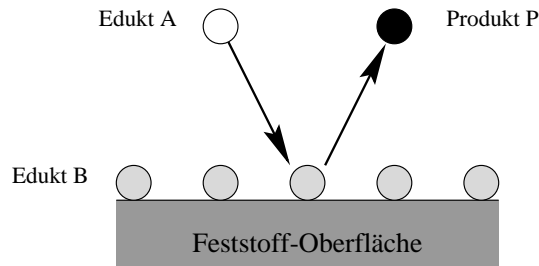


Abb. 4.10: Spezialfall der bimolekularen Reaktion $A + B \rightarrow P$. Der ELEY-RIDEAL-Mechanismus geht von einer bereits adsorbierten Eduktkomponente aus (hier Eduktkomponente B).

Das Edukt B mag zwar unbeeinflusst von einer Aktivkomponente gleichmäßig adsorbiert sein, zur katalysierten Reaktion zwischen A und B ist aber unter Umständen die Anwesenheit der Aktivkomponente erforderlich. Also muß die Verteilung der Aktivkomponente auf der Feststoff-Oberfläche in die Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Gas-Wand-Stoßes (hier mit w_{ER} bezeichnet) einfließen. Dabei geht man im einfachsten Fall von einer Gleichverteilung der aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche des porösen Materials aus.

Drückt man die Verteilung in Relation zur gesamten Feststoff-Oberfläche mit der Größe a (Zahlenwert zwischen 0 und 1) aus, so erhält man die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Gas-Wand-Stoß der Eduktkomponente A ein aktives Zentrum trifft.

Weiterhin muß Edukt B nicht vollständig adsorbiert sein. Der Bedeckungsgrad θ_B kann ebenfalls in der Wahrscheinlichkeit w_{ER} berücksichtigt werden.

Die Einflußgrößen der Wahrscheinlichkeit w_{ER} lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$w_{ER} = a \cdot \theta_B \cdot w \quad (4.16)$$

Die Größe w ist dabei die Reaktionswahrscheinlichkeit für die reine Reaktion zwischen A und B, sie steht für den Term $\exp(-E_A/RT)$ aus dem ARRHENIUS-Ansatz.

Ein Gas-Wand-Stoß der Edukt-Komponente B wird wie ein normaler, nicht-reaktiver Gas-Wand-Stoß behandelt. Man geht davon aus, daß die Konzentration von B in der Gasphase mit der adsorbierten Stoffmenge im Gleichgewicht steht. Das Adsorptionsgleichgewicht von B muß für diesen speziellen Fall des ELEY-RIDEAL-Mechanismus also nicht dynamisch aufrechterhalten werden. Die Bedeckung von B an der Oberfläche des porösen Systems ist in der Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Gas-Wand-Stoßes w_{ER} berücksichtigt. Der Diffusionswiderstand von B im Gasraum ergibt sich durch die Anwesenheit der scheinbar inerten B-Teilchen.

Trotz dieser Vereinfachungen muß der Mechanismus geringfügig verändert werden. Die Reaktionsgleichung



führt zu einer Verminderung der Teilchenzahl. Aus zwei Eduktteilchen wird ein Produktteilchen. Aus diesem Grund muß an der Eintrittsfläche im stöchiometrischen Verhältnis ein Eduktteilchen nachgeliefert werden, im Falle der Reaktion in Gleichung (4.17) also abwechselnd ein A- oder ein B-Teilchen.

Eduktteilchen, die das System an der Eintrittsfläche verlassen wollen, werden umgehend durch identische Teilchen ersetzt, um den Molenbruch der Eduktteilchen innerhalb des Systems konstant zu halten. Das System verlassende Produktteilchen werden gezählt und tragen zur effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei.

Natürlich sind auch Gleichgewichts- und Folgereaktionen realisierbar:



oder



Für Gleichung (4.18) muß der Gas-Wand-Stoß eines Produktteilchens P mit der Reaktionswahrscheinlichkeit der Rückreaktion zur Freisetzung der Eduktteilchen A und B führen. Die Teilchensorte B wird wiederum als adsorbiert betrachtet, nur Teilchen A wird in die Gasphase entlassen.

Die Gleichungen (4.20), (4.21) und (4.22) bedeuten, daß ein Gas-Wand-Stoß der Teilchen A, B oder P ebenfalls zur Reaktion führen kann. Für jede dieser Neben- und Folgereaktionen können eigene Reaktionswahrscheinlichkeiten definiert werden. Es werden die Schadkomponenten S, S' oder S'' gebildet, welche die Selektivität bzw. den Umsatz des Reaktionssystems beeinflussen.

4.3.2 LANGMUIR-HINSHELWOOD

Der LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus geht davon aus, daß zum Zeitpunkt der Reaktion alle Eduktkomponenten adsorbiert sind (s. Abb. 4.11). Ein Gas-Wand-Stoß der Eduktkomponente A oder B allein reicht nicht aus. Dieses Verhalten läßt sich nur durch die Realisierung einer Verweilzeit an der rekonstruierten Oberfläche erzielen. Dadurch wird das Adsorptionsgleichgewicht der Eduktkomponenten dynamisch aufrechterhalten. Dazu sind

die Adsorptionswahrscheinlichkeiten der Edukte und Verweilzeiten an der Oberfläche vorzugeben.

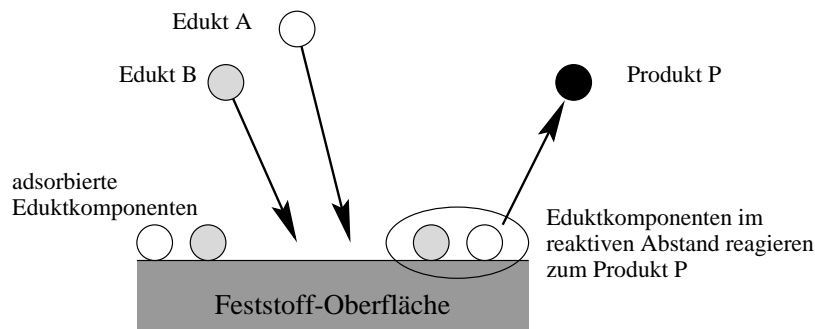
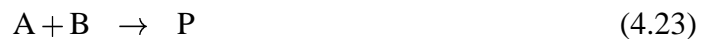


Abb. 4.11: Simulation des LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus.

Liegen die Reaktionspartner innerhalb eines zuvor definierten reaktiven Abstands, so kommt es mit einer Reaktionswahrscheinlichkeit w_{LH} zur Reaktion, das Produkt P wird in die Gasphase entlassen, die Edukte A und B müssen im stöchiometrischen Verhältnis an der Eintrittsfläche des Modellsystems nachgeliefert werden.

Im Gegensatz zum ELEY-RIDEAL-Mechanismus sind zur Realisierung des LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus keine weiteren Annahmen erforderlich. Beliebige stöchiometrische Koeffizienten können realisiert werden, die Verweilzeiten und damit das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht der Eduktkomponenten sind individuell definierbar. Auch die Produktkomponente P kann mit einer Verweilzeit an der Oberfläche versehen werden und zu einer Rückreaktion oder zur Bildung von Schadkomponenten führen:



...

Der folgende Abschnitt erläutert die nötigen Veränderungen am Algorithmus, um auch Verweilzeiten an der Oberfläche simulieren zu können. Diese Veränderungen führen naturgemäß zu einem höheren Speicherbedarf als auch zu höheren Rechenzeiten. Lösungsansätze zu dieser Problematik werden in Kapitel 5 und 6 geschildert.

4.4 Molekulardynamische Simulation adsorbierter Teilchen

Die Oberfläche des porösen Katalysators entspricht im VoxelSpace-Modellsystem den bis zu sechs Phasengrenzflächen eines Wandvoxels, d. h. eines solchen Gasraum repräsentierenden Voxels, der einen Festvoxel in seiner direkten Nachbarschaft besitzt. Aufgrund der Annahme punktförmiger Teilchen bezüglich eines Gas-Wand-Stoßes, kommen nur über Flächen benachbarte Festvoxel als Oberflächenelemente zur Adsorption in Frage. Jeder Gas-Wand-Stoß kann mit einer Adsorptionswahrscheinlichkeit w_{Ads} versehen werden. Sie entspricht dem Bedeckungsgrad θ im Gleichgewichtszustand. Mit dieser Wahrscheinlichkeit trifft ein Teilchen aus der Gasphase auf einen bereits besetzten Adsorptionsplatz auf der Oberfläche. Durch diese Vorgehensweise ist es nicht erforderlich, den genauen Aufenthaltsort eines adsorbierten Teilchens näher zu spezifizieren.

Ein adsorbiertes Teilchen befindet sich für die Verweilzeit an der Oberfläche nicht mehr im Gasraum, es muß also an der Eintrittsfläche des Modellsystems nachgeliefert werden. Umgekehrt steigert ein desorbierendes Teilchen den Druck in der Gasphase. Neue Teilchen dürfen also erst dann ins System eintreten, wenn die Gesamtteilchenzahl dies zuläßt.

Für die Realisierung des LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus ist es erforderlich, eine Konzentration der adsorbierten Komponenten an der Oberfläche zu bestimmen. Da lokale Ungleichgewichte in der Bedeckung berücksichtigt werden müssen, wird die Anzahl der adsorbierten Teilchen für jedes Oberflächenelement gespeichert. Dazu wird eine 5-dimensionale Feldvariable Q_{ADSORB} eingeführt, die die in Tabelle 4.5 genannten Komponenten aufnimmt und die Anzahl der adsorbierten Teilchen der entsprechenden Sorte enthält.

| Element | Inhalt |
|----------------|---------------------------------------------------------------|
| 1 = KOORD_X | x -Koordinate des Voxels |
| 2 = KOORD_Y | y -Koordinate |
| 3 = KOORD_Z | z -Koordinate |
| 4 = ADS_WANDNR | Wand-Nummer, an der das Teilchen adsorbiert ist (s. Abb. 2.2) |
| 5 = ADS_SORTE | Teilchensorte des adsorbierten Teilchens |

Tabelle 4.5: Komponenten der Adsorptions-Feldvariable Q_{ADSORB} . Für jeden Wandvoxel wird für jede der sechs möglichen Phasengrenzflächen und für jede Teilchensorte die Anzahl der adsorbierten Teilchen gespeichert.

Da die Fläche A_{Voxel} eines Oberflächenelementes bekannt ist, kann der mittlere Abstand zwischen zwei adsorbierten Teilchen jederzeit bestimmt werden. Nimmt man eine regelmäßige Flächenfüllung an [72], so ist der mittlere Abstand \bar{d} zwischen den auf einem Oberflächenelement adsorbierten Teilchen bei N_{ads} adsorbierten Teilchen

$$\bar{d} = \sqrt{\frac{A_{\text{Voxel}}}{N_{\text{ads}}}} \quad (4.27)$$

Um jederzeit adsorbierte Reaktionspaare aufspüren zu können, wird für jede Teilchensorte eine Liste der im aktuellen Voxel adsorbierten Teilchen geführt. Diese Liste ähnelt der ortsfesten Nachbarschaftsliste, wie sie in Abschnitt 3.4.2 vorgestellt wurde. Zu jedem adsorbierten Teilchen wird darüber hinaus gespeichert, an welcher Wand-Nummer es adsorbiert ist (s. a. Abb. 2.2).

Jedes Teilchen behält nach seiner Adsorption seinen Ortsvektor, es kann also nach wie vor auf den Voxel geschlossen werden, in dem es sich vor der Adsorption aufgehalten hat. Mit Hilfe der gespeicherten Wand-Nummer kann durch Abfrage des `Q_ADSORB`-Feldes sofort die Zahl potentieller Reaktionspartner ermittelt werden.

Ein adsorbiertes Teilchen muß von den molekulardynamischen Rechnungen für die Zeitspanne ausgeschlossen werden, die es im adsorbierten Zustand verweilt. Dazu kann beispielsweise das Feld `T_SORTE` verwendet werden: Die Sortennummer wird einfach mit einem negativen Vorzeichen versehen. Innerhalb des `Leapfrog`-Unterprogrammes werden dann alle Teilchen mit negativen Sortennummern übersprungen. Sowie das Teilchen nach Verstreichen der Verweilzeit wieder desorbiert, wird das Vorzeichen seiner Sortennummer wieder positiv.

4.4.1 Weitere Simulationsereignisse

Die Simulation der Verweilzeit von Teilchen an der Oberfläche erfordert weitere Ereignisse, die in Tabelle 4.6 aufgeführt sind.

| Wert | Konstante (<code>EventTyp</code>) | Bedeutung |
|------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 0 | <code>EVENT_KEIN</code> | Es hat kein Stoßereignis stattgefunden |
| 1 | <code>EVENT_GGSTOSS</code> | Gas-Gas-Stoßereignis |
| 2 | <code>EVENT_GWFLAECHE</code> | Gas-Wand-Stoß (Flächenstoß) |
| 3 | <code>EVENT_FLUSS</code> | Teilchen hat Zielfläche durchstoßen |
| 4 | <code>EVENT_REFLEX</code> | Teilchen wird von Startfläche reflektiert |
| 5 | <code>EVENT_RUECKWAND</code> | Teilchen wird an der Rückwand reflektiert |
| 6 | <code>EVENT_REAKTION</code> | Teilchen wird im adsorbierten Zustand umgesetzt |
| 7 | <code>EVENT_ADSORPTION</code> | Teilchen wird adsorbiert |
| 8 | <code>EVENT_DESORPTION</code> | Teilchen wird desorbiert |

Tabelle 4.6: Ereignisse für die molekulardynamische Simulation bimolekularer Reaktionen – **fett:** neu hinzugekommene Simulationsereignisse für die Behandlung der Verweilzeit.

Im Unterprogramm `EventRecode` kann ein gewöhnlicher Gas-Wand-Stoß mit der Adsorptionswahrscheinlichkeit w_{ads} in ein Adsorptionereignis umgewandelt werden. Das Desorptionereignis muß im `Leapfrog`-Unterprogramm ermittelt werden, dazu wird jedem Teilchen eine Verweilzeit-Variable (`T_VWZ`) zugewiesen, die die restliche Verweilzeit enthält. In jeder Iteration, die nicht zur Desorption führt, muß in der `TimeStep`-Routine diese Verweilzeit vermindert werden (s. Listing 4.1).

```
SUBROUTINE Timestep(step)
USE SimVar
IMPLICIT NONE

DOUBLE PRECISION :: step
INTEGER :: i

DO i=1, MOLANZ
  IF (T_SORTE(i)>0) THEN
    ! normales, nicht adsorbiertes Teilchen
    TEILCHEN(i,KOORD_X:KOORD_Z) = &
&    TEILCHEN(i, KOORD_X:KOORD_Z) + &
&    step * TEILCHEN(i, VEKTOR_X:VEKTOR_Z)
  ELSE
    ! Teilchen ist adsorbiert, Verweilzeit
    ! vermindern!
    T_VWZ(i) = T_VWZ(i) - step
  END DO
END SUBROUTINE Timestep
```

Listing 4.1: Änderung der Timestep-Routine für adsorbierte Teilchen.

Anders als beim unimolekularen Mechanismus kann hier das Reaktionsereignis nicht an einen Gas-Wand-Stoß gekoppelt werden. Es muß vielmehr im Leapfrog-Unterprogramm geprüft werden, ob adsorbierte Reaktionspartner im reaktiven Abstand zueinander vorhanden sind und noch lange genug im adsorbierten Zustand verweilen, damit es zur Reaktion zwischen ihnen kommen kann.

4.4.2 Änderung des Leapfrog-Algorithmus

Neben der Untersuchung der nächsten Stoßereignisse muß der Leapfrog-Algorithmus jetzt auch die Zeitspanne bis zum nächsten Desorptionereignis ermitteln. Dazu wird für jedes abgefragte Teilchen seine restliche Verweilzeit aus der Feldvariable T_VWZ herangezogen.

Aufwendiger ist die Prüfung auf mögliche Reaktionen zwischen adsorbierten Teilchen. Da im Leapfrog-Unterprogramm jedes Teilchen der Reihe nach abgearbeitet wird, kann für adsorbierte Teilchen (T_SORTE ist negativ) die Nachbarschaft adsorbierter Teilchen aus der an den aktuellen Voxel gebundenen Liste ermittelt werden. Die Ortsvektoren der betroffenen Teilchen können nach wie vor abgefragt werden, es kann also schnell nach Reaktionspartnern gesucht werden, indem der Abstand zum untersuchten Teilchen bestimmt wird. Listing 4.2 zeigt ein mögliches Codefragment.

```
! [...]
DO i=1, MOLANZ
  IF (T_SORTE(i)<0) THEN
    ! adsorbiertes Teilchen
    SELECT CASE (ABS(T_SORTE(i)))
      CASE 1:
        ! ermittle Reaktionspartner für Teilchen i mit
        ! Sorten-Nummer 2.
        CALL RkPartner(i,j,2)
      CASE 2:
        ! ermittle Reaktionspartner für Teilchen i mit
        ! Sorten-Nummer 1.
        CALL RkPartner(i,j,1)
    END SELECT
  ELSE
    ! normales Teilchen, normaler Leapfrog-Code
    ! [...]
  END IF
END DO
```

Listing 4.2: Codefragment zur Ermittlung adsorbierter Reaktionspartner innerhalb des Leapfrog-Unterprogramms.

4.4.3 Änderung der Ereignisbehandlung

Die hinzugekommenen Ereignisse werden schließlich im Unterprogramm `EventHandler` behandelt. Für das Adsorptions-Ereignis wird lediglich die Sortennummer mit einem negativen Vorzeichen versehen. Das führt dazu, daß das adsorbierte Teilchen in den nächsten Iterationen nicht mehr für Stoßereignisse berücksichtigt wird, solange es im adsorbierten Zustand verweilt. Darüber hinaus wird der Variablen `T_VWZ` die zur Sorte gehörende Verweilzeit zugewiesen. Hier besteht auch die Möglichkeit, die Zuweisung einer Verweilzeit mit Hilfe einer Verteilungsfunktion vorzunehmen.

Das Desorptions-Ereignis versieht die Sortennummer im Feld `T_SORTE` wieder mit einem positiven Vorzeichen. Gleichzeitig wird dem noch adsorbierten Teilchen ein Geschwindigkeitsvektor zugewiesen, der isotrop verteilt von der Wand weg zeigt.

5 Probleme bei der Simulation

Das in Kapitel 3 beschriebene Verfahren zur Simulation der molekularen Dynamik und seine in Kapitel 4 vorgestellten Erweiterung um Reaktionen birgt systematische Probleme, die im folgenden diskutiert werden sollen. Neben der grundsätzlichen Schwierigkeit, Modellsysteme zu generieren, die den natürlichen Gegebenheiten möglichst nahe kommen, müssen auch die Algorithmen zur Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung effizient implementiert werden, um die benötigte Rechenzeit gering zu halten.

Obwohl die heute zur Verfügung stehende Computer-Hardware im Vergleich zu früheren Untersuchungen [38] wesentlich leistungsfähiger ist, reicht ihre Leistung unter Umständen noch nicht aus, um komplexe Systeme molekulardynamisch zu simulieren. Bisweilen genügt es jedoch, qualitative Aussagen über rekonstruierte Systeme bezüglich ihrer Brauchbarkeit für eine spezielle Problemstellung zu gewinnen.

5.1 Modellsysteme

Die größte Schwierigkeit bei der mathematischen Beschreibung natürlicher Vorgänge ist, ein Modell zu finden, das die Realität möglichst genau widerspiegelt. Für poröse Katalysatoren wurden in der Vergangenheit häufig Kapillarnetze herangezogen. Dabei wird z. B. von räumlich beliebig angeordneten Kapillaren mit zuvor definierten Abmessungen (Länge und Durchmesser) ausgegangen (s. Abb. 5.1).

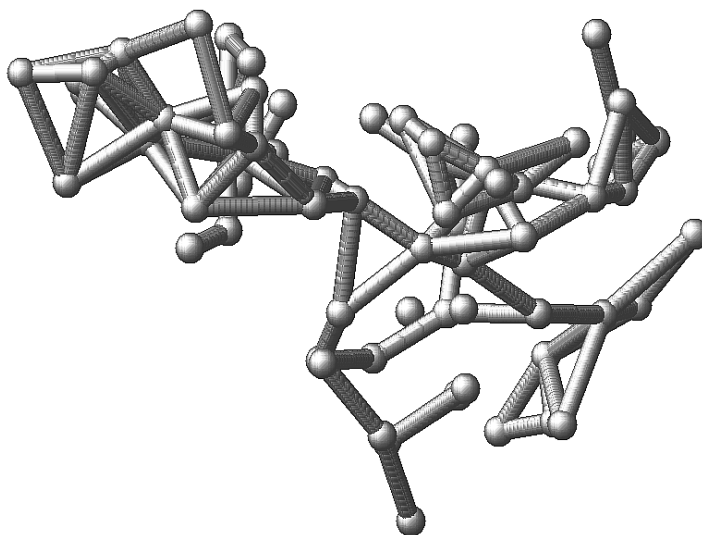


Abb. 5.1: Beispiel für ein Netzwerk mit beliebig angeordneten, zylindrischen Kapillaren. Jeder Kapillare wird eine definierte Länge und ein Kapillarradius zugewiesen (hier wurden zur besseren Übersicht alle Radien gleich groß dargestellt).

Betrachtet man dagegen die durch elektronische Bildverarbeitung gewonnenen Schichtaufnahmen poröser Katalysatoren, ist schnell offensichtlich, daß die Umwandlung eines rea-

len Systems in ein Kapillarnetzwerk nicht unproblematisch ist. Abbildung 5.2 zeigt einen kleinen Ausschnitt ($17\mu\text{m} \times 13\mu\text{m} \times 26\mu\text{m}$) eines dreidimensional rekonstruierten Systems sowie eine Annäherung durch ein Kapillarnetzwerk.

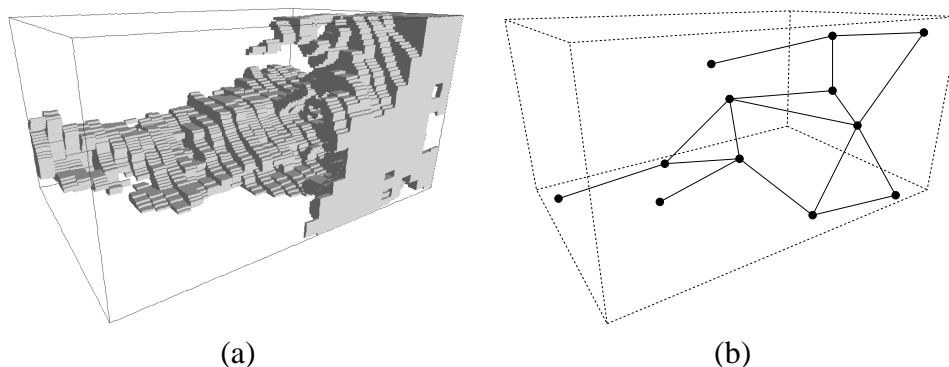


Abb. 5.2: Rekonstruierter Katalysator (a) und angenähertes Kapillarnetzwerk (b). Jede Verbindungsline repräsentiert einen Transportkanal mit definierter Länge und Radius.

Diese Annäherung ist mehr oder weniger willkürlich und kann daher die Realität nur in groben Zügen wiedergeben. Kapillarnetze lassen sich dagegen mathematisch eindeutig beschreiben. Durch die Kopplung der Bilanzgleichung jeder Kapillare des Netzwerks können Transporterscheinungen und Reaktionen berechnet werden [23].

Wenn es nun gelingt, die Netzwerke möglichst genau an die rekonstruierten Systeme anzupassen, hätte man ein Kapillarnetzwerk-Modell, das mit hinreichender Genauigkeit die realen Verhältnisse abzubilden vermag. Es stellt sich allerdings das Problem, die rekonstruierten Systeme in Kapillarnetze umzuwandeln. Abbildung 5.3 zeigt das Problem anhand einer zweidimensionalen Struktur. Weg 1 mittelt die durch Pixel repräsentierte Struktur in eine einzige Kapillare. Weg 2 erfaßt die Engstelle recht gut und benötigt drei Kapillaren. Der 3. Weg schließlich versucht eine noch genauere Anpassung. Hier werden bereits sechs Kapillaren benötigt.

Welcher Weg auch beschritten wird, das erzeugte Netz aus Kapillaren kann die Genauigkeit der als Pixelbild vorliegenden Schichtaufnahme nie erreichen. Als letzte Möglichkeit bleibt die Repräsentation jedes in der dreidimensionalen Rekonstruktion anfallenden Voxels als „Kapillare“ mit sechs Austauschflächen. Die einem solchen System zugrundeliegende Komplexität ist jedoch sehr hoch, die Verwendung von Kapillarnetzen wird aus diesem Grund hier nicht weiter verfolgt.

Das VoxelSpace-Modell wird in seiner Genauigkeit lediglich von der Auflösung der CCD-Kamera und dem Schichtabstand der Serienschritte für die dreidimensionale Rekonstruktion beeinflußt. Mit der steigenden Auflösung des VoxelSpace-Modells nimmt aber auch der Speicherbedarf zu. Wie in Kapitel 2 angedeutet, wird jeder Voxel durch 4 Byte repräsentiert, um die Nachbarschaftsverhältnisse für 26 angrenzende Voxel abspeichern zu können. Der in Abbildung 5.2 (a) gezeigte Ausschnitt ist $100 \times 75 \times 25$ Voxel groß und belegt daher

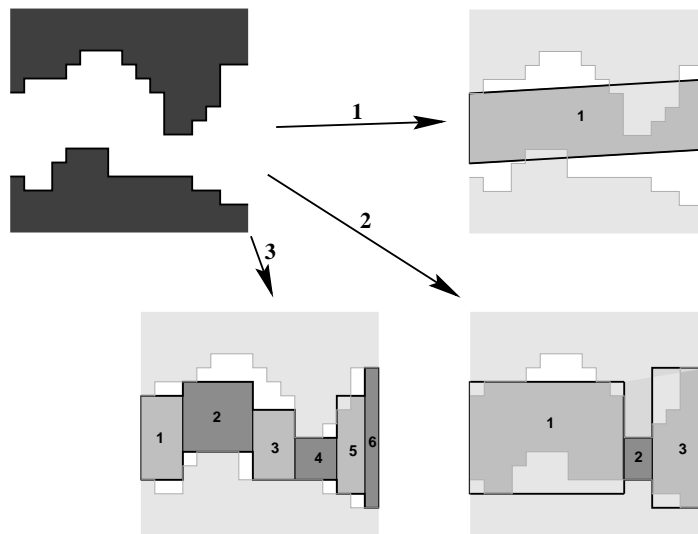


Abb. 5.3: Problem der Generierung von Kapillarnetzwerken am Beispiel einer zweidimensionalen Porenstruktur.

750 000 Byte im Speicher. Eine Verdopplung der Auflösung bedeutete dagegen bereits knapp 6 Megabyte Speicherplatz.

Um repräsentative Ausschnitte rekonstruierter poröser Katalysatoren im Computer abbilden zu können, muß genügend Speicherplatz eingeplant werden. Abschnitt 5.6 nennt Möglichkeiten, den Speicherplatzbedarf der rekonstruierten Systeme zu minimieren.

5.2 Modellierung der molekularen Dynamik

Die mikroskopische Modellierung der molekularen Dynamik ist nicht unproblematisch. Häufig sind die realen Mechanismen auf mikroskopischer Ebene unbekannt. Trotzdem ist an das modellierte System die Bedingung zu stellen, daß die der Wirklichkeit nachempfundenen Vorgänge physikalisch begründbar sind. Zu diesen Schwierigkeiten zählt beispielsweise die bereits angesprochene Stoßdynamik an der Wand (s. Abschnitt 3.5.3, [73]). Als weitere Problemstellung wird in diesem Abschnitt die Modellierung der Winkelverteilung am Eingang aufgegriffen. Die Beispiele zeigen einfache Kapillaren mit quadratischer Grundfläche. Das hier gesagte gilt jedoch in gleicher Weise für beliebige Modellsysteme poröser Katalysatoren.

Jedes simulierte Gasteilchen, das am Rand in das Modellsystem eindringt, erhält einen Flugwinkel, der zwangsweise in das System hinein zeigt. Betrachtet man einen Teilchenstrom, der in eine Kapillare eindringt (s. Abb. 5.4), so werden hinter dem Kapillareingang solche Teilchen bevorzugt angetroffen, deren Flugbahnen den Eingang flach passierten (Abb. 5.4 oben). Teilchen mit Flugbahnen, die den Eingang mit steilerem Winkel passiert haben, gelangen dagegen seltener ins Innere der Kapillare (Abb. 5.4 unten). In radialer Richtung sind die Winkel gleichverteilt, keine der Mantelflächen wird bevorzugt gestoßen.

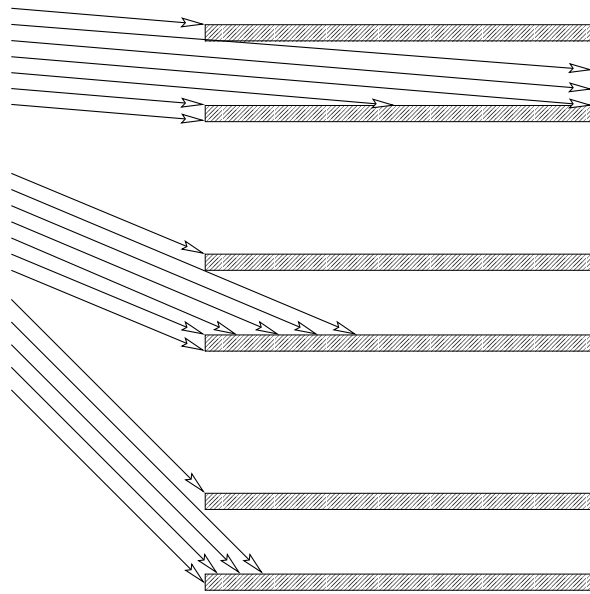


Abb. 5.4: Achsiale Winkelverteilung eines Teilchenstroms in eine Kapillare.

Läßt man in der Simulation Teilchen auf einem beliebigen Punkt der Eingangsfläche starten, so sollten sie einen in radialer Richtung gleichverteilten und in achsialer Richtung einen nach Kosinus-Gesetz bestimmten Eintrittswinkel erhalten.

Dieser Mechanismus mag zunächst physikalisch sinnvoll erscheinen. Allerdings treten, insbesondere bei kurzen Kapillaren, Probleme auf. Wie man bereits in Abbildung 5.4 oben erkennt, kann es für Teilchen mit flachem Eintrittswinkel vorkommen, daß sie die Kapillare ohne einen Gas-Wand-Stoß durchqueren können. Solange auf dem Weg vom Eingang zum Ausgang des Modellsystems kein Gas-Gas-Stoß stattgefunden hat, kann der Transportwiderstand der Kapillare gar nicht erfaßt werden, da ein Teilchen im freien Gasraum ebenso ungehindert die gleiche Strecke zurückgelegt hätte.

Bei der Simulation des WICKE-KALLENBACH-Experiments muß daher auch die Situation an den Rändern korrekt wiedergegeben werden. Ein simuliertes Teilchen, das in die Kapillare eindringt, kommt aus einem gedachten Teilchenreservoir links, bzw. rechts des porösen Mediums. Da im Experiment die Meßgase angeströmt werden, müssen in der Simulation vor dem Eingang des Modellsystems viele Gas-Gas-Stöße angenommen werden. Obwohl die Simulation erst mit dem Eindringen eines Teilchens in das Modellsystem beginnt, ist seine Vergangenheit zu berücksichtigen. Demnach kann es sowohl durch eine Strömung wie in Abbildung 5.4 angedeutet in die Kapillare gelangt sein, aber auch, mit viel größerer Wahrscheinlichkeit, durch einen Gas-Gas-Stoß zwischen zwei Teilchen im Reservoir. Bei der Vielzahl der dort stattfindenden Gas-Gas-Stöße sollte die Winkelverteilung der dort angetroffenen Gasteilchen isotrop sein, es ist daher statthaft, den Teilchen zu Beginn der Simulation am Rand des Modellsystems eine isotrope, d. h. in alle Raumrichtungen gleichwahrscheinliche Orientierung zuzuweisen.

5.3 Rechenzeitoptimierung

Um dem Problem der hohen Rechenzeit zu begegnen, sind mehrere Lösungsansätze denkbar. Dieser Abschnitt behandelt zunächst die klassischen Optimierungsansätze sequentieller Algorithmen an Beispielen aus dem in dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramm. Dabei wird davon ausgegangen, daß der eigentliche Algorithmus bereits optimiert ist, die genaue Vorgehensweise also unabänderlich vorliegt. Systematische Laufzeiteinbußen können nach wie vor im Algorithmus verborgen sein. Hier gilt es, die Strategie der Simulation zu ändern und z. B. einen anderen Algorithmus als *Leapfrog* zu verwenden.

Die in Abschnitt 2.1.3 genannten Datenstrukturen erlauben über Bitmuster-Operationen eine enorme Vereinfachung der Abfrage von Nachbarschaftsverhältnissen eines Voxels. Die Klassierung der Orientierung des Geschwindigkeitsvektors eines Teilchens erlaubt zudem, eine Auswahl abzufragender Wände vorzunehmen. Diese Form der Filterung ist durch bitweise UND-Verknüpfung effizient möglich. Die in der Programmiersprache Fortran zur Verfügung stehenden Sprachmittel erlauben eine sehr prägnante Formulierung der Instruktionen zur Abfrage der Nachbarschaftsverhältnisse. Listing 5.1 zeigt ein Codefragment des Simulationsprogramms.

Das Unterprogramm `Real2Voxel` ermittelt aus den reellwertigen Teilchenkoordinaten das ganzzahlige Zahlentripel des zugehörigen Voxels.

Die Funktion `HoleVOrientierung` erzeugt eine Zahl aus der bitweisen Repräsentation des Vorzeichens der Komponenten des Geschwindigkeitsvektors des Teilchens i . Listing 5.2 zeigt die Vorgehensweise: Das höchstwertige Bit (Bit Nr. 2) steht für die z -Komponente des Geschwindigkeitsvektors, das Bit Nr. 1 für die y -Komponente und Bit Nr. 0 für die x -Komponente. Ein negatives Vorzeichen wird durch 0, ein positives Vorzeichen durch 1 repräsentiert.

Für den Geschwindigkeitsvektor $(-0,387; 0,981; -1,205)$ beispielsweise lautet die bitweise Repräsentation dem oben genannten Schema folgend 010. Nach Tabelle 2.1 handelt es sich um die Orientierung Nr. 3. Das Feld `GWVO` enthält nun an der mit der `INTEGER`-Repräsentation des Bitmusters 010 gebildeten Stelle diejenige Konstellation auf Gas-Wand-Stöße abzufragender Flächen-, Kanten- und Eckennachbarn, die der Orientierung Nr. 3 des Geschwindigkeitsvektors entspricht.

Mit Hilfe der Fortran-Funktion `IAND` wird die bitweise UND-Operation zwischen der vorliegenden Nachbarschaft (`Q_WAND`) und dem Filter (`GWVO`) durchgeführt. Die anschließend verbliebenen Bits können dann im Unterprogramm `PruefeVoxel` der Reihe nach abgearbeitet werden, sofern nicht alle Bits auf Null gesetzt wurden, also keine Fläche, Kante oder Ecke als Gas-Wand-Stoßpartner mehr in Frage kommt.

Ein weiterer Optimierungsaspekt, der hier näher untersucht werden soll, ist eine Technik, die in der Regel mit *unroll-loops* bezeichnet wird. So kann es aufgrund der inneren Struktur

```
! in welchem Voxel hält sich das Teilchen
! gerade auf?
  CALL Real2Voxel (TEILCHEN (i,KOORD_X:KOORD_Z), &
&                intkoord)

! Geschwindigkeitsvektor-Orientierung (0-7)
! ermitteln
  Orientierung = HoleVOrientierung(i)

! Abzufragende Wand-Nummern durch UND-Verknüpfung
! ermitteln...
  PruefCode = IAND(Q_WAND(intkoord(KOORD_X),      &
&                intkoord(KOORD_Y), intkoord(KOORD_Z)), &
&                GWVO(Orientierung))

! Nur wenn Abfrage nötig, Voxel auf Gas-Wand-Stöße
! untersuchen...
  IF (PruefCode /= 0) CALL PruefeVoxel(i,          &
&                intkoord, PruefCode, Stoss,      &
&                minstep, NV_Wand)
```

Listing 5.1: Codefragment zur Bestimmung abzufragender Wände für ein Teilchen i . Die Feldvariable `Q_WAND` enthält die in diesem Voxel vorliegende Anordnung von Wänden, die Variable `GWVO` die der Orientierung des Geschwindigkeitsvektors entsprechende Liste abzufragender Wände (s. a. Tabelle 2.1).

der Computerhardware günstig sein, wenn kurze Programmschleifen nicht als solche im Programmcode deklariert, sondern nacheinander ausformuliert werden.

Eine im hier diskutierten Simulationsprogramm häufig vorkommende Struktur ist die Kombination von Vektoraddition und Multiplikation, z. B. bei der Translation der Gasteilchen entlang ihrer Trajektorien. In Fortran kann eine Vektorgleichung direkt formuliert werden (Listing 5.3 (a)). Es ist aber auch möglich, die implizite Schleife über alle Vektorkomponenten auszuformulieren (Listing 5.3 (b)).

Das 2-dimensionale `TEILCHEN`-Feld enthält für jedes Ensembleteilchen 3 Komponenten seines Ortsvektors sowie 3 Komponenten des Geschwindigkeitsvektors. Diese werden durch die konstanten Indizes `KOORD_X` bis `KOORD_Z` für den Ortsvektor und `VEKTOR_X` bis `VEKTOR_Z` für den Geschwindigkeitsvektor referenziert. Die skalare Variable `step` bezeichnet die Zeitspanne zwischen den Iterationen.

Geschwindigkeitsmessungen haben gezeigt, daß die Komponentenschreibweise zu bis zu 20 % schnellerem Programmcode führt. Im Zuge dieser Optimierung wurden alle intrinsischen Fortran 90-Funktionen durch explizit formulierte Anweisungen ersetzt. Ein weiteres

```

INTEGER FUNCTION HoleVOrientierung(TeilchenNr)
USE SimVar
IMPLICIT NONE
INTEGER :: TeilchenNr

    HoleVOrientierung = 0
    IF (TEILCHEN(TeilchenNr,VEKTOR_X) > 0.0D00)      &
&    HoleVOrientierung = IBSET(HoleVOrientierung, 2)
    IF (TEILCHEN(TeilchenNr,VEKTOR_Y) > 0.0D00)      &
&    HoleVOrientierung = IBSET(HoleVOrientierung, 1)
    IF (TEILCHEN(TeilchenNr,VEKTOR_Z) > 0.0D00)      &
&    HoleVOrientierung = IBSET(HoleVOrientierung, 0)

END FUNCTION HoleVOrientierung

```

Listing 5.2: Ermittlung der Orientierung des Geschwindigkeitsvektors durch Umwandlung der Vorzeichen der Komponenten in Bits.

```

! Vektorgleichung
    TEILCHEN(i,KOORD_X:KOORD_Z) =                &
&    TEILCHEN(i,KOORD_X:KOORD_Z) +                &                (a)
&    step * TEILCHEN(i,VEKTOR_X:VEKTOR_Z)

```

```

! Komponentenschreibweise
    TEILCHEN(i,KOORD_X) = TEILCHEN(i,KOORD_X) + &
&    step * TEILCHEN(i,VEKTOR_X)
    TEILCHEN(i,KOORD_Y) = TEILCHEN(i,KOORD_Y) + &                (b)
&    step * TEILCHEN(i,VEKTOR_Y)
    TEILCHEN(i,KOORD_Z) = TEILCHEN(i,KOORD_Z) + &
&    step * TEILCHEN(i,VEKTOR_Z)

```

Listing 5.3: Vektorgleichung (a) kontra explizite Komponentenschreibweise (b).

Beispiel zeigt Listing 5.4: Die Ausformulierung der DOT_PRODUCT-Funktion zur Berechnung des Skalarprodukts s zweier Vektoren führt zu bis zu 20 % schnellerem Programmcode.

5.4 Speicherbedarf durch rekonstruierte poröse Medien

Ein weiteres Problem der Computersimulation ist der Speicherbedarf, der von dem rekonstruierte porösen System benötigt wird. Um Speicherplatz einzusparen, sind zwei Strategien

```
! intrinsische Funktion
  s = DOT_PRODUCT(TEILCHEN(i,VEKTOR_X:VEKTOR_Z), &      (a)
&                TEILCHEN(j,VEKTOR_X:VEKTOR_Z))
```

```
! explizite Komponentenschreibweise des
! Skalarprodukts
  s = TEILCHEN(i,VEKTOR_X)*TEILCHEN(j,VEKTOR_X) + &
&    TEILCHEN(i,VEKTOR_Y)*TEILCHEN(j,VEKTOR_Y) + &      (b)
&    TEILCHEN(i,VEKTOR_Z)*TEILCHEN(j,VEKTOR_Z)
```

Listing 5.4: Intrinsische Fortran 90-Funktion DOT_PRODUCT (a) und ihre explizite Ausformulierung (b).

möglich. Entweder die Größe des rekonstruierten Systems wird verkleinert oder die Darstellung des porösen Mediums im Computer wird optimiert.

Abschnitt 5.4.1 befaßt sich mit der Diskussion um die Größe eines repräsentativen Ausschnitts der Struktur des porösen Katalysators. Abschnitt 5.4.2 dagegen nennt andere Methoden zur Speicherung der Struktur.

Ein anderer Ansatz zur Speicherplatzoptimierung ist systematischer Natur. Wird die Porentextur als fraktal aufgefaßt [74], ergibt sich auch für die Darstellung im Computer eine andere Situation. Die innere Oberfläche kann durch einfache Funktionen beschrieben werden (z. B. durch sogenannte Mengerschwämme). Der benötigte Speicherplatz ist aufgrund der Selbstähnlichkeit der fraktalen Oberfläche gering. Dieser Ansatz soll hier dagegen nicht weiter verfolgt werden, da auch die fraktale Beschreibung der Porentextur, vergleichbar mit der Modellierung durch Kapillarnetzwerke, starke Vereinfachungen macht.

5.4.1 Repräsentative Ausschnitte der Struktur poröser Katalysatoren

Sobald charakteristische Eigenschaften poröser Systeme durch Mittelwerte, z. B. dem Labyrinthfaktor oder dem Vernetzungsgrad beschrieben werden, unterliegen sie einem hohen Grad der Vereinfachung. Lokale Abweichungen vom Mittelwert bleiben unberücksichtigt. Wird das poröse System nun durch das im Rahmen der Bildwiedergabegenauigkeit gewonnene Abbild im Computer repräsentiert, stellt sich die Frage, inwieweit dieses Modell einen „Mittelwert“ des zu untersuchenden Systems darstellt. Je komplexer das Gesamtsystem ist, um so größer muß der Ausschnitt aus der Struktur sein, um noch repräsentativ zu sein. Dieser Ausschnitt entspricht im wesentlichen einer Elementarzelle, wie sie in der Kristallographie verwendet wird, um den Bauplan eines Kristalls zu beschreiben. Für den zweidimensionalen Fall hat dieses Verfahren z. B. in zahlreiche Zeichnungen von M. C. ESCHER Einzug gefunden (s. Abb. 5.5).

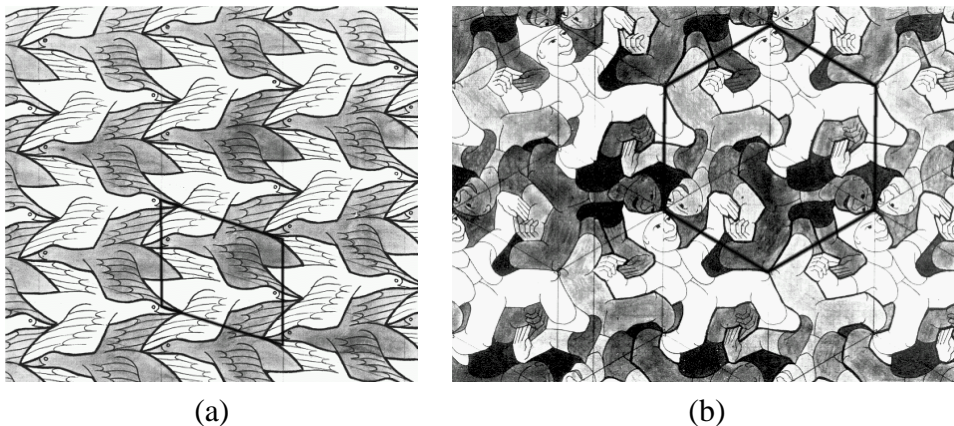


Abb. 5.5: Elementarzellen in Zeichnungen von M. C. ESCHER [75] – (a) einfache Struktur mit kleiner Elementarzelle, (b) komplexere Struktur mit großer Elementarzelle.

Wenn alle Pellets im Reaktionsraum unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, genügt es prinzipiell, nur ein Pellet im Computer abzubilden, um von dessen Transport- und Reaktionseigenschaften auf den gesamten Reaktionsapparat zu schließen. Ein zylindrisches Pellet hat beispielsweise einen Durchmesser von 3 mm und ist 5 mm lang, sein Volumen beträgt also knapp 450 mm^3 . Bei 1000-facher Vergrößerung hat ein Voxel im hier eingesetzten Rekonstruktionsverfahren ein Volumen von ca. $3 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^3$, d. h. es würden ca. $1,5 \cdot 10^{15}$ Voxel benötigt, um das gesamte Pellet im Computer abzubilden. Wenn jeder Voxel 4 Byte zur Speicherung beansprucht, entspricht der Speicherbedarf eines auf diese Weise rekonstruierten Pellets also 6 Terabyte ($6 \cdot 10^{15}$ Byte). Das entspricht dem Fassungsvermögen von über 8 500 CD-ROMs. Es ist schnell einsichtig, daß dieses Vorgehen mit den heute zur Verfügung stehenden Computern nicht realisierbar ist. Dabei wurde der präparative Aufwand zur Rekonstruktion eines Pellets bereits unberücksichtigt gelassen.

Folgt dagegen die poröse Struktur im Innern des Pellets einer gewissen Regelmäßigkeit, so genügt es, einen Ausschnitt zu finden, der alle zur Beschreibung des Pellets nötigen Strukturmerkmale enthält. Dieser Ausschnitt entspricht dann der Elementarzelle aus Abbildung 5.5. Zur Beschreibung einer einfachen Struktur (vgl. Abb. 5.5 (a)) genügt dann ein kleiner Ausschnitt. Kompliziertere Strukturen, wie das zweidimensionale Muster in Abbildung 5.5 (b), benötigen dagegen größere Ausschnitte.

Das poröse Gesamtsystem wird dann zwar nicht wie ein Kristall mit der immer wiederkehrenden Regelmäßigkeit des in der Elementarzelle angegebenen Bauplans gebildet, die wesentlichen Strukturelemente sollten sich jedoch in jedem beliebigen Ausschnitt aus dem Pellet, der die gleiche Größe wie der repräsentative Ausschnitt besitzt, wiederfinden.

Da die Komplexität einer porösen Struktur in der Regel unbekannt ist und nur schwer in einer zahlenmäßig gefaßten Größe wiedergegeben werden kann, ist die Bestimmung der Größe des repräsentativen Ausschnitts rein subjektiv. Je größer die im Herstellungsprozeß entstandenen Unterschiede der Struktur sind, desto größer muß auch der repräsentative Ausschnitt sein. So

ist es offensichtlich, daß ein Preßling am äußeren Rand ein dichteres Porengefüge aufweist, als im Innern. Zur repräsentativen Beschreibung müssen daher sowohl die Verhältnisse am Rand wie im Zentrum des Pellets berücksichtigt werden. Ein Fällungskatalysator dagegen hat unter Umständen ein sehr homogenes Porengefüge, so daß die Wiedergabe eines kleinen Ausschnitts der Struktur bereits hinreichend genau Auskunft über das gesamte System geben kann.

Liegen verschieden strukturierte Bereiche der porösen Struktur in größerer Entfernung zueinander gleichzeitig vor, so müssen gegebenenfalls mehrere Ausschnitte in der Computersimulation herangezogen werden, deren gewichtete Simulationsergebnisse schließlich in geeigneter Weise gemittelt werden müssen.

5.4.2 Optimierte Strategie zur Speicherung

Im Zuge des hier eingesetzten Rekonstruktionsverfahrens werden naturgemäß sowohl Gasraum als auch Feststoff repräsentierende Voxel generiert. Für die Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung in porösen Trägermaterialien muß dagegen nur die Phasengrenze zwischen Porenraum und Feststoff gespeichert werden, die Lage der Festvoxel ist für die weitere Simulation ohne Bedeutung. Aus diesem Grund wäre es wünschenswert, eine Form der Datenspeicherung zu finden, die lediglich die Gasraum repräsentierenden Voxel enthält, um Speicherplatz zu sparen.

Eine geeignete Speicherform für diese Vorgehensweise ist ein sogenanntes assoziatives Array. Dieses Konzept ähnelt einer Datenbank. Jedes Koordinatentripel eines Gasvoxels stellt einen Datensatz dar, der nun die Nachbarschafts-Information als 32-Bit-Zahlenwert, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, aufnehmen könnte. Solche Koordinatentripel, die zu Festvoxeln gehören, werden kurzerhand nicht in die Datenbank aufgenommen, da sie für die Simulation ohne Bedeutung sind. Um nun auf einen Voxel zugreifen zu können, muß zunächst das angefragte Koordinatentripel in der Datenbank aufgesucht werden. Ist das Tripel gefunden, erfolgt der Zugriff auf die eigentliche Information. Abbildung 5.6 zeigt den funktionellen Unterschied zwischen dem dreidimensionalen Array und dem assoziativen Array.

Während der Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung werden, insbesondere bei der Simulation im KNUDSEN-Diffusionsgebiet, eine große Anzahl von Voxeln abgefragt, um Gas-Wand-Stöße zu berechnen. Der Zugriff auf die Nachbarschaftsverhältnisse eines Voxels sollte also mit möglichst geringer Rechenzeit verbunden sein. Bei der Verwendung eines assoziativen Arrays ist dem eigentlichen Zugriff auf die Speicherstelle aber grundsätzlich die Suche nach dem Koordinatentripel vorgeschaltet. Die Geschwindigkeit dieses Suchalgorithmus ist abhängig von der Zahl der Einträge. Der eingesparte Speicherplatzbedarf muß also durch eine höhere Rechenzeit erkaufte werden.

| Dreidimensionales Array | Assoziatives Array |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0, 0, 0 0 (Festvoxel) | (0 1 1) 010001000000000000000011000000000000 |
| 0, 0, 1 0 (Festvoxel) | (0 1 2) 01000100000000000000001000000000000000 |
| 0, 0, 2 0 (Festvoxel) | (1 2 4) 010001100000000000000000100011000000 |
| 0, 0, ... | ... |
| 0, 1, 0 0 (Festvoxel) | |
| 0, 1, 1 01000100000000000000000110000000000000 | |
| 0, 1, 2 01000100000000000000001000000000000000 | |
| 0, ..., ... | |
| 1, 0, 0 0 (Festvoxel) | |
| 1, ..., ... | |
| 1, 2, 3 0 (Festvoxel) | |
| 1, 2, 4 010001100000000000000001000110000000 | |

Abb. 5.6: Unterschied zwischen dreidimensionalem Array und assoziativem Array zur Speicherung der Gasvoxel des VoxelSpace-Modells. Während das dreidimensionale Array (*links*) auch für Festvoxel Speicherplatz belegt, sind im assoziativen Array (*rechts*) nur Gasvoxel abgelegt.

5.5 Speicherbedarf für das Teilchenensemble

Neben der porösen Struktur beansprucht auch das simulierte Teilchenensemble Speicherplatz. Jedes Teilchen wird zunächst durch seinen Orts- und Geschwindigkeitsvektor charakterisiert, die jeweils drei Komponenten (als reellwertige Zahlen repräsentiert) besitzen. Auf den hier verwendeten Rechnerplattformen beansprucht eine reellwertige Zahlengröße 8 Byte im Arbeitsspeicher.

Weiterhin muß jedes Teilchen über seine Sorte charakterisiert werden. Zu jeder Sorte gehört ein Stoßradius und die Teilchenmasse. Aus Gründen der einfacheren Handhabung wird die Teilchensorte als INTEGER-Zahlenwert gespeichert, der 4 Byte im Arbeitsspeicher belegt. Zusammen ergibt sich somit ein Speicherbedarf von 52 Byte pro Gasteilchen.

Um in größeren Systemen die gleiche Teilchenzahldichte erzeugen zu können, müssen zwangsläufig mehr Teilchen simuliert werden. Der vom Teilchenensemble verursachte Speicherbedarf korreliert also indirekt mit der Größe des rekonstruierten Porenraums. Die Vergrößerung des Porenraums erhöht also sowohl den Speicherbedarf für die Darstellung des VoxelSpace-Modells im Computer wie auch den Speicherbedarf für das Teilchenensemble.

Weiterhin wird für die Simulation der gleichen Realzeitspanne mehr Rechenzeit benötigt, da sowohl mehr Teilchen berücksichtigt werden müssen, als auch mehr Stoßereignisse je Realzeitspanne auftreten und deshalb die Zahl der benötigten Iterationen anwächst.

Je höher die Teilchenzahldichte ist, desto kürzer wird die mittlere freie Weglänge. Das hat unmittelbar zur Folge, daß die Nachbarschaftsliste jedes Teilchens wachsen muß.

Weiterer Speicherplatz wird für die in Abschnitt 4.4 beschriebenen Erweiterungen des Algorithmus benötigt. Im Hinblick auf die heute in angemessenen Zeiten berechenbaren Teilchenzahldichten ist der vom Ensemble verursachte Speicherplatzbedarf allerdings vernachlässigbar.

Andere Grenzen sind durch die mit einem INTEGER-Zahlenwert größtmögliche darstellbare Zahl (ca. $2 \cdot 10^9$) gegeben. Bislang ist die zur Verfügung stehende Computerhardware allerdings nicht leistungsfähig genug, um 2 Milliarden Teilchen in einer molekulardynamischen Simulation zu betrachten. Allein der Bedarf an Arbeitsspeicher (ca. 128 Gigabyte) übersteigt die heutigen Möglichkeiten bei Weitem.

Eine Lösung, die sowohl den Speicherbedarf als auch die benötigte Rechenzeit minimieren kann, ist die Parallelisierung des Algorithmus. So kann die Aufteilung des Porenraums auf mehrere Prozessorknoten den Speicherbedarf je Prozessor verringern. Auf diese Weise gelangt man zu Systemen, die auch mit heute verfügbaren Parallelrechnern handhabbar sind. Kapitel 6 behandelt die Parallelisierung der Algorithmen und erläutert verschiedene Ansätze, die je nach Architektur des verwendeten Parallelrechners eingesetzt werden können.

5.6 Rechenzeit kontra Speicherbedarf

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten angedeutet, beeinflussen sich die Größen Rechenzeit und Speicherbedarf gegenseitig. Dieser Zusammenhang ist mit dem Grundprinzip der Mechanik „Was man an Kraft spart, geht an Weg verloren“ vergleichbar: „Was man an Rechenzeit spart, geht an Speicherplatz verloren“. Auch die umgekehrte Formulierung trifft zu: „Was man an Speicherplatz spart, geht an Rechenzeit verloren“.

Dieser Abschnitt diskutiert an zwei Beispielen die verschiedenen Strategien, um ein Optimum zwischen Rechenzeit und Speicherbedarf aufzuspüren und nennt die wesentlichen Ansatzpunkte des im Rahmen der molekulardynamischen Simulationen dieser Arbeit verwendeten Programme, die besonders rechenzeitintensiv sind und daher einen hohen Optimierungsbedarf besitzen.

5.6.1 Bitmuster-Operationen

Die in Abschnitt 2.1.3 eingeführten Datenstrukturen führen zu einer Vereinfachung des Programmcodes zur Ermittlung des nächsten Gas-Gas-Stoßes. Ohne die Kenntnis der Festvoxelnachbarschaft desjenigen Voxels, in dem sich das untersuchte Gasteilchen aufhält, müßte

jeweils *on the fly*, d. h. im Moment der Ausführung des jeweiligen Programmcodes, ermittelt werden, wo sich potentielle Phasengrenzflächen für einen Gas-Wand-Stoß befinden. Die in Tabelle 2.1 aufgeführte Vereinfachung könnte zwar trotzdem angewandt werden, der zugrundeliegende Programmcode wäre aber ungleich aufwendiger. Listing 5.5 zeigt einen Ausschnitt des möglichen Programmcodes ohne Verwendung von Bitmuster-Operationen.

Man erkennt deutlich, daß wesentlich mehr Instruktionen nötig sind. Insbesondere die Berechnung der Nachbarvoxel zur Prüfung auf Existenz einer potentiellen Phasengrenzfläche ist zeitaufwendig. Die Bitmuster-Operationen ersparen also neben geschachtelten `IF . . THEN . . ELSE`-Blöcken auch `SELECT CASE`-Bäume und erlauben zudem, die vorweggenommene Berechnung der Nachbarschaftsverhältnisse effizient zu nutzen. Die Speicherung der Bitmuster für jede Orientierung des Geschwindigkeitsvektors sowie die Speicherung der Nachbarschaftsverhältnisse jedes Gasvoxels steht somit in einem sehr günstigen Verhältnis zur gewonnenen Rechenzeit.

5.6.2 Assoziative Arrays

Ein anderes Beispiel zur Optimierung des Programmcodes ist das assoziative Array zur Speicherung des VoxelSpace-Modells. Das hier eingesetzte Simulationsprogramm wurde in der Programmiersprache Fortran 90 bzw. 95 implementiert. Diese Sprache kennt kein eigenes Sprachmittel zur Verwaltung assoziativer Arrays, sie müßten „von Hand“ implementiert werden.

Dazu ist das Zahlentripel der drei ganzzahligen Koordinaten eines Voxels zunächst durch eine eindeutige Funktion in eine einzige Zahl (im folgenden als Ident-Nummer bezeichnet) umzurechnen, welche die Speicherstelle für die Speicherung der Festvoxel-Nachbarschaft dieses Voxels charakterisiert. Dazu eignet sich die jeweilige Ausdehnung des VoxelSpace-Systems entlang der Achse des Koordinatensystems. Wird diese Ausdehnung mit x_{\max} , y_{\max} und z_{\max} bezeichnet und ferner definiert, daß die minimale, ganzzahlige Koordinate jeder Achse stets mit 0 beginnt, ergibt sich die Ident-Nummer id durch folgende Formel:

$$id = z \cdot ((x_{\max} + 1) \cdot (y_{\max} + 1)) + y \cdot (x_{\max} + 1) + x \quad (5.1)$$

Um eine Speicherstelle nachzuschlagen, wird zunächst aus dem ganzzahligen Koordinatentripel die Ident-Nummer bestimmt. Da nicht zu jeder Ident-Nummer ein Gasvoxel gehört, enthält die Datenbank also „Lücken“ (s. Tabelle 5.1, $x_{\max} = 3$, $y_{\max} = 5$, $z_{\max} = 4$). Diese Lücken entsprechen den ursprünglichen Festvoxeln, die definitionsgemäß im assoziativen Array unberücksichtigt geblieben sind.

Sinnvollerweise werden die Ident-Nummern nun sortiert in die Datenbank eingetragen, um die Suche nach einer Ident-Nummer zu beschleunigen. Da sich die Zahl der Gasvoxel während der Simulation nicht ändert, muß auch die Sortierung nicht überarbeitet werden, jeder

```
! in welchem Voxel hält sich das Teilchen
! gerade auf?
  CALL Real2Voxel (TEILCHEN (i,KOORD_X:KOORD_Z), &
&                intkoord)
! Orientierung des Geschwindigkeitsvektors
! ermitteln...
IF (TEILCHEN(i, KOORD_Z<0) THEN
  IF (TEILCHEN(i, KOORD_Y<0) THEN
    IF (TEILCHEN(i, KOORD_X<0) THEN
      Orientierung=0
    ELSE
      Orientierung=1
    END IF
  ELSE
    ! [...]
  ! Abzufragende Wand-Nummern ermitteln...
  SELECT CASE (Orientierung)
    CASE (1)
      ! Fläche 1 existiert?
      IF (Festvoxel(intkoord(KOORD_X)-1, &
&                intkoord(KOORD_Y), &
&                intkoord(KOORD_Z))) THEN
        ! WandNr 1 in Abfrageliste aufnehmen
      END IF
      ! Fläche 3 existiert?
      IF (Festvoxel(intkoord(KOORD_X), &
&                intkoord(KOORD_Y)-1, &
&                intkoord(KOORD_Z))) THEN
        ! WandNr 3 in Abfrageliste aufnehmen
      END IF
      ! Fläche 5 existiert?
      IF (Festvoxel(intkoord(KOORD_X), &
&                intkoord(KOORD_Y), &
&                intkoord(KOORD_Z)-1))) THEN
        ! WandNr 5 in Abfrageliste aufnehmen
      END IF
    CASE (2)
      ! [...]
  END SELECT
  ! Abfrageliste abarbeiten...
```

Listing 5.5: Programmcode für die Ermittlung des nächsten Gas-Wand-Stoßes ohne Verwendung von Bitmuster-Operationen.

| Datensatz- Nummer | Ident- Nummer | Koordinatentripel ($x y z$) |
|----------------------|------------------|----------------------------------|
| 1 | 3 | (3 0 0) |
| 2 | 6 | (2 1 0) |
| 3 | 27 | (3 0 1) |
| 4 | 28 | (0 1 1) |
| 5 | 34 | (2 2 1) |
| 6 | 37 | (1 3 1) |
| 7 | 52 | (0 1 2) |
| 8 | 58 | (2 2 2) |
| 9 | 82 | (2 2 3) |
| 10 | 105 | (1 2 4) |
| 11 | 106 | (2 2 4) |
| 12 | 107 | (3 2 4) |

Tabelle 5.1: Beispiel für die Speicherung des assoziativen Arrays in einer Datenbank. Die Nummer der Datensätze unterscheidet sich von der Ident-Nummer des jeweils abgelegten Gasvoxels.

Datensatz enthält also stets dieselbe Ident-Nummer und somit auch dieselben Festvoxel-Nachbarschaftsinformationen.

Wird nun ein Teilchen im Voxel (2 2 2) auf mögliche Gas-Wand-Stöße untersucht, muß der Datensatz mit der zugehörigen Ident-Nummer (hier: 58, siehe Gleichung (5.1)) gesucht werden. Dazu wird zunächst ermittelt, in welcher Hälfte des gesamten Arrays sich die Ident-Nummer befinden muß. Da die gesuchte Nummer größer ist als die Ident-Nummer des mittleren Datensatzes (Nr. 6: $58 > 37$), muß sich die Ident-Nummer im Bereich zwischen Datensatz 7 und 12 befinden.

Nun wird erneut halbiert. Datensatz Nr. 10 gehört zur Ident-Nummer 105. Die gesuchte Ident-Nummer ist kleiner, also muß sich die Ident-Nummer zwischen Datensatz 8 und 9 befinden. Beide Datensätze werden untersucht, der Datensatz Nr. 8 enthält die korrekte Ident-Nummer und repräsentiert somit das gesuchte Zahlentripel. Auf diese Weise genügen 4 Abfragen, um die Festvoxel-Nachbarschaft aus dem assoziativen Array herauszusuchen.

Dieser Algorithmus zeigt, daß die Anzahl der nötigen Abfragen mit der Zahl der Datensätze, also mit der Zahl der Gasvoxel steigt. Die Zugriffszeit auf einen Datensatz, der die Festvoxel-Nachbarschaft enthält, dauert also um so länger, je mehr Gasvoxel im VoxelSpace-Modell enthalten sind. Diese Tatsache spricht gegen die Verwendung eines assoziativen Arrays zur Speicherung des VoxelSpace-Systems. Bei einer Porosität von $\varepsilon \approx 0,25$ ist die Einsparung an Speicherplatz zwar 75 %, der Zugriff auf die Daten jedoch erheblich verlangsamt, sobald das System eine gewisse Größe erreicht hat. Das VoxelSpace-Modell in Abbildung 5.2 wird beispielsweise aus ca. 48 000 Voxeln aufgebaut, im ungünstigsten Fall werden für das Aufsuchen eines Voxels im assoziativen Array daher $\log_2(48000) \approx 16$ Abfragen benötigt.

Im ursprünglich dreidimensionalen Array ist aber grundsätzlich nur eine Abfrage nötig, d. h. in diesem Fall ist das assoziative Array 16 mal langsamer, hat aber „nur“ 75 % Speicherplatzersparnis gebracht. Das Verhältnis wird für größere Systeme gleicher Porosität immer schlechter. Das größte im Rahmen dieser Arbeit rekonstruierte System besitzt bei einer Porosität von $\varepsilon = 0,31$ immerhin ca. 800 000 Gasvoxel. Die Abfrage wäre hier um den Faktor $\log_2(800\,000) \approx 20$ langsamer als bei der Verwendung eines dreidimensionalen Arrays.

6 Parallelisierung der Algorithmen

Sobald eine Aufgabenstellung mit herkömmlichen Einprozessorsystemen nicht mehr zufriedenstellend gelöst werden kann, weil die benötigte Rechenzeit das vertretbare Maß übersteigt, wird häufig auf Parallelrechner ausgewichen. Es gibt heute zahlreiche Parallelrechner-Architekturen, die vom vergleichsweise preiswerten Desktop-PC (Intel SMP-Systeme [76], Beowulf-Cluster [77, 78, 79]) bis hin zu sehr kostenintensiven Systemen mit über 9 000 Prozessorknoten (ASCI-Red, Sandia National Laboratories, [80]) reichen.

Dieses Kapitel schildert die grundsätzlichen Unterschiede dieser Systeme im Hinblick auf das in dieser Arbeit vorgestellte molekulardynamische Simulationsprogramm. Jede Architektur hat ihre Vor- und Nachteile. Abhängig vom Funktionsprinzip der eingesetzten Parallelrechner, müssen die Algorithmen entsprechend konzipiert werden.

Die sogenannte Vektorrechner-Architektur soll hier nicht verfolgt werden, heute übliche Mikroprozessoren (CPUs) verfügen über zahlreiche Mechanismen, die eine Vektorisierung des anstehenden Programmcodes automatisch vornehmen.

Zunächst sollen noch die Begriffe „parallel“, „nebenläufig“ und „konkurrierend“ (engl. *parallel* und *concurrent*) erläutert werden. Heute übliche Betriebssysteme (Linux, Microsoft Windows, OS/2, Solaris) verfügen über sogenannte „Multitasking“-Fähigkeiten. Solange mehrere Prozesse (*tasks*) auf einer CPU laufen, können diese aber nur scheinbar „gleichzeitig“ ausgeführt werden. Man spricht von einer „konkurrierenden“ Situation. Je nach Betriebssystem wird entschieden, welcher Prozeß Rechenzeit bekommt, bis der nächste Prozeß von der CPU bearbeitet werden kann. Je nach Granularität sind die um eine CPU konkurrierenden Prozesse im Vor- oder Nachteil.

Unter „parallel“ oder „nebenläufig“ wird die Situation verstanden, die nur dann auftritt, wenn tatsächlich mehrere Prozesse zur gleichen Zeit ausgeführt werden. Dies ist in Mehrprozessorsystemen der Fall, obwohl auch hier mehrere Prozesse um eine CPU konkurrieren können, wenn beispielsweise das Betriebssystem selbst Dienstprogramme zur Verwaltung des Systems ausführen muß, für die keine eigene CPU zur Verfügung steht.

6.1 Parallelrechner

6.1.1 Hardware

Im Gegensatz zu solchen Computern, die nur eine CPU enthalten, sind bei Parallelrechnern mehrere Bauformen [81] möglich, die in Abbildung 6.1 schematisch skizziert wurden. Danach muß grundsätzlich zwischen Systemen mit globalem Speicher und Systemen mit physikalisch verteiltem Speicher unterschieden werden.

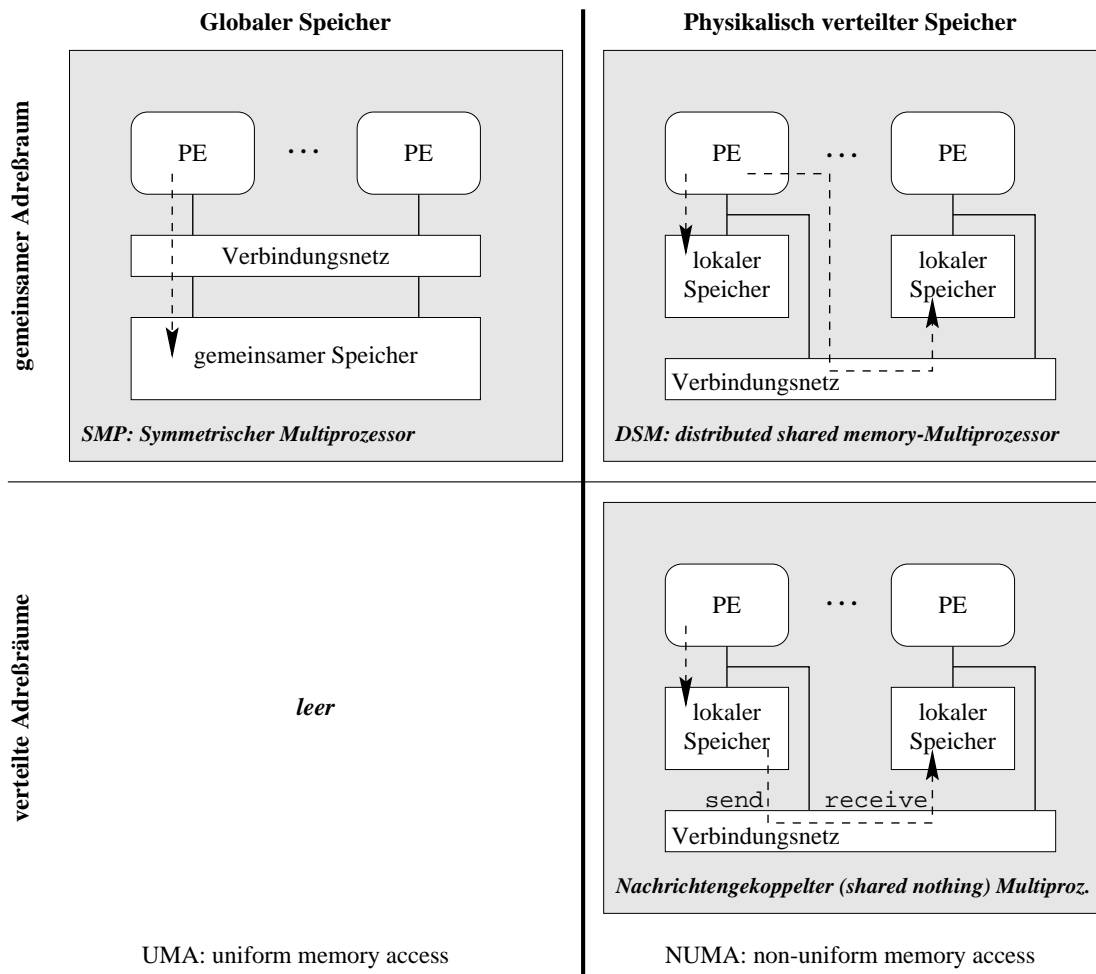


Abb. 6.1: Verschiedene Typen von Parallelrechnern. PE = processing element, s. Text (entnommen aus [81]).

Teilen sich mehrere PEs³ einen gemeinsamen Adreßraum und verfügen über einen gemeinsamen Speicher, so ergibt sich ein *symmetric multiprocessing*-(SMP)-System: mehrere Prozessoren greifen über ein Verbindungsnetz (Bus) auf den Speicher zu und das Betriebssystem regelt die Zugriffsmodalitäten selbsttätig. Diese Form des Zugriffs auf den Speicher wird auch mit *UMA* oder *uniform memory access* (gleichartiger Speicherzugriff) bezeichnet, da jeder Prozessor über ein angefordertes Speicherelement in der gleichen Geschwindigkeit verfügen kann.

Im Gegensatz dazu stehen Systeme mit physikalisch verteiltem Speicher, sogenannte *distributed shared memory*-Multiprozessorsysteme. Das Verbindungsnetzwerk erlaubt den Zugriff auf Speichersegmente, die physikalisch einer anderen PE zugeordnet sind. In diese

³Der Begriff PE steht für *processing element*, also etwa für einen Prozessorknoten. Damit ist nicht unbedingt die CPU (*central processing unit*, der Prozessor selbst) allein gemeint, sondern auch nah verwandte Hardware, wie z. B. der Cache.

Klasse fallen z. B. die Massivparallelrechner Cray T3E und SGI Origin. Hier spricht man auch von *NUMA*-Systemen (*non uniform memory access*): Die Geschwindigkeit des Zugriffs auf Speicherelemente ist nun abhängig vom Speicherort. Lokal verfügbarer Speicher ist performanter als entfernter Speicher, der physikalisch zu einer anderen PE gehört. Die Logik des Verbindungsnetzwerkes sorgt häufig für eine weitere, wichtige Eigenschaft dieser Systeme, der sogenannten Cache-Kohärenz (*ccNUMA* oder *cache coherent-NUMA*). Sie erlaubt einen schnelleren Zugriff auf solche Speicherelemente, die vom Programm besonders häufig angefordert werden.

Die letzte Form von Parallelrechnern ergibt sich aus der Kombination des physikalisch verteilten Speichers und verteilten Adreßräumen. Diese Klasse wird von rein nachrichtengekoppelten Systemen gebildet. Der Zugriff auf Speichersegmente entfernter Prozessoren muß durch dedizierte Befehle (*send* zum Senden, *receive* zum Empfangen der Speicherstelle(n)) erfolgen. Diese Form der Parallelrechner bilden z. B. Beowulf-Cluster.

6.1.2 Unterschiede in der Programmierung

Je nach zugrundeliegender Hardware ist die Programmierung eines Parallelrechnersystems unterschiedlich. Häufig können plattformübergreifend Entwicklungsumgebungen genutzt werden, so daß derselbe (parallelisierte) Programmcode auf verschiedenen Parallelrechnerarchitekturen lauffähig ist. Die Leistungsfähigkeit des Programms ist jedoch häufig wesentlich höher, wenn der Programmcode der jeweiligen Architektur angepaßt wird.

Streng genommen erfordert jede Parallelrechnerarchitektur ein entsprechend angepaßtes Programm. So ist auf SMP-Systemen der kommunikative Anteil nicht so entscheidend, wie auf Beowulf-Clustern mit vergleichsweise langsamem Verbindungsnetzwerk. Allgemein geht man davon aus, daß auf jeder PE keine konkurrierenden Prozesse laufen, wie es beispielsweise bei dem Massivparallelrechner Cray T3E der Fall ist (dieses System verfügt über dedizierte System-PEs, die administrative Aufgaben des Betriebssystems übernehmen; jede Anwendungs-PE steht dem parallelen Programm zu 100 % zur Verfügung). Dann ergibt sich die Gesamt-Ausführungszeit T (*execution time*) aus Gleichung (6.1):

$$T = T_{\text{comp}} + T_{\text{comm}} + T_{\text{idle}} \quad (6.1)$$

Diese Definition entspricht der von FOSTER [82]. Danach ist T_{comp} (*computation time*) die Berechnungszeit, also die Zeit, die für Rechenoperationen benötigt wird, T_{comm} (*communication time*) die Kommunikationszeit, die für Sende- und Empfangsoperationen der Prozessoren untereinander benötigt wird und T_{idle} (*idle time*) schließlich die Zeitspanne, die für das Warten auf empfangene Nachrichten oder ihr Versenden verloren geht.

Die Berechnungszeit T_{comp} ist relativ einfach minimierbar: Durch den Einsatz leistungsfähigerer Prozessoren kann die Zahl der pro Sekunde auf einer PE ausführbaren Berechnungen

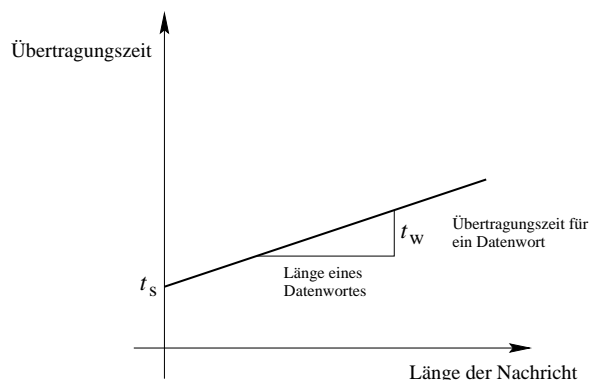


Abb. 6.2: Übertragungszeit einer Nachricht über das Verbindungsnetzwerk eines Parallelrechnersystems.

gesteigert werden, die Berechnungszeit nimmt ab. Darüber hinaus sind die Optimierungsstrategien (s. auch Abschnitt 5.3), wie sie auf Einprozessorsystemen eingesetzt wurden, uneingeschränkt auf Parallelrechnersystemen gültig.

Anders verhält es sich mit der Kommunikationszeit T_{comm} , die häufig von der Zahl der verwendeten Prozessorknoten abhängt. Die Komplexität des Verbindungsnetzwerkes ist wesentlich für die Übertragungszeit einer Nachricht mitverantwortlich. Sie beeinflusst die in Abbildung 6.2 gezeigten Größen t_s , die sogenannte *message startup time* oder auch Latenzzeit sowie die Größe t_w , die Transferzeit je übertragenem Datenwort⁴. Handelt es sich um ein SMP-System, so ist die Latenzzeit t_s gering. Wenn ein paralleles Programm viele kurze Nachrichten übermitteln muß, ist diese Architektur also geeigneter als beispielsweise ein Beowulf-Cluster mit typbedingt hoher Latenzzeit. Werden dagegen nur wenige, aber dafür längere Nachrichten über das Verbindungsnetzwerk mit anderen Prozessorknoten ausgetauscht, so sind Systeme mit hoher Bandbreite und daher geringer Transferzeit t_w (Cray T3E oder SGI Origin) angemessener.

Die Wartezeit T_{idle} ist schließlich durch möglichst gleichmäßige Verteilung der Berechnungszeit auf die verfügbaren PEs zu verringern. Dies kann z. B. durch eine dynamische Lastverteilung (*dynamic load balancing*) erfolgen.

Entsprechend dieser Unterschiede gibt es zwei verschiedene Programmiermodelle, nämlich das *shared memory*-Konzept und das *message passing*-Konzept. Das *shared memory*-Modell wird naturgemäß auf SMP-Systemen eingesetzt. Der erforderliche Programmieraufwand ist relativ gering. So können beispielsweise POSIX Threads [83] verwendet werden. Das Betriebssystem verteilt die Threads automatisch auf die zur Verfügung stehenden Prozessoren, der Zugriff auf den gemeinsamen Speicherbereich geschieht nahezu transparent. Um konkurrierende Zugriffe auf identische Bereiche ausschließen zu können, sind sogenannte Mutexe

⁴Voraussetzung für den in Abbildung 6.2 gezeigten linearen Verlauf ist ein konfliktfreies Verbindungsnetzwerk (s. a. [81]).

(Schloßvariable) nötig. Da diese Vorgehensweise ausschließlich für SMP-Systeme geeignet ist, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt.

Das *message passing*-Konzept bietet dagegen eine Lösung für beide Architekturen an. Dabei hat sich das *message passing interface* (MPI) als Standard durchgesetzt. In der MPI-Bibliothek sind alle Befehle enthalten, die zur Entwicklung eines Parallelprogramms nötig sind. Neben den herstellereigenen Bibliotheken, wie sie auf der Cray T3E vorliegen, hat das Argonne National Laboratory mit der freien, im Quelltext erhältlichen *mpich*-Implementation eine für zahlreiche Betriebssysteme und Plattformen verfügbare Entwicklungsumgebung geschaffen. [84, 85, 86] Je nach zugrundeliegender Hardware wird das Verbindungsnetzwerk entweder über vom Betriebssystem zur Verfügung gestellte Methoden zum Zugriff auf den gemeinsamen Speicher realisiert oder aber durch Netzwerkbefehle, welche die zu übermittelnden Datenwörter senden und empfangen.

6.1.3 Verteilung der Rechenlast und Kommunikation

Angesichts der im vorangegangenen Kapitel diskutierten Unterschiede der Parallelrechner-Architekturen, sind auch unterschiedliche Ansätze zur Parallelisierung des Simulationsprogramms denkbar. Dabei muß ein sinnvolles Gleichgewicht zwischen der Verteilung der Rechenlast und der Kommunikation gefunden werden. Je stärker die Rechenlast auf Prozessorknoten verteilt wird, desto größer ist die Kommunikation der Knoten untereinander. Wird das Problem dagegen zu wenig parallelisiert, ist die gewonnene Leistungssteigerung gering. Im folgenden sollen zwei Ansätze diskutiert werden, die unterschiedliche Auswirkungen auf die Effizienz des resultierenden parallelen Simulationsprogramms haben.

6.2 Algorithmen

6.2.1 Parallelisierung über den Porenraum

In diesem Fall behandelt jeder Prozessor des Parallelrechnersystems einen räumlich klar abgegrenzten Bereich des rekonstruierten porösen Katalysators. Je nach lokaler Teilchenzahldichte behandelt jede PE nur einen Teil des gesamten Teilchenensembles. An den Rändern des zu einer PE gehörenden Porenraums müssen Teilchen der eigenen PE mit Teilchen aus benachbarten PEs verglichen werden, hier ist also je nach Teilchenzahldichte ein gewisser Kommunikationsaufwand unvermeidbar. Die Aufteilung des Porenraums ist daher so zu gestalten, daß die Austauschflächen zwischen zwei PEs möglichst klein sind, eine eindimensionale Teilung ist hier sinnvoller als eine dreidimensionale, damit nur über maximal zwei Flächen ein Teilchenaustausch zur benachbarten PE erfolgen kann.

Die Aufteilung des Porenraums auf mehrere Prozessoren muß so erfolgen, daß jede PE möglichst gleich viele Teilchen zu berechnen hat. Andererseits sollten die Austauschflä-

chen zwischen den PEs möglichst gering sein, um die Kommunikation zwischen den Prozessoren gering zu halten. Abbildung 6.3 zeigt vier mögliche Aufteilungen des Porenraums in einer zweidimensionalen Darstellung. Die fett ausgezogenen Striche kennzeichnen Kommunikations-, bzw. Austauschflächen zwischen zwei PEs. Die Teilchenzahldichte des Porenraums, der von einer PE behandelt wird, ist durch die Intensität des Grauwerts dargestellt.

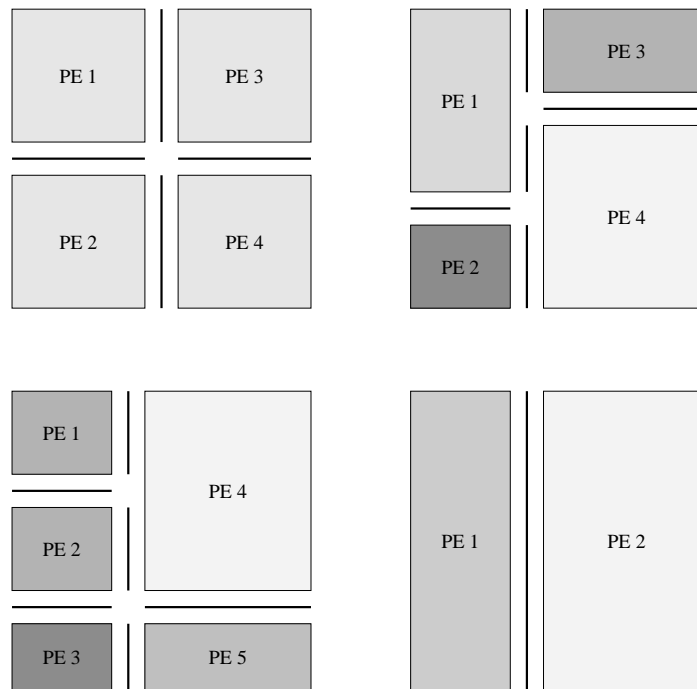


Abb. 6.3: Vier mögliche Aufteilungen des Porenraums auf unterschiedlich viele PEs.

Wenn die Teilchenzahldichte in allen Bereichen des Porenraums gleich groß ist, sollten auch die von jeder PE behandelten Regionen gleich groß sein (Abb. 6.3, oben links). Besitzt dagegen eine Region des Systems eine besonders hohe Teilchenzahldichte, so sollte der Bereich kleiner ausfallen (Abb. 6.3, oben rechts). Je stärker die Aufteilung ausfällt, desto mehr Kommunikations-Flächen gibt es zwischen den Prozessoren (Abb. 6.3, unten links). Daher wird für solche Fälle häufig eine 1-dimensionale Aufteilung gewählt (Abb. 6.3, unten rechts), wie sie im folgenden vorausgesetzt wird.

Die Aufteilung des Porenraums ist statisch und kann durch andere Programme bereits vor der Simulation erfolgen. Da vor Beginn der Simulation noch nicht bekannt ist, ob und wo sich Ungleichgewichte in der Teilchenzahldichte ausbilden, muß von idealen Verhältnissen ausgegangen werden. Lediglich die Porosität der Austauschfläche, d. h. das Verhältnis der Gasvoxel zu den Festvoxeln kann eine grobe Auskunft über das Ausmaß der Kommunikation zwischen den benachbarten PEs geben.

Um die kommunikative Last entlang der Prozessorgrenzen möglichst gering zu halten, werden sogenannte *Geistervoxel* eingeführt. Dies sind Kopien derjenigen Gasvoxel, die sich im

benachbarten Prozessor an die poröse Struktur anschließen. Jeder Geistervoxel enthält nicht nur Informationen über die dort angetroffene Konfiguration der Phasengrenzflächen, sondern auch eine Liste der in ihm befindlichen Gasteilchen. Obwohl diese Teilchen zur benachbarten PE gehören, können ihre Aufenthaltsorte und die zugehörigen Geschwindigkeitsvektoren zur Berechnung möglicher Gas-Gas-Stöße herangezogen werden. Nach jeder Iteration müssen lediglich die Geistervoxel-Teilchen miteinander ausgetauscht werden, dabei kommt es zu verschiedenen Situationen, die in Abbildung 6.4 dargestellt sind.

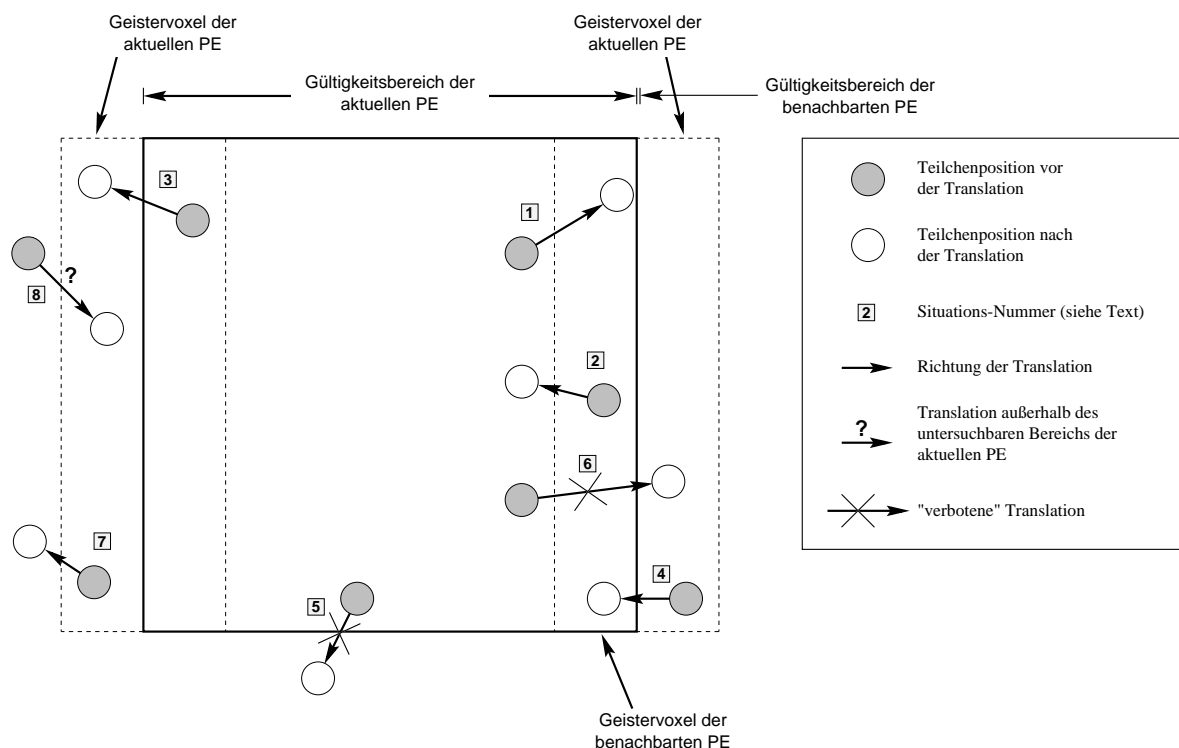


Abb. 6.4: Geistervoxel-Konzept: Die verschiedenen, hier dargestellten Situationen nach der Translation der Gasteilchen müssen durch eine Fallunterscheidung behandelt werden (s. Text).

Die gestrichelte Region innerhalb des Gültigkeitsbereichs der aktuellen PE wird als Randvoxel bezeichnet. Teilchen, die in diesen Bereich translatiert werden (*Situation 1*) müssen im Geistervoxel der benachbarten PE auftauchen. Dazu wird dieses Teilchen in einer Liste gepuffert, die nach Translation aller Gasteilchen abgearbeitet wird. Ein Teilchen, das einen Randvoxel in Richtung des eigenen Gültigkeitsbereichs verläßt (*Situation 2*), muß nicht gesondert behandelt werden. Ebenso müssen Teilchen, die aus einem Randvoxel in einen Geistervoxel translatiert werden (*Situation 3*) sowie Teilchen, die aus einem Geistervoxel in einen Randvoxel der aktuellen PE translatiert werden (*Situation 4*) in der aktuellen PE nicht weiter berücksichtigt werden.

Ein in *Situation 5* dargestelltes Teilchen ist durch den Leapfrog-Algorithmus ausgeschlossen, ebenso ist ein Sprung über einen ganzen Voxel (*Situation 6*) nicht möglich.

Wenn allerdings ein Gasteilchen einen Geistervoxel in Richtung der benachbarten PE verläßt (*Situation 7*), so wird es dem Gültigkeitsbereich der aktuellen PE entzogen. Dazu wird eine Pufferung in einer Liste vorgenommen, die Nummer des entfernten Teilchens wird für neu hinzukommende Teilchen (z. B. entsprechend *Situation 1* für solche Teilchen, die von einer benachbarten PE gesendet wurden) verwendet. *Situation 8* entspricht schließlich dem Gegenstück von *Situation 1*, das betroffene Gasteilchen wurde in einen Randvoxel der benachbarten PE translatiert und wird damit in den Geistervoxel der aktuellen PE aufgenommen.

Die hier beschriebene Vorgehensweise führt zu einer gepufferten Abarbeitung der nötigen Kommunikation zwischen benachbarten PEs, durch die Geistervoxel wird die Kommunikation während des Leapfrog-Algorithmus unterbunden, da alle Informationen über Teilchen der direkt benachbarten PE bereits vorliegen.

Allerdings kann sich während der Simulation die Teilchenzahldichte in dem von einer PE verwalteten Porenraum des Systems vergrößern. Das führt zu einer höheren Rechenzeit dieser PE für eine Iteration. Bei Verringerung der Teilchenzahldichte ist die Rechenzeit der betroffenen PE dagegen geringer. Diese Effekte führen zu einem Ungleichgewicht, das in Abbildung 6.5 schematisch dargestellt ist.

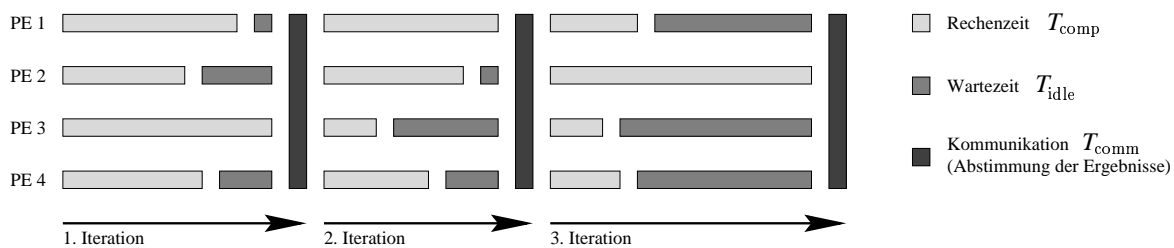


Abb. 6.5: Ungleiche Lastverteilung (*load imbalance*) bei der statischen Aufteilung des Porenraums auf die PEs.

Nach jeder Iteration muß ermittelt werden, wie groß die Zeitspanne zum nächsten Stoßereignis bezüglich aller beteiligter PEs ist, um welches Ereignis es sich handelt (Gas-Wand-Stoß mit welcher Phasengrenzfläche oder Gas-Gas-Stoß mit welchem Stoßpartner-Teilchen) und in welcher PE das Ereignis stattfindet. Dieser Informationsaustausch geschieht durch Kommunikation der PEs untereinander (dunkelgraue, senkrechte Balken in Abbildung 6.5).

Durch das naturgemäße Ungleichgewicht in der Teilchenzahldichte ist auch die Rechenzeit (hellgraue, waagerechte Balken) verschieden lang. Einige PEs sind schneller mit der Berechnung ihres zeitlich nächsten Stoßereignisses fertig, als andere. Bis jedoch die nächste Berechnung vorgenommen werden kann, müssen die betroffenen PEs auf die anderen Prozessoren warten (mittelgraue Balken). Je ungleicher die Aufgaben auf die PEs verteilt wurden, desto ungünstiger fällt die Parallelisierung auf den Rechenzeitgewinn zurück. Ein Beispiel für eine sehr ungünstige Verteilung ist die 3. Iteration in Abbildung 6.5, die PEs 1, 3 und 4 warten sehr lange auf die langsame PE 2.

Eine Lösung dieses Problems ist zum Beispiel die Größenveränderung der Zuständigkeitsbereiche jeder PE. Eine PE mit hoher Teilchenzahldichte muß fortan einen geringeren Ausschnitt des Porenraums behandeln. Solche PEs, die nur wenige Teilchen berechnen, können Teile des Porenraums mit höherer Teilchenzahldichte mitbehandeln. Das Simulationsprogramm könnte nun die Aufteilung des Porenraums von Zeit zu Zeit neu vornehmen. Das führte allerdings zu einem enormen administrativen Aufwand: Teilchen, die künftig von einer anderen PE behandelt werden, müßten migrieren, d. h. den Gültigkeitsbereich einer PE verlassen, und in den Bereich der neuen PE eintreten. Diese Migration ist mit einem hohen Maß an Kommunikation verbunden, ein Umstand, der die häufige Umstrukturierung der Aufteilung nahezu unmöglich macht.

Ein Vorteil der Parallelisierung über den Porenraum ist, daß Parallelrechner, die über einen lokalen Speicher verfügen, prinzipiell größere Systeme bearbeiten können, da jede PE nur einen Ausschnitt des Gesamtsystems im Speicher verfügbar halten muß.

Ein Nachteil ist, daß Teilchen, die den Verfügungsbereich einer PE verlassen, aus dem lokalen Ensemble ausgetragen und in das Ensemble einer benachbarten PE eingetragen werden müssen. Das zieht ebenfalls die Erneuerung der Nachbarschaftslisten nach sich. Zudem ist die Zahl der migrierenden Teilchen für jede PE unterschiedlich, so daß die gleichmäßige Verteilung der kommunikativen Last problematisch ist.

6.2.2 Parallelisierung über das Teilchenensemble

Dieser Ansatz verteilt auf jede PE des Parallelrechners eine zuvor festgelegte Zahl von Teilchen. Jede PE enthält nach wie vor Informationen über den Aufenthaltsort jedes Teilchens des Ensembles. Die Berechnung des nächsten Stoßereignisses dagegen muß nur mit einem Bruchteil der Teilchen durchgeführt werden. Die räumliche Lage der Teilchen im Gesamtsystem ist dabei ohne Belang, lokale Unterschiede der Teilchenzahldichte fallen nicht ins Gewicht. Abbildung 6.6 zeigt schematisch, wie das Teilchenensemble auf die verfügbaren Prozessorknoten aufgeteilt wird.

Das Beispiel zeigt 3 Prozessorknoten, die jeweils 5 Teilchen des insgesamt 15 Teilchen umfassenden Ensembles behandeln. Trotzdem sind alle Informationen über alle anderen Teilchen des Ensembles im lokalen Speicher verfügbar. Darüber hinaus verfügt jede PE über Informationen der Phasengrenzflächen des gesamten rekonstruierten Mediums. Jede PE ermittelt nun ihr individuelles, zeitlich nächstgelegenes Stoßereignis. Danach wird durch Kommunikation über das Verbindungsnetzwerk unter den Prozessorknoten bestimmt, welche PE die kürzestmögliche Zeitspanne des nächsten Ereignisses bestimmt hat. Dieses Ereignis wird schließlich allen PEs mitgeteilt. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise zeigt Abbildung 6.7.

Die Zeitspanne für PE 1 ist zunächst $\text{step}=0.51$ für ein Gas-Gas-Stoßereignis zwischen den Teilchen Nr. 1 und Nr. 6 (Obwohl Teilchen 6 von PE 1 nicht untersucht wird, kann doch

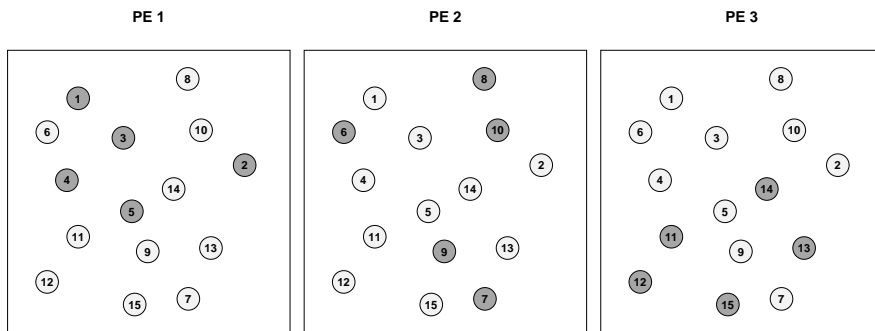


Abb. 6.6: Parallelisierung über das Teilchenensemble. Jede PE verwaltet einen Ausschnitt aller Teilchen (grau hinterlegt). Die Struktur des porösen Mediums ist in allen PEs gespeichert und hier zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

ein Gas-Gas-Stoßereignis mit diesem Teilchen stattfinden, da PE 1 der Aufenthaltsort und Geschwindigkeitsvektor dieses potentiellen Stoßpartners bekannt sind).

Der Leapfrog-Algorithmus in PE 2 hat als Zeitspanne $step=0.24$ für ein Gas-Wand-Stoßereignis zwischen Teilchen Nr. 8 und der Wand mit der Nummer 1 ermittelt, PE 3 hat eine Zeitspanne $step=0.83$ für ein Gas-Gas-Stoßereignis zwischen Teilchen Nr. 13 und Nr. 14 bestimmt. Durch ein Kommunikationskommando aus der MPI-Bibliothek (hier `MPI_ALLREDUCE`, angedeutet durch das graue Rechteck) wird diejenige PE ermittelt, welche die kürzeste Zeitspanne enthält, hier PE 2 mit $step=0.24$. Gleichzeitig wird die Ereignisvariable `Event` übermittelt und um die Komponente `EventPE` erweitert, so daß dem weiteren Programmverlauf bekannt ist, welche PE das Stoßereignis ausgelöst hat und wie im `EventHandler` verfahren werden muß, um das Ereignis durchzuführen. Diese Information wird über ein sogenanntes *Broadcast*-Kommando (hier `MPI_BCAST`) an alle anderen PEs weitergegeben.

Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß für jede Iteration nur wenige Datenworte an alle PEs übermittelt werden müssen, nämlich die (minimierte) Zeitspanne bis zum nächsten Stoßereignis, sowie die `Event`-Variable. Die Aufteilung der Teilchen ist von der zugrundeliegenden Geometrie des Porensystems unabhängig, eine Migration der Teilchen zwischen Prozessorgrenzen findet nicht statt.

Die Verteilung der Rechenlast ist implizit in der beschriebenen Vorgehensweise enthalten: Im Mittel sollte jede PE für die ihr zugeteilten Ensembleteilchen in etwa gleich viel Rechenzeit benötigen, da die Zuteilung willkürlich, d. h. zufällig, erfolgte.⁵

Allerdings muß nun jede PE das gesamte Porensystem als auch das gesamte Teilchenensemble im Arbeitsspeicher verwalten. Da in Parallelrechnersystemen wie der Cray T3E der lokal zur Verfügung stehende Arbeitsspeicher in der Regel begrenzt ist, ergibt sich ein limitierender Faktor für die Berechenbarkeit großer Systeme. Ein weiteres Problem ist, daß ausschließlich kurze Datenworte unter den Prozessoren ausgetauscht werden. Die *message*

⁵Hierbei ist zu beachten, daß die Nummer des Teilchens nicht mit seinem Aufenthaltsort korreliert.

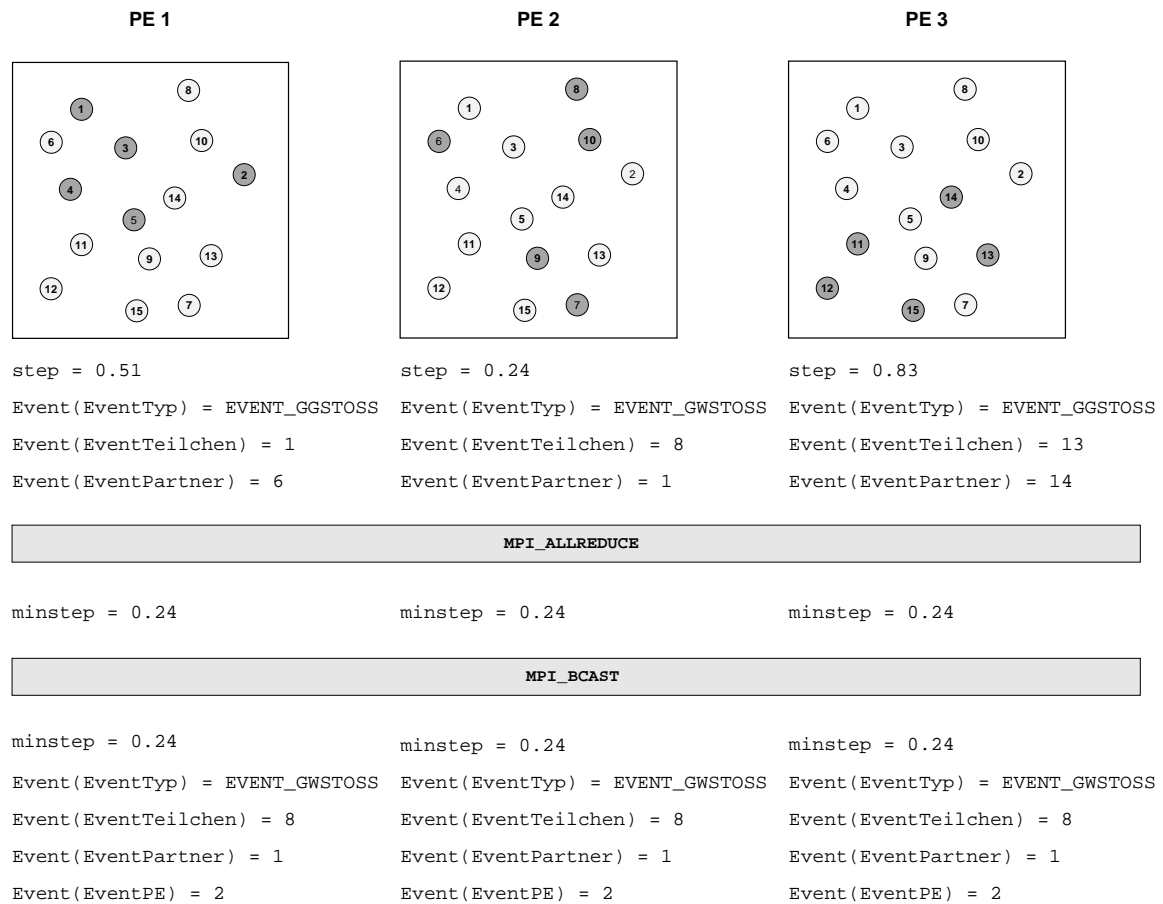


Abb. 6.7: Bestimmung des nächsten Stoßereignis beim parallelen Leapfrog-Algorithmus.

startup time fällt daher stark ins Gewicht, dieser parallele Simulationsalgorithmus ist deshalb für SMP-Systeme prädestiniert.

Da jedoch der administrative Aufwand im Vergleich zur Parallelisierung über den Porenraum (Abschnitt 6.2.1) relativ gering ist, läßt sich dieser Algorithmus wesentlich einfacher implementieren. Die folgenden parallelen Simulationen erfolgen daher mit dieser Strategie.

6.3 Skalierbarkeit und Performancegewinn

Wenn der parallelisierte Algorithmus schließlich vorliegt, muß geprüft werden, welcher Performancegewinn beim Einsatz von Parallelrechnersystemen zu erwarten ist. Zu diesem Zweck werden die Größen Beschleunigung $S(n)$ (Leistungssteigerung oder *Speedup*) und Effizienz $E(n)$ (*efficiency*) definiert und für das jeweils parallelisierte Programm gemessen (n ist hier die Zahl der Prozessoren, $T(n)$ die zur Ausführung auf n Prozessoren benötigte Zeitspanne).

$$S(n) = \frac{T(1)}{T(n)} \quad (6.2)$$

$$E(n) = \frac{S(n)}{n} \quad (6.3)$$

Die Beschleunigung gibt die Verbesserung der Verarbeitungsgeschwindigkeit an. Üblicherweise liegen die Zahlenwerte von $S(n)$ zwischen 1 und n , d. h. im ungünstigsten Fall ist die Verarbeitungsgeschwindigkeit auf n Prozessoren genauso schnell (langsam) wie auf einem Einprozessorsystem. Im günstigsten Fall ist die Verarbeitung gerade n mal so schnell wie auf einem Prozessor. Ausnahmen sind möglich. In einigen Fällen wird ein parallel ausgeführtes Programm langsamer ($S(n) < 1$), z. B. wenn der Kommunikationsaufwand den Rechenaufwand überschreitet. Durch sogenannte synergetische Effekte gibt es eventuell einen superlinearen Speedup ($S(n) > n$), häufig aber lassen sich die parallelen Algorithmen nicht mit ihrem sequentiellen Gegenstück vergleichen. Der Zahlenwert von $T(1)$ ist also nur bedingt mit $T(n)$ vergleichbar.

Die Effizienz $E(n)$ gibt die relative Verbesserung der Verarbeitungsgeschwindigkeit an, sie ist auf die Zahl n der Prozessoren normiert.

6.3.1 AMDAHLs Gesetz

Das nach dem Entdecker GENE AMDAHL benannte Gesetz beschreibt die Leistungsbegrenzung von Multiprozessorsystemen [87, 88]. Danach ist ein paralleles Programm in einen parallelen und einen sequentiellen, nicht parallelisierbaren Teil aufzuspalten. Der Anteil nicht parallelisierbarer Programmanteile am Gesamtprogramm wird im allgemeinen mit α bezeichnet. Ein Zahlenwert von $\alpha = 0,2$ bedeutet also, daß 20 % der Anweisungen des Parallelprogramms nicht parallelisiert ausgeführt werden. Von den restlichen 80 % wird vereinfachend angenommen, daß sie völlig parallel abgearbeitet werden. AMDAHLs Gesetz ist aus diesem Grund als obere Grenze für die erreichbare Leistung zu verstehen.

Die Gesamtausführungszeit des Programms läßt sich daher unter Vernachlässigung des Synchronisations- und Kommunikationsaufwands mit Gleichung (6.4) berechnen:

$$T(n) = T(1) \cdot \frac{1 - \alpha}{n} + T(1) \cdot \alpha \quad (6.4)$$

Setzt man Gleichung (6.4) in die Formel zur Berechnung der Leistungssteigerung $S(n)$ (Gleichung (6.2)) ein, so erhält man:

$$S(n) = \frac{T(1)}{T(1) \cdot \frac{1 - \alpha}{n} + T(1) \cdot \alpha}$$

$$= \frac{n}{(1 - \alpha) + n \cdot \alpha}$$

$$S(n) \leq \frac{1}{\alpha} \quad (6.5)$$

Für ein zu 80 % parallelisiertes Programm bedeutet dies, daß die maximal erzielbare Beschleunigung $S(n) = 5$ ist.

Eine Erweiterung von AMDAHLs Gesetz berücksichtigt darüber hinaus den zur Kommunikation und Synchronisierung benötigten Zeitaufwand β . Häufig steigt dieser linear mit der Anzahl n der eingesetzten Prozessoren, so daß Gleichung (6.4) entsprechend verändert werden muß:

$$T(n) = T(1) \cdot \frac{1 - \alpha}{n} + T(1) \cdot \alpha + n \cdot \beta \quad (6.6)$$

Für die Leistungssteigerung ergibt sich dann

$$S(n) = \frac{T(1)}{T(1) \cdot \left(\frac{1 - \alpha}{n} + \alpha\right) + n \cdot \beta} \quad (6.7)$$

Für kleine Werte von α und β ergibt sich eine gute Leistungssteigerung (Abbildung 6.8 (a)). Der Einsatz von mehr Prozessoren kann aber zu einem Absinken der Leistung führen, für $\alpha = 0,2$ und $\beta = 0,01$ ergibt sich die in Abbildung 6.8 (b) gezeigte Situation.

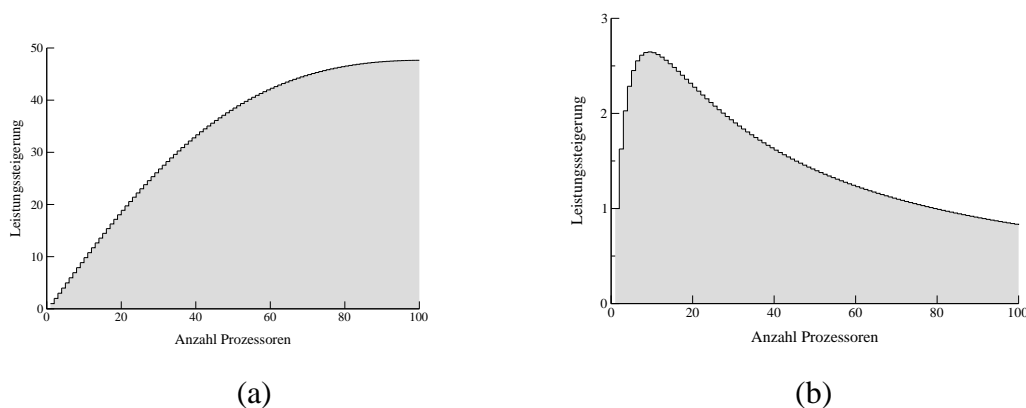


Abb. 6.8: Leistungssteigerung für verschiedene Werte von α und β – (a) $\alpha = 0,001$, $\beta = 0,0001$, (b) $\alpha = 0,2$, $\beta = 0,01$.

Bei Verwendung von 10 Prozessoren ist bereits ein Maximum in der Leistungssteigerung erreicht, sie beträgt knapp die 3-fache Leistung gegenüber der sequentiellen Programmversion. In solchen Fällen muß entweder der Anteil parallelisierbarer Programmteile vergrößert

oder die Geschwindigkeit der Kommunikation erhöht werden, damit sich der Einsatz eines Parallelrechnersystems lohnt.

6.3.2 Rechenzeitmessungen

Der parallele Programmcode ist so ausgelegt, daß er nur auf Parallelrechnersystemen mit mehr als einer CPU lauffähig ist. Insofern fehlt der direkte Vergleich der Rechenzeit mit einer CPU zu der benötigten Rechenzeit mit mindestens zwei CPUs. Trotzdem wurden zunächst Berechnungen mit sequentiellen Programmen durchgeführt.

Tabelle 6.1 zeigt die benötigte Rechenzeit für Simulationen in einer mesoporösen Kapillare bei unterschiedlichen Teilchenzahlen und Rechnersystemen (s. a. Anhang A).

| | 1 500 Teilchen | 3 000 Teilchen | 6 000 Teilchen |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Pentium II/266 MHz „Champ“ | 842 s | 3 575 s | 16 675 s |
| Alpha-VAX „Ganymed“ | 531 s | 2 273 s | 10 429 s |
| Alpha-VAX „Scotti“ | 228 s | 976 s | 4 496 s |

Tabelle 6.1: Simulations-Rechenzeit in Sekunden in Abhängigkeit von der Teilchenzahl auf verschiedenen Rechnerarchitekturen.

Es wurden jeweils 100 jiffies berechnet. Diese Zeitspanne entspricht einer Realzeitspanne von etwa 2 Nanosekunden.

Die Parallelisierung wurde sowohl auf einem SMP-System (Dual-Pentium II) als auch auf einer Cray T3E (ZIB-Berlin und RRZN-Hannover) mit der MPI-Bibliothek durchgeführt. Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse für das SMP-System.

| | 1 500 Teilchen | 3 000 Teilchen | 6 000 Teilchen |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 CPU | 842 s | 3 575 s | 16 675 s |
| 2 CPUs | 528 s | 2 285 s | 10 670 s |
| Gewinn | 59 % | 56 % | 56 % |

Tabelle 6.2: Rechenzeit in Sekunden bei Verwendung der Ein- und Zweiprozessorvariante des Algorithmus (Intel-SMP-System).

Der Rechenzeitgewinn liegt bei gut 55 %, eine Abhängigkeit von der Teilchenzahl ist kaum erkennbar. Nun ist der Vergleich zwischen der Rechenzeit des sequentiellen Simulationsprogramms mit dem parallelen Programmcode etwas problematisch. Das hier eingesetzte System verfügt nur über zwei CPUs, eine weitere Leistungssteigerung durch Hinzunahme weiterer Prozessoren kann daher nicht untersucht werden.

Tabelle 6.3 zeigt die benötigten Rechenzeiten auf der Cray T3E. Hier wurde mit wesentlich mehr PEs gearbeitet. Die Leistungssteigerung ist jeweils auf 2 PEs normiert. Die Rechenzeit

| | 1 500 Teilchen | 3 000 Teilchen | 6 000 Teilchen |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 2 PEs | 473 s | 1 518 s | 6 980 s |
| 3 PEs | 274 s | 1 145 s | 5 170 s |
| 4 PEs | 226 s | 1 228 s | 4 280 s |
| 5 PEs | 205 s | 1 085 s | 3 780 s |
| 6 PEs | 183 s | 823 s | 3 430 s |
| 8 PEs | 156 s | 834 s | 2 970 s |
| 10 PEs | 153 s | 795 s | 2 800 s |
| 12 PEs | 141 s | 729 s | 2 550 s |
| 14 PEs | 136 s | 691 s | 2 450 s |
| 16 PEs | 125 s | 646 s | 2 290 s |
| 24 PEs | 123 s | 490 s | 2 130 s |
| 32 PEs | 114 s | 447 s | 1 970 s |
| Gewinn (32 PEs) | 315 % | 240 % | 254 % |

Tabelle 6.3: Rechenzeiten in Sekunden in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten PEs auf der Cray T3E.

des sequentiellen Programmcodes wurde wegen der geringen Vergleichbarkeit nicht berücksichtigt.

Es zeigt sich schließlich in der graphischen Darstellung (Abb. 6.9), daß je nach Teilchenzahl die Leistungssteigerung unterschiedlich ausfällt.

Ein identisches Bild zeigt sich in der Auftragung der Effizienz E in Abhängigkeit der Anzahl der Prozessoren (s. Abb. 6.10).

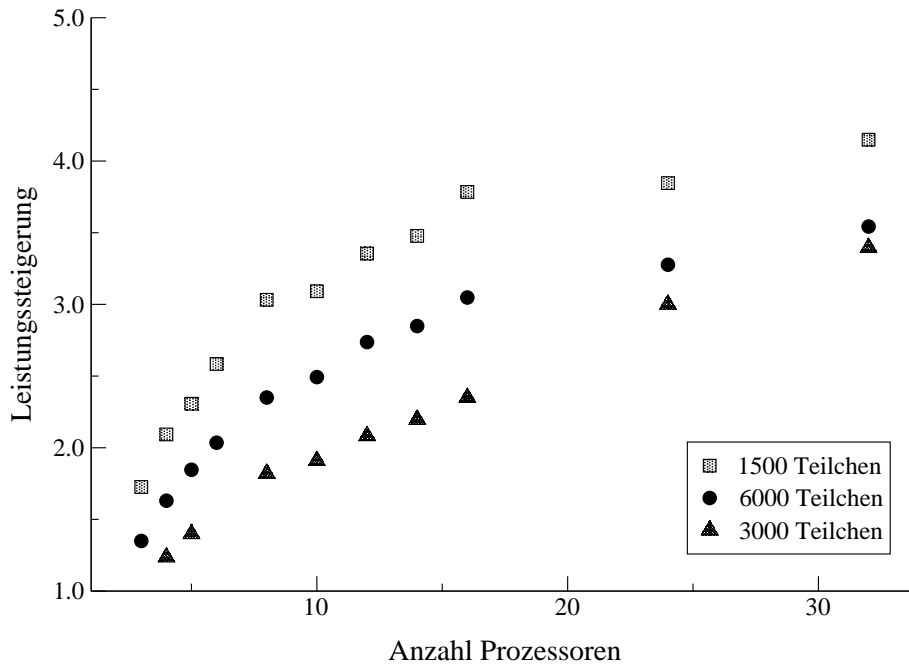


Abb. 6.9: Leistungssteigerung in Relation zu 2 PEs für verschiedene Teilchenzahlen.

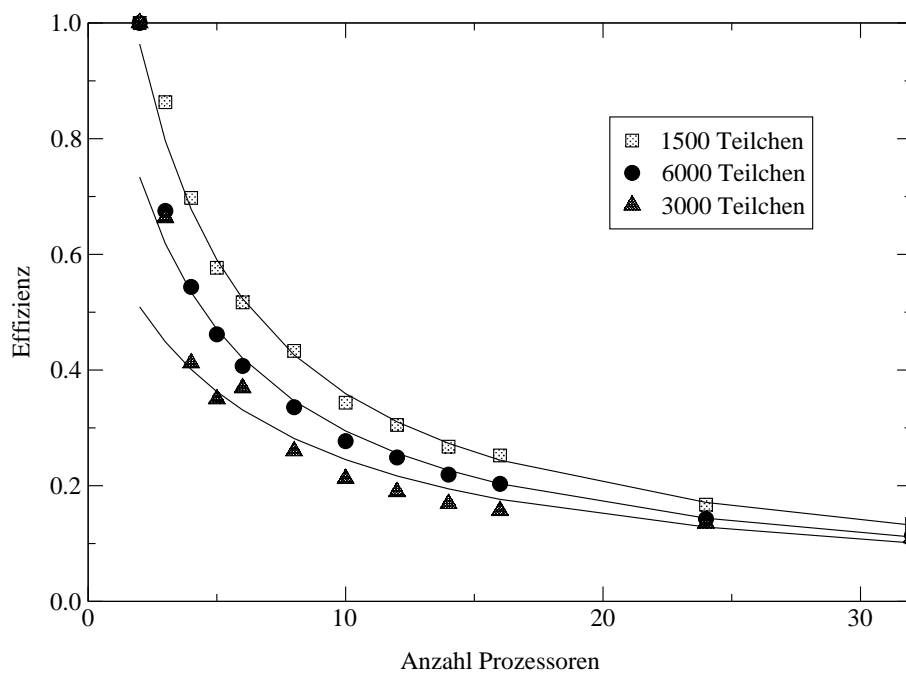


Abb. 6.10: Effizienz E in Abhängigkeit der Prozessoren-Anzahl. Für 3 000 Teilchen ist die Leistungsfähigkeit des Parallelrechnersystems am schlechtesten.

7 Ausblick

7.1 Nanostrukturierte Materialien

Die in Kapitel 3 und 4 untersuchten Modellsysteme haben eine mesoporöse Dimension. Die Simulationen haben gezeigt, daß die Ergebnisse auch quantitativ richtig sind. Die hierfür erforderlichen Rechenzeiten sind bei wenigen Stunden bis maximal 1 Woche durchaus akzeptabel.

Wenn es gelingt, die sechseckige Querschnittsfläche der Kanäle im MCM-41-Zeolithen (s. Abb. 1.6) im Computer abzubilden, so genügt es, das bisherige Simulationsprogramm um eine Detektion von Gas-Wand-Stößen mit dieser Wandgeometrie zu erweitern. An einen Gas-Wand-Stoß eines rekonstruierten makroporösen Trägermaterials kann dann die Simulation in einem mesoporösen System der Primärteilchen gekoppelt werden. Alternativ können die Ergebnisse der Simulation verschiedener mesoporöser Systeme mit bekannter Struktur für die Interpretation einer Reaktionswahrscheinlichkeit nach einem Gas-Wand-Stoß mit einer makroporösen Wand herangezogen werden.

7.2 Zerstörungsfreie Rekonstruktionsverfahren

Um das hier eingesetzte, zeitaufwendige Rekonstruktionsverfahren zu vereinfachen, sind zerstörungsfreie Verfahren denkbar. Ein möglicher Ansatz ist die Mikrotomographie, den prinzipiellen Aufbau einer geeigneten Apparatur zeigt Abbildung 7.1.

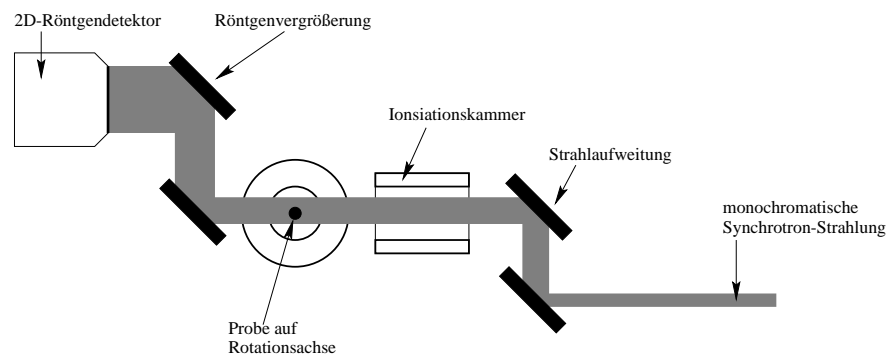


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau eines Mikrotomographen. [28]

Das Verfahren erlaubt derzeit Auflösungen im Mikrometerbereich. Um höherauflösende, dreidimensionale Rekonstruktionen zu ermöglichen, muß Strahlung mit sehr kurzer Wellenlänge verwendet werden (harte, monochromatische Synchrotronstrahlung). Daraus ergibt sich das Problem der Röntgenvergrößerung. Sie ist erforderlich, solange keine röntgenoptischen Sensoren in derselben Größenordnung wie die abzubildende Struktur verfügbar sind.

Sollen Strukturen kleiner als $1\ \mu\text{m}$ abgebildet werden, müssen auch CCD-Sensoren von weniger als $1\ \mu\text{m}$ Größe verwendet werden. Darüber hinaus arbeitet der Detektor häufig lichtoptisch, da CCD-Chips für Röntgenstrahlung noch im Entwicklungsstadium sind. [89] Es muß also ein Szintillationsschirm mit entsprechender Auflösung und Empfindlichkeit verwendet werden, der die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht umwandelt.

Sobald diese meßtechnischen Probleme gelöst sind, muß die anfallende Datenmenge gehandhabt werden. Geeignete Algorithmen müssen repräsentative Ausschnitte ausfindig machen, solange nicht ein gesamtes Pellet für die Simulation verwendet werden kann (s. a. Abschnitt 5.4.1).

7.3 Leistung moderner Computerhardware

Nach einer Beobachtung von G. MOORE [90] verdoppelt sich die Anzahl der Transistoren eines Mikroprozessors alle 18 Monate. Nimmt man ferner an, daß die Rechenleistung proportional zur Anzahl der Transistoren eines Mikroprozessors ist, erhält man den in Abbildung 7.2 gezeigten Zusammenhang. Man beachte die logarithmische Auftragung der Rechenleistung in MIPS (*million instructions per second*⁶) bzw. der Anzahl der Transistoren.

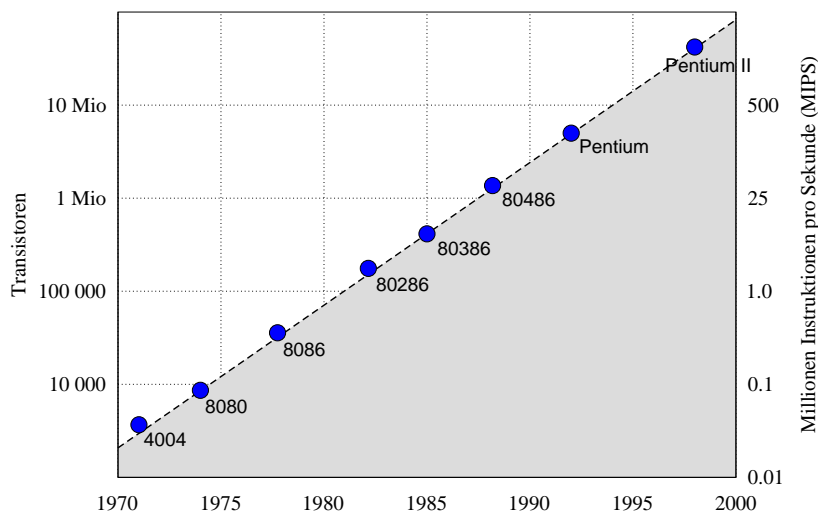


Abb. 7.2: MOORE's Law: Die Anzahl der Transistoren eines Mikroprozessors wird alle 18 Monate verdoppelt (hier am Beispiel von Intel-Prozessoren, wie sie in üblichen Personalcomputern eingesetzt wurden und werden).

⁶oder: *meaningless information about processor speed*. Die wirkliche Rechenleistung kann erst durch spezielle Benchmarks, das sind Meßprogramme konkreter Anwendungsfälle, die beispielsweise lineare Gleichungssysteme lösen, bestimmt werden.

Seit 1990 werden Großrechenanlagen zunehmend als Parallelrechner betrieben. Die physikalischen Grenzen der Rechenleistung einer einzelnen CPU werden so durch Verwendung vieler, miteinander verbundener CPUs überwunden. Die TOP500-Organisation der Universität Mannheim untersucht seit 1993 mit Hilfe eines universellen Benchmarks die Leistungsfähigkeit der weltweit 500 rechenstärksten Großrechenanlagen. Die Ergebnisse werden halbjährlich in der TOP500-Liste veröffentlicht. [91]

Nicht nur Großrechenanlagen werden in die Liste aufgenommen, prinzipiell kann jeder Rechner teilnehmen. Im Jahre 1998 wurde im Rahmen des Beowulf-Projektes ein Cluster aus über 500 „gewöhnlichen“ Personalcomputern, bzw. Alpha-Workstations mit dem Betriebssystem Linux und geeigneter Software zusammengeschaltet. [92] Innerhalb der TOP500-Liste erreichte dieser Cluster etwa den Rang 340.

Seit November 1997 steht ein System aus den *Sandia National Laboratories* mit über 9 000 Prozessorknoten unangefochten an der Spitze der TOP500-Liste. Das *ASCI-Red* genannte System vermag 2 Billionen Fließkommaoperationen (Teraflops) pro Sekunde auszuführen. [80]

Verfolgt man die Entwicklung der Rechenleistung, gemessen in Milliarden Fließkommaoperationen (Megaflops), anhand der in der TOP500-Liste veröffentlichten Daten, so ergibt sich die in Abbildung 7.3 gezeigte Grafik.

Man darf annehmen, daß die Entwicklung der Rechenleistung weiter fortschreiten wird. Das Beowulf-Projekt hat gezeigt, daß auch kostengünstige Systeme durchaus hohe Plazierungen innerhalb der TOP500-Liste erzielen können. Es bleibt zu hoffen, daß die im Rahmen dieser Arbeit genannten Verfahren bereits in naher Zukunft auf relativ preiswerter Hardware zum Einsatz kommen können.

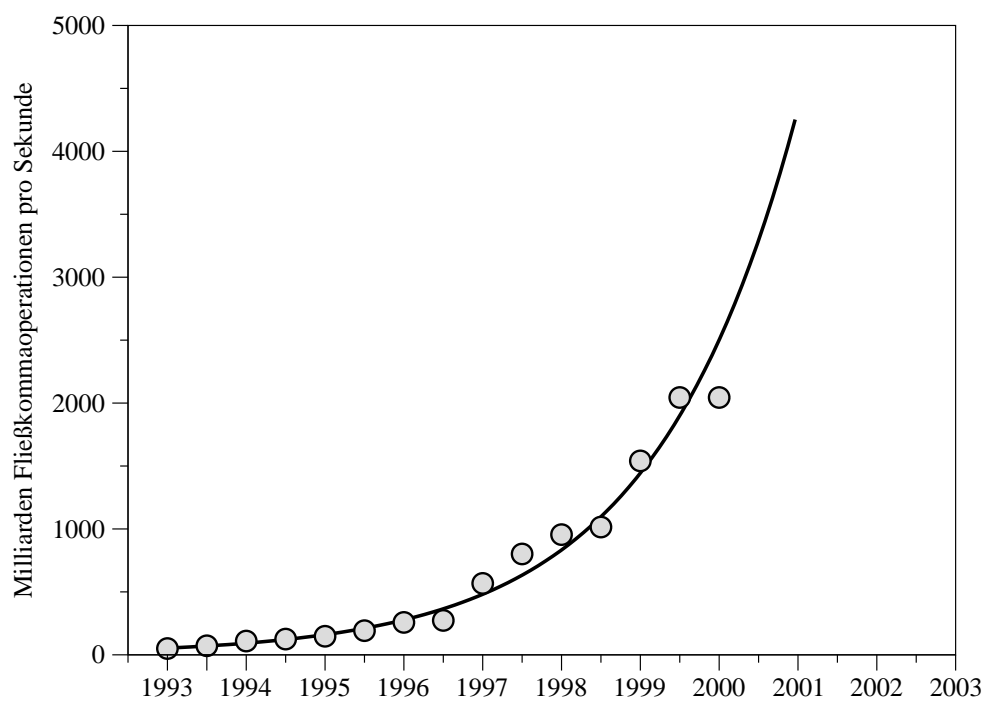


Abb. 7.3: Entwicklung der Rechenleistung in Megaflops seit 1993. Aufgetragen ist der Mittelwert der drei schnellsten Großrechenanlagen der Welt. [91]

7.4 Verbesserung des Algorithmus

Um die Simulationsprogramme für Systeme mit höherer Teilchenzahldichte und größeren porösen Strukturen verwenden zu können, sollten die Algorithmen obwohl bessere Hardware zur Verfügung steht, optimiert werden. Mögliche Ansätze werden im folgenden aufgezählt.

7.4.1 Ermittlung mehrerer Stoßereignisse in einer Iteration

Prinzipiell kann jede Iteration des Leapfrog-Algorithmus mehr als ein Stoßereignis ermitteln, indem der zeitliche Abstand der nächsten Ereignisse sortiert abgelegt wird. Natürlich werden diese Ereignisse dann ungültig, wenn die betroffenen Teilchen ihre Flugbahnen deswegen ändern, weil sie selbst zuvor ein Stoßereignis erleiden. Diesem Umstand kann man eventuell durch miteinander verkettete Nachbarschaftslisten begegnen: Jedes Teilchen eines Ereignisses kann dann seine Stoßpartner effizient referenzieren.

Diese Veränderungen erfordern ein effizientes Handling der Listenstrukturen, das mit Fortran-Sprachmitteln kaum implementierbar ist. Daher ist es eventuell ratsam, eine andere Programmiersprache zu verwenden, die trotzdem plattformübergreifend verfügbar ist. Dafür eignete sich beispielsweise die objektorientierte Programmiersprache C++.

7.4.2 Überspringen ereignisloser Iterationen

Eine Eigenart des Leapfrog-Algorithmus ist, daß bei der Simulation von N Teilchen des Ensembles, $N - 1$ Teilchen in jeder Iteration ohne Stoßereignis translatiert werden. Die Translation stellt zwar keinen großen Anspruch an die Rechenleistung, wohl aber das Aufspüren von Stoßereignissen. Es ist daher unter Umständen möglich, solche Teilchen, die mit großer Wahrscheinlichkeit erst nach sehr vielen Iterationen in die Nähe eines Stoßereignisses gelangen, beim Leapfrog-Algorithmus auszusparen.

Solche Vereinfachungen können natürlich zu Fehlern in der relativen Position der simulierten Teilchen zueinander führen. Diese Fehler sollten durch Korrekturschritte nach einer vorgegebenen Zahl von Iterationen bereinigt werden. Der Algorithmus insgesamt muß dann auch fehlertoleranter implementiert werden, so daß Ungenauigkeiten durch Fallunterscheidungen berücksichtigt werden können.

7.5 Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Simulationsprogramme

Durch den modularen Aufbau des Simulationsprogramms ist es möglich, weitere Anwendungen zu implementieren. Abschnitt 4.4 hat bereits gezeigt, daß die Erweiterung um eine Verweilzeit der Teilchen an der Wand, d. h. die Implementation von Adsorption und Desorption, ohne Probleme möglich ist. Andere Erweiterungen werden im folgenden genannt.

7.5.1 Lokale Reaktionswahrscheinlichkeiten

Der in Kapitel 4 eingefügte Begriff der Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Gas-Wand-Stoßes impliziert die Gleichverteilung der aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche des porösen Trägermaterials. Wird die Aktivkomponente dagegen erst nach der Herstellung des Trägers durch Tränken in das System eingebracht, ist die Verteilung häufig von der Porenstruktur abhängig, da auch der Transport der Aktivkomponente von der Struktur beeinflusst ist. [7] Dieser Umstand kann durch die Definition einer Feldvariablen, die für jeden Voxel und jede der sechs möglichen Phasengrenzflächen eine lokale Reaktionswahrscheinlichkeit enthält, realisiert werden.

7.5.2 Simulation von Porenblockaden

Dazu wird an einen Gas-Wand-Stoß die Wahrscheinlichkeit einer dauerhaften Ablagerung und damit Veränderung der Wandgeometrie gekoppelt. Nach einer vorgegebenen Zahl solcher Blockade-Wandstöße wird das VoxelSpace-Modell manipuliert, ein weiterer, blockierender Festvoxel wird eingefügt.

7.5.3 Simulation der Vergiftung aktiver Zentren

Mit jedem reaktiven Gas-Wand-Stoß kann die Reaktivität der Aktivkomponente beeinflusst werden. Dazu kann für jedes Oberflächenelement eine lokal gültige Reaktionswahrscheinlichkeit definiert werden. Auf diese Weise gibt es Oberflächenelemente im VoxelSpace-Modell, die bevorzugt reaktionsfähig sind, andere Elemente führen dagegen nur selten zur Reaktion.

7.5.4 Andere Wandgeometrien

Die geometrische Beschreibung der Phasengrenzflächen der untersuchten porösen Katalysatoren beschränkt sich auf das hier vorgestellte VoxelSpace-Modell. Es ist dagegen möglich, den Teil des Algorithmus, der den Zeitpunkt des nächsten Gas-Wand-Stoßes berechnet, so abzuändern, daß eine beliebige, andere Wandgeometrie benutzt wird. Die Phasengrenzfläche kann also beispielsweise auch ein hexagonaler Zylinder sein (s. Abb. 1.6). Eine andere Möglichkeit ist die Beschreibung der Phasengrenzfläche durch Dreiecksflächen. Algorithmen für die dreidimensionale Rekonstruktion aus zweidimensionalen Serienschnitten sind im Umfeld der medizinischen Bildverarbeitung zahlreich verfügbar [93]. Auch die Beschreibung der Phasengrenze mit Hilfe von Spline-Oberflächen ist denkbar, wenn auch in der Bestimmung der Gas-Wand-Stöße komplexer.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden poröse Katalysatoren mit Hilfe molekulardynamischer Simulationen untersucht. Zu diesem Zweck sind dreidimensional rekonstruierte, poröse Trägermaterialien in eine für den Computer verständliche Form gebracht worden. Das sogenannte VoxelSpace-Modell beschreibt den Porenraum durch die bei der Rekonstruktion anfallenden Gasraum repräsentierenden Voxel. Die Phasengrenzfläche wird durch sechs begrenzende Flächen eines Voxels beschrieben.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, die mit Hilfe des *random walk*-Konzeptes anhand eines „Aufteilchens“ dessen Weg durch das poröse System verfolgt haben, wurde hier ein ganzes Teilchenensemble simuliert. Dazu werden die Stöße der Gasteilchen untereinander und die Stöße mit den Wänden in ihrer Dynamik simuliert.

Die Dynamik der Gas-Gas-Stöße ist für das hier eingesetzte Harte-Kugel-Modell durch Impuls- und Energieerhaltungssatz beschreibbar. Die Dynamik der Gas-Wand-Stöße wurde hier dagegen als kurzzeitige Adsorption und anschließende Desorption verstanden. Die Wand streut eintreffende Teilchen üblicherweise nach dem Kosinus-Gesetz. Da die Wände eines rekonstruierten Systems jedoch eine rauhe Oberfläche aufweisen, wurden die scheinbar glatten Flächen der Voxel hier mit beliebig geneigten Oberflächenelementen überlagert. Die Neigungswinkel wurden gleichverteilt angenommen, da keine Informationen über eine Winkelverteilung der Oberflächenelemente experimentell zugänglich sind. Durch die Kombination des geneigten Oberflächenelements mit der Streuung nach dem Kosinus-Gesetz ergibt sich eine isotrope Verteilung der Reflexionswinkel.

Auf diese Weise wurde ein Computerprogramm zur Simulation der BROWNSchen Molekularbewegung erstellt. Mit dessen Hilfe wurde das WICKE-KALLENBACH-Experiment zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten simuliert. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen für zylindrische Kapillaren, wie sie von KNUDSEN und BOSANQUET getroffen wurden.

In einer Erweiterung der molekulardynamischen Simulation wurde das Konzept um die Möglichkeit reaktiver Gas-Wand-Stöße ergänzt. Jeder Gas-Wand-Stoß kann nun mit einer vorzugebenden Wahrscheinlichkeit das stoßende Teilchen in ein Produktteilchen umsetzen. Das Programm vermag also unimolekulare Reaktionen zu simulieren. Diese Simulationen wurden schließlich in drei verschiedenen, mesoporösen Kapillarmodellen durchgeführt. Dabei konnten die Porennutzungsgrade, bzw. effektive Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Auf diese Weise erhält man den sogenannten THIELE-Modul, der Aussagen über die Eignung der modellhaft beschriebenen Porenstrukturen bezüglich einer vorgegebenen Reaktion treffen kann.

Weiterhin wurden Erweiterungen der Simulationsprogramme für bimolekulare Reaktionen beschrieben. Diese setzen entweder voraus, daß eine Eduktkomponente im Überschuß

vorliegt und daher mit Hilfe des ELEY-RIDEAL-Mechanismus ein Reaktionssystem simuliert werden kann, oder aber die Eduktteilchen müssen eine Verweilzeit an der Oberfläche erhalten. Diese Vorgehensweise erlaubt die Simulation des LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus, erfordert allerdings das dynamische Aufrechterhalten des Adsorptionsgleichgewichts der Eduktkomponenten.

Es konnte gezeigt werden, daß das hier vorgestellte Konzept zur Beschreibung von Transport- und Reaktionsprozessen in porösen Katalysatoren erfolgreich ist. Die Brauchbarkeit der Simulationsalgorithmen wurde an Modellsystemen mesoporöser Strukturen untersucht. Die Zahlenwerte der durch die Simulation bestimmten Diffusionskoeffizienten entsprechen den theoretischen Vorhersagen bis auf kleine Abweichungen, die im wesentlichen durch die von zylindrischen Kapillaren abweichende Geometrie und die dem VoxelSpace-Modell eigenen, orthogonalen Flächenstücke, erklärt werden können.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem sind die Rechenzeit und der Speicherbedarf, die das Simulationsprogramm benötigt. So ist die Untersuchung von Ausschnitten poröser Katalysatoren durch den Einsatz von Parallelrechnern allenfalls im KNUDSEN-Gebiet möglich. Die Algorithmen wurden daher so umgewandelt, daß sie im Parallelbetrieb eingesetzt werden können.

Die Simulation von Reaktionen an den Wänden der Struktur mesoporöser Modellsysteme hat gezeigt, daß das hier vorgestellte Verfahren geeignet ist, um im Rahmen des *Computer Aided Catalyst Design* eingesetzt zu werden. Wenn auch die heute zur Verfügung stehende Computerhardware noch nicht in der Lage ist, vollständig rekonstruierte poröse Katalysatoren in der Simulation zu behandeln, so sind doch qualitative Aussagen über geometrisch ähnliche Systeme möglich.

Literatur

- [1] **HÖLDERICH, W., SCHWARZMANN, M. und W. D. MROSS:** *Heterogen-Katalysatoren in der chemischen Industrie*. Erzmetall, GDMB, Clausthal-Zellerfeld, **39**, 6, (1986), 292
- [2] **FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Hrsg.):** *Folienserie Nr. 19 „Katalyse“*. Frankfurt/Main, (1996)
- [3] **HAGEN, J.:** *Technische Katalyse. Eine Einführung*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1996)
- [4] **ERTL, G., KNÖZINGER, H. und J. WEITKAMP:** *Preparation of Solid Catalysts*. Wiley VCH, Weinheim (1999)
- [5] **ACRES, G. J. K, et al.:** *The Design and Preparation of Supported Catalysts*. Catalysis, London, **4**, (1981), 1
- [6] **GALLEI, E. und E. SCHWAB:** *Development of technical catalysts*. Catalysis Today, Elsevier, Amsterdam **51**, (1999), 535
- [7] **KOTTER, M. und L. RIEKERT:** *Beeinflussung der Aktivität und Selektivität von Tränkkatalysatoren durch die topographische Verteilung der Aktivkomponente*. Verfahrenstechnik (Mainz), **17**, 12, (1983), 639
- [8] **NEDDERMEYER, H.:** *Rastertunnelmikroskopie an reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen*. Chemie in unserer Zeit, Wiley-VCH, Weinheim, **26**, 18, (1992), 18
- [9] **BECK, J. S. et al.:** *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*. J. Am. Chem. Soc., Johnson, New York, **114**, (1992), 10834
- [10] **INTERRANTE, L. V. und M. J. HAMPDEN-SMITH:** *Chemistry of advanced materials: an overview*. Wiley-VCH, New York, (1998)
- [11] **MOSER, W. R., ed.:** *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: modern synthetic methods*. Academic Press, San Diego, CA, (1996)
- [12] **BAWA, R., SIEGEL, R. A., MARASCA, B., KAREL, M. und R. LANGER:** *An explanation for the controlled release of macromolecules from polymers*. J. Controlled Release, Elsevier, Amsterdam, **1**, (1985), 259
- [13] **MANN, R., ANDROUTSOPOULOS, G. P. und H. GOLSHAN:** *Application of a stochastic network pore model to oil-bearing rock with observations relevant to oil recovery*. Chem. Eng. Sci., Pergamon Press, London, **36**, (1981), 337

- [14] **RUTHVEN, M., FAROOQ, S. und K. KNAEBEL:** *Pressure swing adsorption*. VCH Verlagsgesellschaft, New York, (1994)
- [15] **MAHLER, F.:** *Einfluß von Porenblockaden auf charakteristische Eigenschaften poröser Medien*. Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1997)
- [16] **WICKE, E. und R. KALLENBACH:** *Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxid in aktiven Kohlen*. Kolloid-Zeitschr., Steinkopff, Darmstadt, **97**, (1941), 135
- [17] **CARMAN, P. C. und R. A. W. HAUL:** *Measurement of diffusion coefficients*. Proc. Royal Soc., JSTOR, London, New York, **A 222**, (1954), 109
- [18] **LERCH, V.:** *Entwicklung einer Differenz-Meßanordnung zur routinemäßigen Untersuchung der Sorptionskinetik nach der „Response“-Methode*. Dissertation, Insitut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1993)
- [19] **SIE, S. T. und R. KRISHNA:** *Process Development and Scale Up: II. Catalyst Design Strategy*. Rev. Chem. Eng., Reichel, Dordrecht, **14**, 3, (1998), 159
- [20] **WEISZ, P. B.:** *Molecular Shape Selective Catalysis*. Pure and Appl. Chem., Pergamon Press, Oxford, **32**, (1980), 2091
- [21] **BECKER, E. R. und C. J. PEREIRA:** *Computer-Aided Design of Catalysts*. ed., Marcel Dekker, Inc., New York, (1993)
- [22] **SEATON, N. A.:** *Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements*. Chem. Eng. Sci., Pergamon Press, London, **46**, 8, (1991), 1895
- [23] **RIECKMANN, C.:** *Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken – Theoretische und experimentelle Untersuchungen*. Dissertation, TU-Hamburg-Harburg, (1997)
- [24] **EVANS, R.B., WATSON, G. M. und E. A. MASON:** *Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure*. J. Chem. Phys., Johnson, Woodbury, NY, **6**, (1961), 2076
- [25] **MEHLHOSE, A.:** *Methoden zur Charakterisierung poröser Medien mit Einlagerung mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung*. Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1996)
- [26] **SCHARFENBERG, R.:** *Charakterisierung poröser Medien mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung: Methoden der Bildgewinnung und -auswertung*. Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1998)
- [27] **LOHMANN, G.:** *Volumetric Image Analysis*. Wiley-Teubner, Chichester, (1998)
- [28] **BONSE, U.:** *Röntgentomographie*. Phys. Bl., Wiley-VCH, Weinheim, **53**, (1997), 211

-
- [29] MAHLER, F.: *Stochastische Methoden zur Ermittlung der mittleren Hohlraumweite*. Schwerpunktarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1996)
- [30] MEYERHOFF, K.: *Anwendung der digitalen Bildverarbeitung zur Charakterisierung makroporöser Medien und zur Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten*. Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1996)
- [31] PRATT, W. K.: *Digital Image Processing*. Wiley, New York, (1991), 468
- [32] ARCELLI, C., CORDELLA, L. P. und S. LEVIALDI: *From Local Maxima to Connected Skeletons*. IEEE Trans. PAMI, IEEE Computer Society, Washington, DC, **3**, 2, (1981), 134
- [33] GONG, W. und G. BERTRAND: *A simple parallel 3D thinning algorithm*. IEEE International Conference on Pattern Recognition, Los Alamitos, CA, (1990), 188
- [34] MIN MA, C. und M. SONKA: *A Fully Parallel 3D Thinning Algorithm and Its Applications*. CVIU, Academic Press, Orlando, FL, **64**, 3, (1996), 420
- [35] NIBLACK, C. W., GIBBONS, P. B. und D. W. CAPSON: *Generating Skeletons and Centerlines from the Distance Transform*. CVGIP: Graphical Models and Image Processing., Academic Press, San Diego, CA, **54**, 5, (1992), 420
- [36] TSAO, Y. F. und K. S. FU: *A parallel thinning algorithm for 3D pictures*. Computer Graphics Image Processing, Academic Press, New York, **17**, (1981), 315
- [37] WATZEL, R. et al.: *On the Deletability of Points in 3D Thinning*. Image Analysis Applications and Computer Graphics: 3rd ICSC '95, Hong Kong, Dec. (1995), 91
- [38] ABBASI, M. H., EVANS, J. W. und I. S. ABRAMSON: *Diffusion of gases in porous solids: Monte Carlo Simulation in the Knudsen and ordinary diffusion regimes*. A. I. Ch. E. J., Forest Products Division, New York, **29**, (1983), 617
- [39] MENZEL, O.: *Charakterisierung makroporöser Materialien mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung und Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten durch Computersimulation*. Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (2000)
- [40] ALLEN, M. P. und D. J. TILDESLEY: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, (1987)
- [41] RAPAPORT, D. C.: *The art of molecular dynamics simulations*, Cambridge University Press, Cambridge, (1995)

- [42] **PLACKE, H.-F.:** *Computergestützte Visualisierung dreidimensional rekonstruierter Porensysteme.* Schwerpunktarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1998)
- [43] **STAUFFER, D. und A. AHARONY:** *Perkolationstheorie – Eine Einführung.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1995)
- [44] **HABERLANDT, R., FRITZSCHE, S., PEINEL, G. und K. HEINZINGER:** *Molekulardynamik – Grundlagen und Anwendungen.* Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, (1995)
- [45] **FISCHER, J:** *Untersuchungen zur Adsorption unterschiedlich großer Moleküle: Messung und Simulation.* Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (2000)
- [46] **METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N. , TELLER, H. und E. TELLER:** *Equation of State by fast Computing Machines.* J. Chem. Phys., Johnson, Woodbury, NY, **21**, (1953), 1087
- [47] **BINDER, K. (ed.):** *Monte Carlo Methods in Statistical Physics.* Springer Verlag, Berlin, (1986)
- [48] **BINDER, K. (ed.):** *Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics.* Springer Verlag, Berlin, (1987)
- [49] **BINDER, K. und D. W. HEERMANN:** *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics.* Springer Verlag, Berlin, (1988)
- [50] **REID, R. C., J. M. PRAUSNITZ und T. K. SHERWOOD:** *The properties of Gases and Liquids,* McGraw-Hill Book Company, New York, (1977)
- [51] **ALDER, B. J. und T. E. WAINWRIGHT:** *Phase Transition for a Hard Sphere System.* J. Chem. Phys., Johnson, Woodbury, NY, **27**, (1957), 1208
- [52] **ALDER, B. J. und T. E. WAINWRIGHT:** *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method,* J. Chem. Phys., Johnson, Woodbury, NY, **31**, 2, (1959), 459
- [53] **LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ:** *Theoretische Physik kurzgefaßt. Band 1: Mechanik, Elektrodynamik.* Hanser, München, (1997)
- [54] **BUDÓ, A.:** *Theoretische Mechanik.* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1976)
- [55] **CLAUSING, P:** *Über das Kosinusetz der Zurückwerfung als Folge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.* Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, (5. Folge), **4**, (1930), 533

- [56] CLAUSING, P: *Die Formeln der Molekularströmung nach v. Smoluchowski und nach Gaede*. Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, (5. Folge), **4**, (1930), 567
- [57] CLAUSING, P: *Über eine Messung der molekularen Geschwindigkeit und eine Prüfung des Kosinusetzes*. Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, (5. Folge), **7**, (1930), 569
- [58] CLAUSING, P: *Über die Strömung sehr verdünnter Gase durch Röhren von beliebiger Länge*. Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, (5. Folge), **12**, (1932), 961
- [59] KNUDSEN, M: *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren*. Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, **28**, (1909), 75
- [60] KNUDSEN, M: *Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung*. Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, **31**, (1910), 205
- [61] v. SMOLUCHOWSKI, M: *Zur kinetischen Theorie der Transpiration und Diffusion verdünnter Gase*. Ann. d. Phys., Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, (4. Folge), **33**, (1910), 1559
- [62] LEVINE, R. D. und R. B. BERNSTEIN: *Molekulare Reaktionsdynamik*. Teubner, Stuttgart, (1991)
- [63] SMITH, J. N.: *Scattering of Atomic Beams by Polycrystalline Nickel*. J. Chem. Phys., Johnson, Woodbury, NY, **40**, 9, (1964), 2520
- [64] BOSANQUET, C. H.: *Wall effects in gas-temperature measurements*. British TA Report BR-507, (1944), September 27
- [65] HESSE, D: *Selbstdiffusion von Gasen durch Kapillaren*. Zeitschr. Phys. Chem., Oldenbourg, München, Neue Folge, **81**, (1972), 113-134
- [66] PLACKE, H.-F. und D. HESSE: *Computersimulation der Porendiffusion unter Reaktionsbedingungen*. Chem. Ing. Techn., Wiley-VCH, Weinheim, zur Veröffentlichung eingereicht, (2000)
- [67] PLACKE, H.-F.: *Bestimmung des Einflusses der chemischen Reaktion auf den Wert des Porendiffusionskoeffizienten durch computergestützte Simulation molekularer Dynamik*. Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1999)
- [68] GARCÍA-OCHOA, F. und A. SANTOS: *Effective diffusivity under inert and reaction conditions*. Chem. Eng. Sci., Pergamon Press, London, **49**, 18, (1994), 3091

- [69] **MENZEL, O., SCHARFENBERG, R. und D. HESSE:** *Charakterisierung poröser Systeme mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung.* Chem. Ing. Techn., Wiley-VCH, Weinheim, **70**, (1998), 148
- [70] **STERRET, J. S. und L. F. BROWN:** *The Application of Theoretical Diffusion Models in the Presence of a Catalytic Reaction.* A. I. Ch. E. J. **14**, (1968), 696
- [71] **PARK, S. H. und Y. G. KIM:** *The effect of chemical reaction on effective diffusivity within biporous catalysts.* Chem. Eng. Sci., Pergamon Press, London, **39**, (1984), 533
- [72] **RESCH, S.:** *Untersuchung der Desaktivierung von Dieselabgaskatalysatoren.* Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1997)
- [73] **MAHLER, F.:** *Probleme bei der Computersimulation des diffusiven Stofftransports in rekonstruierten porösen Medien.* Chem. Ing. Techn., Wiley-VCH, Weinheim, **72**, (2000), 1195
- [74] **GOTTSLEBEN, F.:** *Beschreibung poröser Systeme unter Anwendung digitaler Bildverarbeitung, fraktaler Geometrie und dreidimensionaler Kapillarmodelle.* Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, (1992)
- [75] **ESCHER, M. C. in BRUNO ERNST:** *Der Zauberspiegel des M. C. Escher.* TACO Verlagsgesellschaft und Agentur, Berlin, (1986)
- [76] **Internet:** <http://www.linuxdoc.org/HOWTO/SMP-HOWTO.html>
- [77] **RIDGE, D., et al.:** *Beowulf: Harnessing the Power of Parallelism in a Pile-of-PCs.* Proceedings, IEEE Aerospace, Piscataway, NJ, (1997)
- [78] **BECKER, D., et al.:** *Communication Overhead for Space Science Applications on the Beowulf Parallel Workstation.* Proceedings, High Performance and Distributed Computing, Pentagon City, VA, (1995)
- [79] **Internet:** <http://www.beowulf.org/>
- [80] **Internet:** <http://www.sandia.gov/ASCI/Red/>
- [81] **UNGERER, T.:** *Parallelrechner und parallele Programmierung.* Spektrum-Hochschultaschenbuch. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, (1997)
- [82] **FOSTER, Ian T.:** *Designing and building parallel programs : concepts and tools for parallel software engineering.* Reading, Mass, Addison-Wesley, (1995)
- [83] **NORTON, S. J.:** *Thread time : multithreaded programming guide.* Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, (1997)

-
- [84] **GROPP, W., LUSK, E., DOSS, N. und A. SKJELLUM:** *A high-performance, portable implementation of the MPI message passing interface standard.* Parallel Computing, Elsevier, Amsterdam, **22**, 6, (1996), 789
- [85] **GROPP, W. und E. LUSK:** *User's Guide for mpich, a Portable Implementation of MPI.* Mathematics and Computer Science Division, Argonne National Laboratory, Note ANL-96/6, (1996)
- [86] **Internet:** <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi>
- [87] **AMDAHL, G.:** *Validity of the single-processor approach to achieving large-scale computing capabilities.* AFIPS Conf. Proc., AIEE, New York, **30**, (1967), 483
- [88] **SCHWABE, J.:** *Team-Probleme. c't - Magazin für Computer-Technik,* Heise, Hannover, **26**, (1998), 80
- [89] **STRÜDER, L., et al.:** *High-Resolution X-ray Spectroscopy Close to Room Temperature.* Microsc. Microanal., Les Ulis, **4**, (1999), 622
- [90] **MOORE, G.** Electronic Materials Symposium, Santa Clara, CA, März, (1998)
- [91] **Internet:** <http://www.top500.org/>
- [92] **KIRSCH, C., LOHOFF, F. und A. VON RAISON:** *CLOWN - CLuster Of Working Nodes. iX – Magazin für Professionelle Informationstechnik,* Heise, Hannover, **1**, (1999), 10
- [93] **BOISSONAT, J.-D.:** *Shape Reconstruction from Planar Cross Sections.* Computer Vision, Graphics, and Image Processing, Academic Press, New York, **44**, (1988), 1

A Verwendete Hard- und Software

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Rechnerplattformen und Softwareprodukte eingesetzt. Als Einprozessorsysteme kamen zum Einsatz:

| | |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| „Champ“ | Arbeitsplatz-PC, AMD K6-2/266 MHz, 64 MByte RAM (champ.tci.uni-hannover.de) |
| „Ganymed“ | Workstation 433au, Alpha EV5 433 MHz, 192 MByte RAM (ganymed.tci.uni-hannover.de) |
| „Scotti“ | Workstation XP-1000, Alpha EV6 466 MHz, 384 MByte RAM (scotti.tci.uni-hannover.de) |

Folgende Mehrprozessorsysteme wurden genutzt:

| | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Privater PC | Workstation, Dual-Intel-SMP, Pentium II/266 MHz, 192 MByte RAM |
| „t3e“ | Cray T3E900/40-128 (RRZN, Hannover), 44 PEs, Alpha 450 MHz, 128 MByte RAM je PE (t3e.rrzn.uni-hannover.de) |
| „berte“ | Cray T3E LC 384 (ZIB = Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin), 408 PEs, Alpha 450 und 600 MHz, 128 bis max. 512 MByte RAM je PE (berte.zib.de) |
| „e10kpp“ | Sun Enterprise 10000 („Starfire“), 56 CPUs, Sun Ultra-Sparc 400 MHz, insgesamt 32 GByte RAM (e10kpp.rrzn.uni-hannover.de) |

Als Betriebssysteme kamen zum Einsatz:

| | |
|-----------|-------------------------------------|
| Linux | Kernel 2.2.10 bis 2.2.16 |
| DEC/OSF1 | Version 4.0 |
| Unicos/mk | Cray T3E, Version 2.0.4.73 |
| Solaris | Versionen 2.6 und 7 (x86 und Sparc) |

MPI-Implementationen:

| | |
|----------|---------------------------|
| mpich | Version 1.1.x bis 1.2.0 |
| Cray MPI | MPI für T3E, Version 1.7a |
| Sun MPI | HPC3.1 |

Die folgenden Fortran-Compiler wurden verwendet:

| | |
|---------|------------------------------------------------|
| NAGWare | Fortran 95, Version 4.0a (309) und (310) |
| DIGITAL | Fortran 90 V4.1-270 |
| DIGITAL | Fortran 90 V5.2-705 |
| Cray | CF90 Version 3.3.0.0 |
| Sun | Workshop Compilers 5.0 98/12/21 FORTRAN 90 2.0 |

B Glossar

Algorithmus Ein Algorithmus ist die detaillierte Beschreibung einer Problemstellung in kleinen, aufeinander folgenden Schritten. Der Algorithmus wird durch Verwendung einer Programmiersprache implementiert. Ein spezielles Übersetzungsprogramm (*Compiler*) verwandelt dieses Programm in eine dem Computer verständliche Form, den sogenannten *Maschinencode*.

Catalyst Design Unter dem Begriff Catalyst Design versteht man den gesamten Entwicklungsprozeß eines Katalysators. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluß der Porenstruktur auf den Umsatz und die Selektivität eines porösen Katalysators untersucht. Mit Zuhilfenahme eines Computers spricht man von *Computer Aided Catalyst Design*.

Isotrope Streuung Darunter wird hier die Reflexion eines Teilchens an einer Phasengrenzfläche verstanden, die keinerlei Vorzugsrichtung des Reflexionswinkels aufweist. Eine über den Reflexionsort beschriebene Halbkugel wird von den Teilchenstrahlen gleichmäßig in alle Raumrichtungen durchstoßen.

Kosinus-Gesetz Dieses Gesetz beschreibt die Winkelverteilung der von einer Phasengrenzfläche reflektierten Gasmoleküle bezüglich der Flächennormale. Der häufigste Reflexionswinkel verläuft nahezu parallel zur Normale.

Leapfrog-Algorithmus Dieser Algorithmus realisiert die molekulardynamische Simulation eines Teilchenensembles. Der klassische Leapfrog-Algorithmus wurde hier erweitert, daß er innerhalb eines rekonstruierten porösen Katalysators verwendet werden kann und neben Gas-Gas-Stößen auch Stoßereignisse der Teilchen mit der Phasengrenzfläche ermitteln kann.

Nachbarschaft Dieser Begriff wird im Rahmen dieser Arbeit für benachbarte Voxel aber auch für benachbarte Teilchen verwendet. Bei der Ermittlung von Gas-Gas-Stoßpaaren spielt nicht nur die räumliche, sondern auch die zeitliche Nähe der Teilchenpaare eine Rolle.

Pixel Kleinste Einheit eines zweidimensionalen Bildes im Computer. Pixel steht für *picture element*.

Rekonstruktion (auch **3D-Rekonstruktion**) bezeichnet den Vorgang der Erzeugung eines Modellsystems poröser Katalysatoren, das in einer dem Computer verständlichen Form vorliegt. Hier wird ein *VoxelSpace*-Modellsystem generiert, das Porenraum und Feststoff durch Voxel repräsentiert.

Voxel Ein volumenbehafteter Pixel (*volume pixel*). Kleinste Einheit eines dreidimensionalen Bildes im Computer.

VoxelSpace Bezeichnung eines dreidimensional rekonstruierten Abbildes der porösen Struktur eines Katalysatorträgers. Der Porenraum wird durch Voxel im Computer repräsentiert.

VRML Virtual Reality Modelling Language, Beschreibungssprache zur Visualisierung von dreidimensionalen Bildern mit Computern.