

Perkolation von Flüssigkeitsbrücken in zufälligen Kugelschüttungen

Diplomarbeit

vorgelegt von

Daniel Hornung

aus

Bonn

angefertigt

im Institut für Nichtlineare Dynamik
der Georg-August-Universität zu Göttingen

2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Überblick	1
1.2	Motivation	2
1.3	Bisherige Arbeiten	2
2	Die Geometrie von Grenzflächen	5
2.1	Oberflächenkräfte	5
2.2	Minimalflächen	7
2.3	Flüssigkeitscluster zwischen Kugeln	8
2.3.1	Die Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln	8
2.3.2	Cluster zwischen mehr als zwei Kugeln	10
3	Perkolationstheorie	15
3.1	Einführung	15
3.2	Bethegitter	17
3.3	Spezielles und universelles Verhalten	18
3.3.1	Von der lokalen Struktur abhängige Größen	18
3.3.2	Universell gültige Größen	19
4	Kugelpackungen	21
4.1	Daten aus echten Kugelschüttungen	21
4.1.1	Röntgentomografie	22
4.1.2	Feuchte Kugelschüttungen	22
4.1.3	Grenzen der Röntgentomografie	23
4.2	Eigenschaften zufälliger Kugelpackungen	24
4.2.1	Stabilitätskriterien	24
4.2.2	Statistische Eigenschaften	24
4.3	Reguläre Gitter	25
4.3.1	Gittertypen	25
4.3.2	Vergleich mit zufälligen Schüttungen	27
4.4	Randomisierte reguläre Packungen	27
4.4.1	Verwendung regulärer Gitter in der Simulation	28
4.4.2	Zufälliges Einfügen von Kugeln	28
4.4.3	Randomisieren der regulären Gitter	28
4.5	Flüssigkeitsperkolation in Kugelpackungen	29

5	Modellierung und Umsetzung	31
5.1	Ein minimales Brückenmodell	32
5.2	Gewinnung der Brückendaten	33
5.2.1	Toroidale Näherung	33
5.2.2	Direkte numerische Energieminimierung	33
5.2.3	Energieminimierung mit Surface Evolver	34
5.3	Implementierung der Simulation	35
5.3.1	Programmstrukturierung	36
5.3.2	Verwendete Daten	37
5.3.3	Ablauf der Simulation	39
5.3.4	Technische Beschränkungen	39
5.4	Verwendete Daten	39
6	Ergebnisse	41
6.1	Topologische Überlegungen	41
6.1.1	Mögliche Clusterbildung auf regulären Gittern	42
6.1.2	Topologieklassen der Brückenkonfigurationen	43
6.1.3	Kantenperkolatation auf Brücken-Überschneidungs- Graphen	44
6.2	Simulation von Flüssigkeitsclustern in Kugelschüttungen	47
6.2.1	Probenbeschreibung	48
6.2.2	Simulationsdurchführung	54
6.2.3	Deskriptive Ergebnisse	54
6.2.4	Perkolationscharakteristiken	60
6.2.5	Fehlerquellen	66
6.2.6	Verbesserungsmöglichkeiten	67
6.3	Perkolatation in computergenerierten Zufallsgeometrien	68
6.3.1	Probenbeschreibung	68
6.3.2	Simulationsdurchführung und -ergebnisse	70
6.3.3	Perkolationscharakteristiken	73
6.3.4	Vergleich mit realen Kugelschüttungen	75
6.4	Zusammenfassung	76
7	Schlussbemerkungen	79
7.1	Fazit	79
7.2	Ausblick	80
7.3	Danksagungen	80
8	Literaturverzeichnis	83

Verwendete Symbole

σ	Oberflächenspannung
R	Krümmungsradius
p	Laplace-Druck
p^*	Laplace-Druck an der Perkolationschwelle
θ	Kontaktwinkel
r	Kugelradius
s	Clustergröße (Kapitel 3), Abstand zwischen zwei Kugeln (sonst)
α	Halber Öffnungswinkel (bei Flüssigkeitsbrücken)
F	Attraktive Kraft einer Flüssigkeitsbrücke
φ	Halber Winkel, den zwei Kugeln mit einer weiteren Kugel einschließen
V	Flüssigkeitsvolumen, Anzahl der Knoten in einem Graph (Kapitel 3)
w	Besetzungswahrscheinlichkeit
w^*	Wahrscheinlichkeit an der Perkolationschwelle
W	Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Ort zu erreichen
E	Freie Energie, Anzahl der Kanten in einem Graph (Kapitel 3)
l	Abmessung eines Gitters in einer Dimension
z	Koordinationszahl des Bethegitters
S	Oberfläche eines verbundenen Clusters (Abschnitt 3.2), mittlere Clustergröße (Abschnitt 3.3)
D	Fraktale Dimension von Clustern
d	Einbettende Dimension
P	Stärke des größten Clusters
ξ	Korrelationslänge für Clusterzugehörigkeit
n_s	Anzahl der Cluster der Größe s
$\beta, \gamma,$	Skalenexponenten
ν, τ	
h	Abstand von der Symmetrieachse
\tilde{h}	Abstand von der Symmetrieachse relativ zur direkten Verbindung

Kapitel 1

Einführung

1.1 Überblick

Die Benetzung von und der Transport von Flüssigkeiten in komplexen Geometrien stellen ein weithin ungelöstes Problem dar. Um die Durchlässigkeit von porösen Materialien und ihr Verhalten in Anwesenheit von Flüssigkeit zu verstehen, sind Simulationen und Experimente, aber auch analytische Herangehensweisen aus so verschiedenen Bereichen wie den Materialwissenschaften, der statistischen Physik oder Granularen Medien und Komplexen Fluiden notwendig.

Diese Arbeit präsentiert ein vereinfachtes Modell, das Aussagen über das Verhalten und die Anordnung von mit Flüssigkeit gefüllten Volumina in zufälligen Kugelschüttungen macht. Dazu wird das Verhalten der Kapillarbrücken ausbildenden Flüssigkeit jeweils in der Umgebung zweier benachbarter Kugeln simuliert. Aus den hierbei auftretenden geometrischen Eigenschaften wird dann auf größere Strukturen geschlossen. Dieses Modell lässt sich numerisch gut implementieren und erlaubt den direkten Vergleich mit experimentell gewonnenen Daten.

Es wird gezeigt, dass sich die Verteilung von Flüssigkeit in zufälligen Schüttungen in wesentlichen Punkten durch die mittleren Schüttungseigenschaften beschreiben lässt. Dadurch treten auch große Übereinstimmungen mit Flüssigkeitsclustern in regulären Kugelgittern auf.

Flüssigkeiten bilden in Mischung mit Gas und festen Objekten komplexe Strukturen aus, wie zum Beispiel Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln. In Kapitel 2 wird kurz auf die Grundlagen der Physik flüssiger Grenzflächen eingegangen, soweit sie für das verwendete Modell relevant sind. Betrachtet werden vor allem die Bildung und wesentliche Eigenschaften von Flüssigkeitsclustern in Kontakt mit festen Materialien.

Kapitel 3 gibt eine Einführung in die Perkolationstheorie. In dieser wird das Verhalten von teilweise zusammenhängenden Graphen betrachtet, wenn die Graphen sich immer weiter vernetzen. Mit Kugelpackungen beschäftigt sich Kapitel 4, es werden zufällige Schüttungen aus experimenteller und aus statistischer Sicht beschrieben. Des Weiteren wird auf verschiedene Möglichkeiten zur Kugelanordnung in regulären Gittern eingegangen. Das für diese Arbeit entwickelte Modell wird in Kapitel 5 detailliert vorgestellt. Außerdem werden auch die Implementierung als Computersimulation und deren Durchführung erläu-

tert. Kapitel 6 geht zunächst theoretisch auf die für Flüssigkeitsverteilungen erwarteten Ergebnisse ein und gibt grobe Abschätzungen für relevante Werte an. Diesen werden im Anschluss die durch Simulationen gewonnenen Resultate gegenübergestellt und interpretiert.

Eine abschließende Beurteilung der Arbeit und der erhaltenen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 7 zusammen mit einem Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen.

1.2 Motivation

Die Verteilung von Flüssigkeit in zufälligen, fest vorgegebenen Geometrien ist für viele Bereiche von der mathematischen Physik bis zu den Ingenieurwissenschaften relevant. Sie ist das klassische Beispiel für Perkolation in der realen Welt, bestimmt die Wahrscheinlichkeit von Erdbeben mit und ist von herausragender Bedeutung bei der Förderung von Erdöl.

Perkolation, also die Vernetzung großer Bereiche, bedeutet in diesem Sinn, dass Verbindungen von prinzipiell unbegrenzter Länge bestehen, über die zum Beispiel Flüssigkeit ausgetauscht werden kann. Dadurch sind entfernte Gebiete erreichbar, sei es durch Mikroorganismen, die sich innerhalb zusammenhängender Flüssigkeiten ausbreiten können [1] oder für die Förderung von Wasser oder Erdöl aus dem Erdreich [2].

Der Anteil der Flüssigkeit am Porenvolumen führt durch die erzeugten Kohäsionskräfte zur Clusterbildung von granularen Medien unter Feuchtigkeitseinfluss und hat erheblichen Anteil an ihrer Stabilität. Die so erzeugte Kohäsionsspannung kann in Abhängigkeit der Flüssigkeitsverteilung die Festigkeit erhöhen und ist allgemein für mechanische Eigenschaften wichtig [3, 4, 5]. Neben der Bedeutung für Industrien, in denen Granulate verarbeitet werden, können diese Effekte zum Teil auch zur Erklärung von Erdbeben herangezogen werden.

Nicht zuletzt ist die Untersuchung der Ausdehnung von Flüssigkeit ein weiteres Beispiel für die Perkolation in der realen Welt. Insbesondere die Durchflussmöglichkeit für Flüssigkeiten durch poröse Medien ist eine der klassischen Motivationen für die Perkolationstheorie selbst gewesen [6]. Im Gegensatz zu den meisten bisher in der Perkolationstheorie untersuchten Modellen handelt es sich bei Flüssigkeitsanordnungen auf Kugelschüttungen jedoch um zufällige Konfigurationen. Für diese können noch weniger als für regelmäßige Gitter exakte Vorhersagen über die Perkolation gemacht werden.

1.3 Bisherige Arbeiten

Die Perkolationstheorie als eigenes Gebiet der Physik entstand in den 1950er Jahren, als Beginn wird im allgemeinen eine Arbeit von Broadbent und Hammersley gesehen [6]. Da sich jedoch nur sehr wenige Perkulationsprobleme analytisch lösen lassen, gibt es bis heute auf viele Fragen keine allgemeinen Antworten. Allein das Aufkommen immer leistungsfähigerer Computer erlaubte es seit den 1980er Jahren, verschiedene Größen auf numerischem Weg immer genauer zu bestimmen [7, 8, 9, 10]. Einen guten Überblick verschafft die Zusammenfassung der bisherigen Entwicklungen von Stauffer und Aharony [11].

Während es zur exakten Analyse oder Computersimulation von Flüssigkeitsanordnungen in komplexen Geometrien bislang nicht sehr viele Arbeiten gab, ist das grundsätzliche Problem der Oberfläche von Flüssigkeiten schon länger ein wichtiges Thema. Eine erstmalige exakte Beschreibung für den Kontaktwinkel an Phasengrenzen konnte Thomas Young 1805 geben [12], eine gute Näherung für Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei Kugeln wurde 1926 entwickelt [13]. Aber auch hier mussten quantitative Beschreibungen komplexerer Geometrien warten, bis in letzter Zeit die Entwicklung von Rechnern weit genug fortgeschritten war, um die Form von Grenzflächen zwischen Flüssigkeits- und Dampfphasen genau genug zu berechnen (siehe zum Beispiel [14]).

Experimentell wurden zur räumlichen Untersuchung von feuchten Granulaten, um die es sich in diesem Fall handelt, verschiedenste Methoden eingesetzt [15], bis hin zu hochauflösenden Röntgentomografien [16]. Auf diesen Resultaten baut die vorliegende Arbeit auf, die dort erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden als Grundlage für weitere Analysen benutzt.

Kapitel 2

Die Geometrie von Grenzflächen

Die in dieser Arbeit untersuchten Probleme gehören allesamt zu Teilgebieten der Grenzflächenphysik, insbesondere der flüssigen Phasen. Daher ist es sinnvoll, zunächst einen kurzen Überblick über die Physik an der Oberfläche von Gebieten unterschiedlicher flüssiger Phasen zu geben.

In einer Einführung (Abschnitt 2.1) werden zunächst die allgemeinen Eigenschaften von Systemen aus einer festen und zwei flüssigen Phasen beschrieben. Im Anschluss geht es um die an den Phasengrenzen entstehenden Flächen (Abschnitt 2.2), wobei insbesondere auf Flüssigkeiten innerhalb von Kugelschüttungen eingegangen wird (Abschnitt 2.3).

2.1 Oberflächenkräfte

Mehrphasige Gemische weisen charakteristische Strukturen auf, hierfür sind im Allgemeinen Kräfte an den Oberflächen verantwortlich. Die Ursache dieser Kräfte wird üblicherweise mit *Oberflächenspannung* σ bezeichnet, ihre Herleitung auf mikroskopischer Ebene ist allerdings nicht so trivial, wie in der Literatur häufig angegeben wird.

Die Oberflächenspannung entsteht durch das Wechselspiel von zwischen Teilchen wirkenden attraktiven Kräfte (z.B. Wasserstoffbrücken oder Van-Der-Waals-Kräfte) und dem repulsiven Impulsübertrag, der aus der thermischen Bewegung

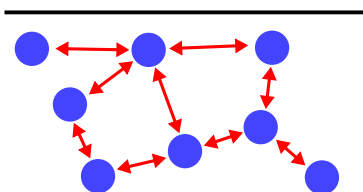


Abbildung 2.1: Häufig verwendete schematische Abbildung zur mikroskopischen Erklärung der Oberflächenspannung. Vereinfacht dargestellt gleichen sich die attraktiven und repulsiven Kräfte im Gleichgewicht aus.

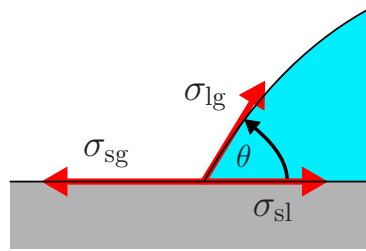


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Kräfte auf die Kontaktlinie eines dreiphasigen Systems. Die Schnittebene verläuft senkrecht zur Kontaktlinie.

der Teilchen resultiert. In stabilen Konfigurationen sind diese Kräfte natürlich im Mittel im Gleichgewicht. Insbesondere wirkt im Inneren einer Phase auf Volumenelemente nur noch ein statischer Druck, alle Komponenten des Spannungstensors sind gleich groß. Im Gegensatz dazu existiert an den Grenzflächen eine tangentielle Spannung, die zu einem nicht verschwindenden Energiebeitrag durch die Oberfläche führt. Für Details zur mikroskopischen Herleitung dieser Oberflächenspannung sei an dieser Stelle auf [17] verwiesen.

Allgemeiner kann die Entstehung der Oberflächenspannung durch Energiefunktionale des Gases bzw. der Flüssigkeit beschrieben werden. Sind bei einem System Teilchenzahl, Temperatur und Volumen gegeben, weist die freie Energie pro Volumen unter Umständen Minima bei zwei unterschiedlichen Dichten auf. Dadurch bilden sich im Gleichgewicht eine flüssige und eine gasförmige Phase aus. Die Grenzschicht selbst besitzt in dieser Betrachtung eine endliche Breite und eine höhere Energie als die beiden homogenen Phasen. Diese höhere Energie führt zu einer Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen den Phasen.

An Kontaktlinien von drei nicht-mischenden Phasen sind die Oberflächenspannungen zwischen den jeweiligen Phasen zu berücksichtigen. Von praktischer Relevanz ist insbesondere der Fall, in dem eine der drei Phasen fest, die Form also vorgegeben und glatt ist. Eine einfache Betrachtung der auf die Kontaktlinie wirkenden Kräfte bestimmt den auch experimentell messbaren Kontaktwinkel. Zur Veranschaulichung siehe den Schnitt senkrecht zur Kontaktlinie in Abb. 2.2: Die Oberflächenspannungen zwischen der festen und flüssigen Phase sei σ_{sl} , zwischen der festen und gasförmigen σ_{sg} und an der flüssig-gasförmigen Grenzfläche σ_{lg} . Da die jeweiligen Oberflächenspannungen die Energie pro Fläche ausdrücken, entsprechen sie einer Kraft pro Streckenelement auf der Kontaktlinie, die normal zu diesen Streckenelementen wirkt.

Im stabilen Zustand ist die Summe dieser Kräfte parallel zur festen Phase ausgeglichen, damit ist der Kontaktwinkel θ durch die Oberflächenspannungen definiert. Einfache Vektorüberlegungen ergeben $\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta$ bzw.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}. \quad (2.1)$$

Die Normalkomponente der Kraftsumme entlang der Kontaktlinie sorgt bei komplizierteren Geometrien als einem Tropfen auf einer festem Ebene für eine attraktive Kraft. In diesem Beispiel wurde bewusst die Kombination aus fester, flüssiger und gasförmiger Phase verwendet, da dies den untersuchten Anwendungen entspricht. Grundsätzlich gelten die verwendeten Gleichungen auch für zwei nicht-mischbare Flüssigkeiten.

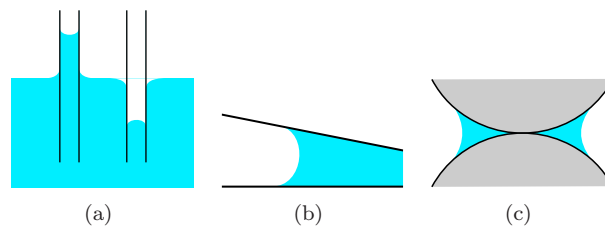


Abbildung 2.3: Durch Oberflächeneffekte erzeugte Phänomene (schematischer Schnitt)

2.2 Minimalflächen

Die Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen versuchen in der Praxis immer, ein Energieminimum zu erreichen, das durch die Oberflächenspannung bestimmt wird. Im einfachsten Fall ohne besondere Randbedingungen ist solch eine Minimalfläche durch eine Kugeloberfläche gegeben.

Durch die Oberflächenspannung ist der Druck im Inneren dieser Kugel so weit erhöht, bis die Energie des gesamten Systems minimiert ist. Diese Druck-Differenz wird Laplace-Druck p genannt und ergibt sich aus dem Radius R der Kugel zu:

$$p = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.2)$$

Allgemeiner gilt überall auf Phasenoberflächen für die lokalen Hauptkrümmungsradien R_1, R_2

$$p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.3)$$

wodurch der Oberflächenverlauf aus den Randbedingungen bei entweder festem Druck oder festem Volumen bestimmt ist.

Je nach Randbedingungen treten auf Grund der Oberflächenspannung auch verschiedene andere Effekte auf, so zum Beispiel:

Kapillarsäulen In einem in eine Flüssigkeit eingetauchten dünnen Röhrchen steigt die Flüssigkeit an den Wänden nach oben bis zu einer Höhe, die deutlich über dem restlichen Flüssigkeitsspiegel liegen kann (Abb. 2.3(a) links). Die endgültige Höhe ist dadurch bestimmt, dass bei ihr kein Energiegewinn mehr durch die vergrößerte Grenzfläche zur Röhrchenwand möglich ist, da dazu die Flüssigkeit immer mehr Arbeit gegen die Gravitation verrichten muss. Dies funktioniert natürlich nur, wenn $\sigma_{sg} > \sigma_{sl}$, andernfalls wird die Flüssigkeit aus dem Kapillarröhrchen verdrängt; auch dies wieder, bis sich ein Kraftgleichgewicht eingestellt hat (Abb. 2.3(a) rechts).

Adhäsion zwischen zwei Ebenen Die zwischen zwei benetzten Ebenen auftretende Adhäsion kann durch den gleichen Effekt erklärt werden: Durch den kleinen negativen Krümmungsradius wird der Druck innerhalb der Flüssigkeit abgesenkt, die Platten erfahren dadurch eine anziehende Kraft (Abb. 2.3(b)). Dies ist natürlich nur dann der Fall, wenn $\theta < 90^\circ$, andernfalls würden die Platten auseinander gedrückt.

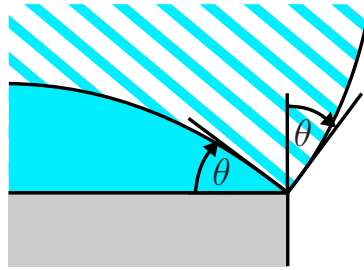


Abbildung 2.4: Kontaktwinkelpinning an einer Kante

Brücken zwischen Kugeln Auch für Flüssigkeit zwischen zwei benachbarten Kugeln gibt es eine energetisch günstigste Konfiguration. Diese besteht im Allgemeinen aus einer Brücke (Abb. 2.3(c)), die um die Verbindungsachse rotationssymmetrisch ist. Auch hier resultiert aus der Oberflächenspannung und dem im Inneren herrschenden Laplace-Druck meist eine attraktive Kraft. Für $\theta > 90^\circ$ oder große Flüssigkeitsvolumen gibt es noch einen anderen Lösungsweig, der nicht mehr rotationssymmetrisch um die Verbindungsachse der Kugeln ist und keine Kohäsionskraft ausübt.

Für komplexere Systeme führt der konstante Kontaktwinkel θ häufig dazu, dass die flüssige Phase an Stelle des globalen nur ein lokales Minimum annimmt. Dieses hängt dann von der Vorgeschichte des Systems ab. Hysteretisches Verhalten kann zum Beispiel an Kanten auftreten, wenn dort die Kontaktlinie trotz zunehmendem Volumen „hängen bleibt“, spricht man von *pinning*. Der Vorgang ist in Abb. 2.4 veranschaulicht: Da hier zwei Flächen aufeinander stoßen, kann die Kontaktlinie erst fortschreiten, sobald der Kontaktwinkel auch in Bezug auf die zweite Fläche erreicht ist.

2.3 Flüssigkeitscluster zwischen Kugeln

Interessant sowohl für technische Anwendungen als auch zum Verstehen der vielen Phänomene zu Grunde liegenden Mechanismen sind jedoch vor allem kompliziertere Geometrien. Zu diesen gehören als Bestandteil dieser Arbeit auch Schüttungen aus Kugeln, in denen sich komplexe Flüssigkeitscluster ausbilden können.

2.3.1 Die Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln

Grundlage aller Überlegungen bildet die einfache Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln, diese ist bereits durch wenige Parameter festgelegt. In Abb. 2.5 ist eine solche Brücke schematisch dargestellt. Sie ist bestimmt durch den Kontaktwinkel θ , als Randbedingungen sind dabei die Radien r_1 , r_2 und der Abstand s der beteiligten Kugeln, sowie das Volumen V bzw. der Laplace-Druck p der Flüssigkeit zu beachten. Mit diesen gegebenen Werten stellt sich nun im Gleichgewicht eine Brücke wie abgebildet ein, die halben Öffnungswinkel der Kontaktlinienkreise auf den Kugeln werden mit $\alpha_{1,2}$ bezeichnet.

Bei kleineren Volumina bzw. zu negativen Laplace-Drücken wird die Brücke immer kleiner, bis schließlich keine stabile Brückenkonfiguration mehr mög-

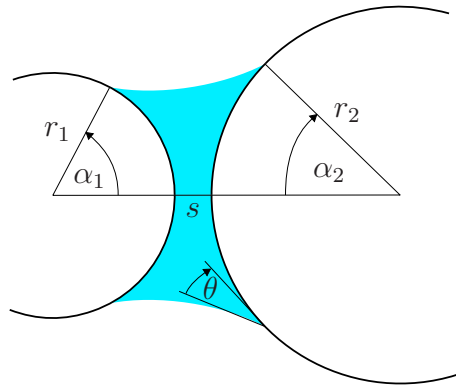


Abbildung 2.5: Bezeichnungen an einer einfachen Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln

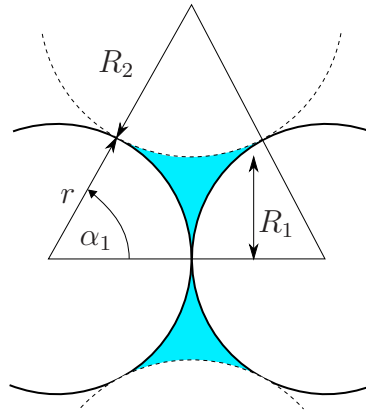


Abbildung 2.6: Näherung der Brücke durch das Innere eines Torus

lich ist. Die Brücke wird zu stark mittig eingeschnürt und kollabiert zu zwei separaten Tropfen auf den Kugeloberflächen.

Die Abhängigkeit der Freien Energie der Brücke von Flüssigkeitsvolumen und Kontaktfläche sorgt für eine Kraft zwischen den beiden Kugeln, die in den meisten Fällen attraktiv ist. Sie kann exakt angegeben werden [18] und setzt sich zusammen aus der in Achsenrichtung projizierten benetzten Fläche und der Kontaktlinie der Grenzflächen:

$$F = -p \cdot \pi (r \sin \alpha)^2 + \sigma \cdot 2\pi r \sin \alpha \cdot \sin(\alpha + \theta) \quad (2.4)$$

Bei kleinen Öffnungswinkeln und nahen Kugeln bietet sich die Approximation der Brücke durch eine toroidale Konstruktion an (Abb. 2.6). Dafür wird die Fläche zwischen Flüssigkeit und umgebendem Medium (üblicherweise ein Gas oder einfach Luft) durch einen Teil einer inneren Torusoberfläche angenähert [13]. Im Falle von $\theta = 0$ schmiegt sich dieser gedachte Torus genau an die beiden Kugeln an. Falls $r_1 = r_2$, so lassen sich Lage und Größe dieses Torus einfach berechnen. Dies begründet den großen Vorteil dieser Approximation, vor allem, weil sich so gleichzeitig auch der Laplace-Druck, das Volumen, etc. schnell be-

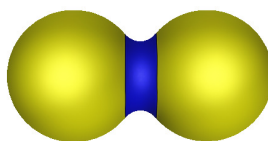


Abbildung 2.7: Gerendertes Bild einer simulierten Zweierbrücke.

Quelle: [19]

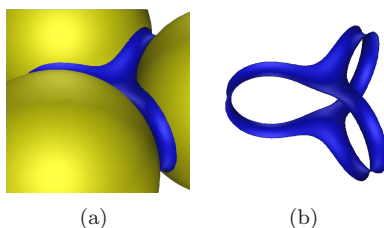


Abbildung 2.8: Ein geschlossener Trimer, in (a) mit angrenzenden Kugeln, in (b) nur die Flüssig-Gas-Grenzfläche

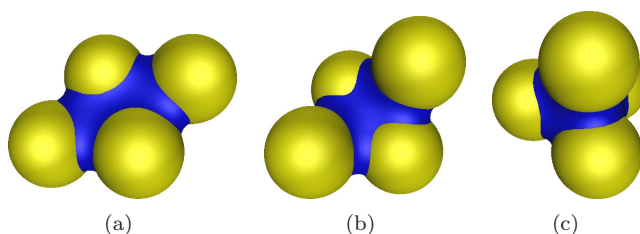
Quelle: [19]

stimmen lassen, ohne dass diese Größen auf andere Weise numerisch ermittelt werden müssten. Für ungleich große Kugeln und nicht-verschwindende Kontaktwinkel können die Torus-Parameter jedoch nicht mehr direkt bestimmt werden, so dass dieser Vorteil nicht mehr gegeben ist.

2.3.2 Cluster zwischen mehr als zwei Kugeln

Wesentlich komplexer sind die sich ergebenden Flüssigkeitsansammlungen bei mehr als zwei Kugeln. Zum einen lassen sie sich dort nur noch unter höherem Aufwand numerisch berechnen, zum anderen steigt auch die Anzahl der möglichen Konfigurationen der Kugeln stark an, so dass eine Einordnung in Klassen zunehmend schwierig wird. Untersucht werden solche Anordnungen unter anderem an der Abteilung Dynamik Komplexer Fluide des Max-Planck-Instituts für Dynamik und Selbstorganisation in Göttingen.

Drei benachbarte Kugeln zum Beispiel können bereits entweder drei einzelne Brücken, zwei verbundene Brücken (*Dimer*) oder einen Verbund aus drei

Abbildung 2.9: Drei verschiedene Möglichkeiten für Flüssigkeitscluster mit vier Kugeln, $V_a = V_b = V_c$

Quelle: [19]

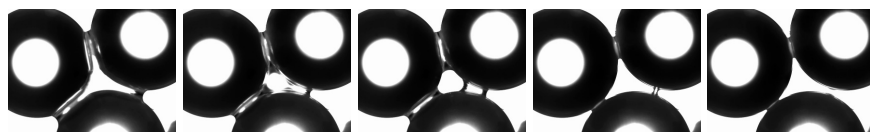
Brücken (*Trimer*) entstehen lassen. Bei vier Kugeln gibt es bereits auf Grund der möglichen räumlichen Lage der vierten Kugel zwei grundverschiedene Möglichkeiten, in denen sich der Brückencluster ausbilden kann: Entweder als Fortsetzung des Trimers in der Ebene oder — falls die vierte Kugel tetraederförmig auf den anderen drei aufliegt — raumfüllend im Innern dieses Tetraeders.

In den Abbildungen 2.8 und 2.9 sind diese Fälle als gerenderte Ergebnisse numerischer Minimierungen abgebildet. Zu beachten ist, dass die sich ergebende Konfiguration im Allgemeinen nicht die mit der global niedrigsten Energie ist, sondern hysteretisches Verhalten eine wichtige Rolle spielt. Am Beispiel von drei Kugeln ist dies im folgenden Infokasten näher ausgeführt.

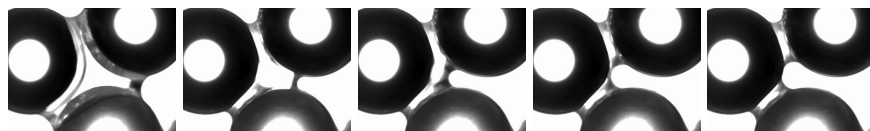
Zustandsdiagramm der Brücken zwischen drei Kugeln

Als Beispiel für ein gerade noch dem Experiment zugängliches Problem seien drei benetzte Kugeln gegeben. Eine sei mit zweien in direktem Kontakt, diese anderen beiden Nachbarn bilden mit der ersten einen Winkel von 2φ . Wie bereits oben erwähnt, können sich hierbei verschiedenste Flüssigkeitsbrücken einstellen.

Experimentell lassen sich Teile der möglichen Zustände nachvollziehen, indem drei Kugeln (hier polierte Rubinkugeln) auf dem Objektträger eines Mikroskops benetzt werden und die Flüssigkeit an den Kontaktstellen mit der Zeit verdunstet. Je nach Größe des halben Nachbar-Nachbar-Winkels φ zwischen den zwei Kugeln tritt hier eine der oben beschriebenen Möglichkeiten auf: Bildung von drei einzelnen Brücken oder Bildung eines Dimers, d.h. von zwei Brücken, die allerdings noch miteinander verbunden sind.



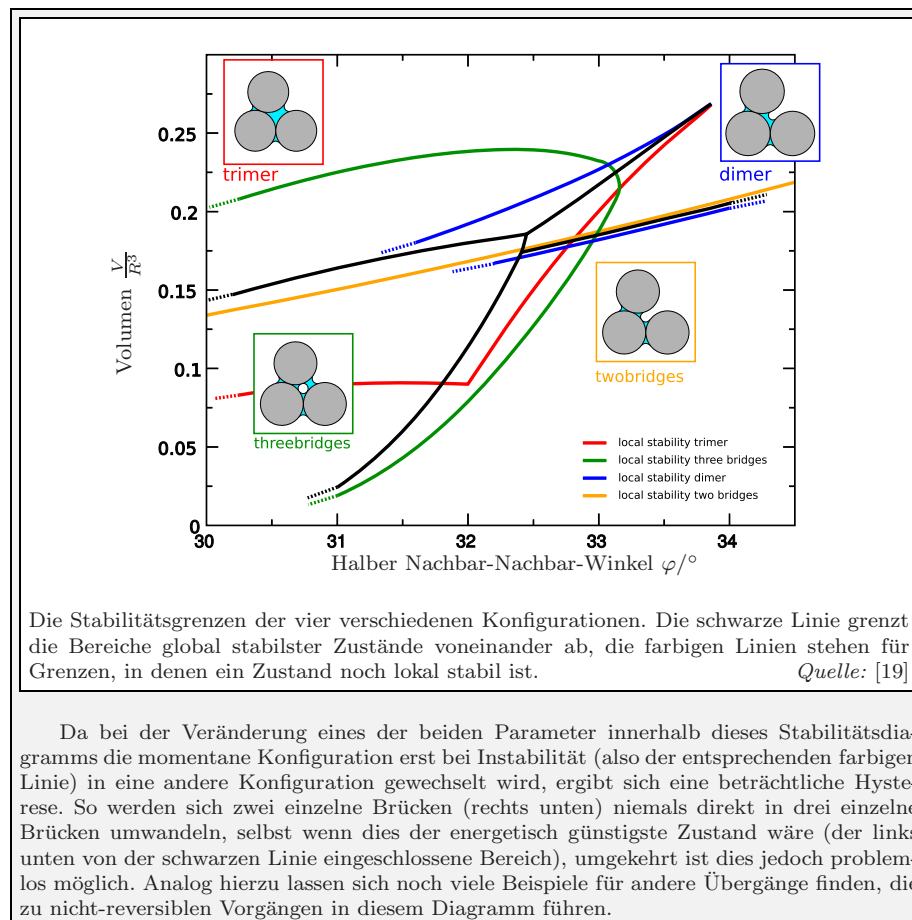
Auftrennung eines Trimers in drei einzelne Brücken, von denen eine schließlich abreißt.



Bildung eines Dimers aus einem Trimer. Im letzten Bild wird der Dimer in zwei einzelne Brücken getrennt.

Quelle: [20]

Im folgenden Diagramm sind die möglichen, das heißt zumindest lokal stabilen, Kombinationen in Abhängigkeit des Öffnungswinkels und des Flüssigkeitsvolumens angegeben.



Wird der Laplace-Druck zwar global konstant gehalten, aber als Parameter zeitlich variiert, treten noch weitere hysteretische Effekte auf. So kann zum Beispiel das Verschmelzen von unverbundenen Brücken dazu führen, dass sich nicht nur ein Dimer sondern ein Trimer und in Folge dessen andere, größere Strukturen ausbilden. Dieser kooperative Effekt hat zwar sicherlich nennenswerte Auswirkungen auf die gesamten betrachteten Systeme, ist allerdings numerisch nicht praktikabel zu simulieren.

Ein größerer zusammenhängender Cluster, wie er durch Röntgentomografie-daten gemessen werden kann, ist in Abb. 2.10 abgebildet. Deutlich sieht man die ringförmigen Strukturen der direkten Kontaktstellen zwischen zwei Kugeln, auf Grund der begrenzten Auflösung der Tomografie scheint es dort größere Löcher zu geben, da die Dicke der Brücken dort kleiner als 1 Pixel werden kann. An einigen Stellen, wie zum Beispiel links unten oder am rechten Rand, ist zu erkennen, wie der Flüssigkeitscluster einzelne Kugeln umgibt. Die Struktur dieses Clusters weist auch schon, wie gemäß der Perkolationstheorie in der Nähe der Perkolationschwelle zu erwarten, eine fraktale Grundstruktur auf, dies wird in Kapitel 3 genauer besprochen werden.

Generell ist bei der Betrachtung der sich bildenden Cluster im Experiment und viel mehr noch bei rechnergestützten Simulationen zwischen zwei verschiedenen Szenarien zu unterscheiden, global konstantem Volumen der Flüssig-

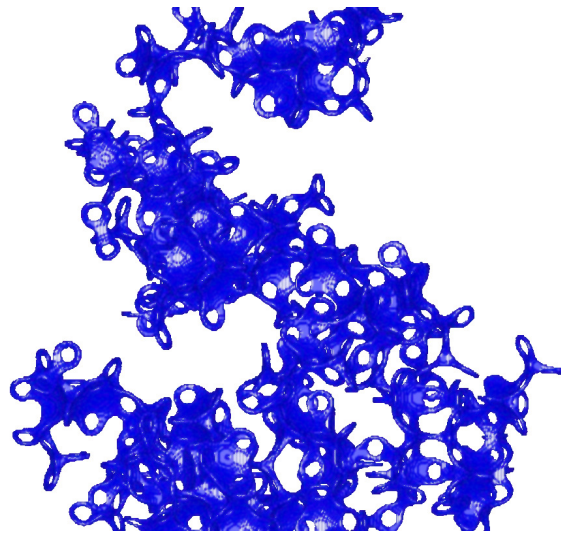


Abbildung 2.10: Ein großer Flüssigkeitscluster in einer Glaskugelschüttung. Sichtbar ist nur der Flüssigkeitsanteil, Luft und Glaskugeln sind ausgeblendet

Quelle: [20]

keit bzw. global konstantem Laplace-Druck in allen Clustern und Flüssigkeitsbrücken:

Ist das Volumen zunächst festgesetzt, so werden sich recht schnell größere Cluster bilden, wobei das Gesamtvolumen immer konstant bleibt. Zwischen benachbarten Brücken kann dadurch unter Umständen eine erhebliche Druckdifferenz herrschen. Experimentell können solche Systeme etwa durch Schütteln des Kugel-Gas-Flüssigkeitsgemischs entstehen; durch die chaotischen Vorgänge wird die Flüssigkeit wenigstens bis zu gewissen Längenskalen inhomogen verteilt sein.

Im Gegensatz dazu werden bei festgehaltenem Laplace-Druck alle Teilsysteme ihr Volumen anpassen, bis der vorgegebene Druck erreicht ist. Auch dabei können verschiedene Cluster miteinander verschmelzen, die Auswirkungen werden aber eher lokal bleiben, da der Druck ja schon vorher global gleich war. Experimentell ist dieses Modell eher schwierig zu realisieren, da eine Kommunikation der Cluster über die komplette Systemgröße ablaufen muss. Für die Flüssigkeits-Dampf-Systeme ist hierbei relevant, dass der Laplace-Druck im Innern von Flüssigkeitsbrücken auch zu einem veränderten Sättigungsdampfdruck in der Nähe der Oberfläche führt. Dadurch kann sich der Laplace-Druck auch in nicht verbundenen Bereichen über längere Zeiträume hinweg über die Gasphase ausgleichen. Dieser Weg des Flüssigkeitsausgleichs kann aber nur zu einer unvollständigen Druckanpassung führen, wenn die Flüssigkeit auch nicht in die Dampfphase übergehende Stoffe enthält, wie dies zum Beispiel bei Salzlösungen der Fall ist. Ein alternativer Weg, die Laplace-Drücke anzugleichen, besteht über die Oberfläche der Kugeln. Da die Oberflächen der meisten experimentell verwendeten Kugeln auf mikroskopischer Ebene rau sind, können sie von einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen sein (Abb. 2.11). Auch auf diesem Weg ist ein Flüssigkeitsaustausch zwischen verschiedenen Clustern möglich, bis sich die Laplace-Drücke aneinander angeglichen haben.

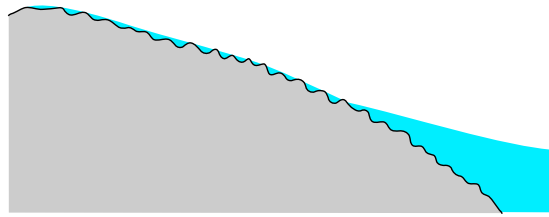


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Flüssigkeit auf einer rauhen Oberfläche, die Rauigkeiten sind stark überhöht

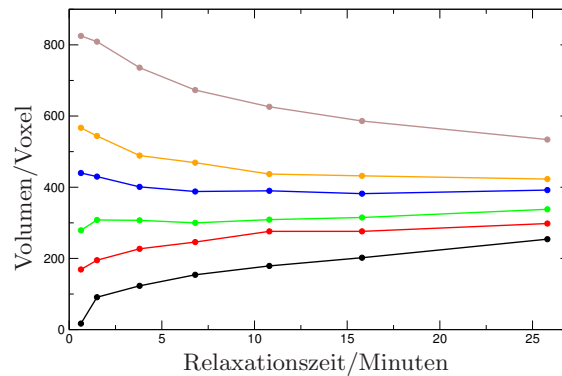


Abbildung 2.12: Zeitlicher Verlauf der Volumina verschiedener willkürlich ausgewählter Cluster

Quelle: [20]

Experimentell wurde die Angleichung der Laplace-Drücke durch Clustermessungen zu verschiedenen Zeitpunkten bestätigt, wie Abb. 2.12 zeigt. Dort ist aufgetragen, wie sich die Volumina verschiedener Cluster mit der Zeit aneinander annähern. Interessanterweise tritt dieser Effekt *nicht* auf, wenn statt Glaskugeln polierte Rubinkugeln verwendet werden [21]. Bei ihnen sind die Oberflächenrauigkeiten deutlich geringer, außerdem haben die verwendeten Flüssigkeiten einen im Vergleich zu Glas erhöhten Kontaktwinkel zu Rubin. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass Flüssigkeitstransport zwischen Clustern in Kugelschüttungen vorwiegend über die Oberfläche und nicht etwa über die Gasphase statt findet.

Kapitel 3

Perkolationstheorie

Bei der Betrachtung von Flüssigkeitsclustern in zufälligen Geometrien ist sowohl die Ausdehnung und das Volumen als auch die Form der einzelnen Cluster von großer Wichtigkeit. Diese makroskopischen Größen werden sowohl von extern vorgegebenen Größen wie Druck oder Volumen als auch von der lokalen Geometrie, also dem mikroskopischen Aufbau, bestimmt. Problemstellungen dieser Art finden sich in abstrahierter Form seit langem in der Untersuchung von zufälligen Graphen auf Gittern. Die Perkolationstheorie untersucht die Entstehung solcher Graphen und ihr Verhalten in vereinfachten Modellen [6, 11]. Die Grundfrage dahinter lautet immer, wann und wie aus kleinen, nicht über weite Strecken verbundenen, Clustern große zusammenhängende Gebiete werden, die in ihrer Größe nicht mehr klein gegenüber dem gesamten System sind. Existieren solche makroskopisch relevante Gebiete, spricht man von Perkolation.

Eine kurze Einführung in die analysierten Teilgebiete und die Terminologie der Perkolationstheorie wird in Abschnitt 3.1 gegeben. Anschließend wird ein analytisch lösbares Modell vorgestellt (Abschnitt 3.2). Das Bethegitter ist eines der wenigen Gitter, das exakte Lösungen vieler Teilprobleme der Perkolationstheorie erlaubt. Schließlich wird noch das Verhalten an kritischen Punkten betrachtet, da es dort Verhaltensweisen gibt, die allgemein gültig sind (Abschnitt 3.3).

3.1 Einführung

In der Perkolationstheorie werden im Allgemeinen statische Graphen betrachtet, bzw. Untergraphen, die aus Teilmengen der möglichen Knoten und Kanten bestehen. Ein solcher Untergraph entsteht dadurch, dass nur einige der vorhandenen Knoten bzw. Kanten *besetzt* sind, also als zu diesem Untergraph gehörend angenommen werden. *Perkolation*, also Durchsickerung, ist je nach Definition dann erreicht, wenn ein zusammenhängender Teil dieses Untergraphen entweder gegenüberliegende Ränder des ursprünglichen Graphen verbindet oder aber in der Ausdehnung nicht mehr vernachlässigbar klein ist.

Als Beispiel wird häufig ein reguläres Gitter mit einer äußeren Kantenlänge l betrachtet, in dem die Knoten (für die Knotenperkolation oder site percolation) bzw. die Kanten (für die Kantenperkolation oder bond percolation) unabhängig voneinander mit einer Wahrscheinlichkeit w besetzt sind. Abhängig von dieser

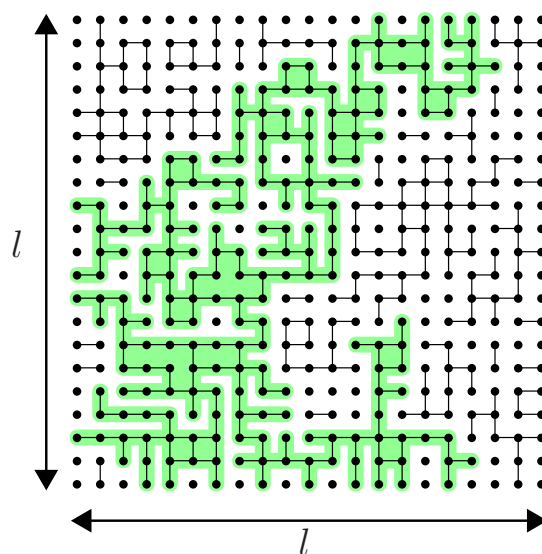


Abbildung 3.1: Teilweise besetztes Gitter (Bondperkolation) mit $w = 0.5$. Zwischen der Ober- und Unterseite findet Perkolation statt (grün hervorgehoben)

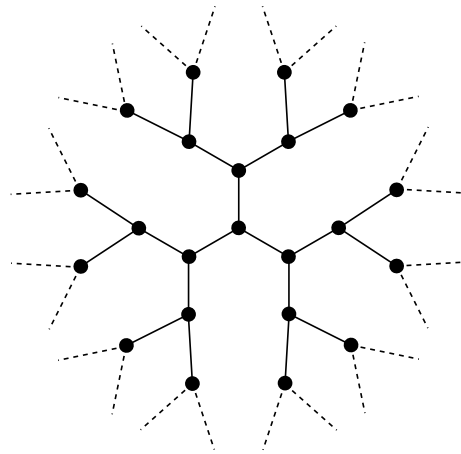
Besetzungswahrscheinlichkeit verändern sich nun die Größen der zusammenhängenden Teilgebiete. Zur Veranschaulichung der Bondperkolation dient Abb. 3.1. Der größte, bereits perkolierende Cluster ist farblich hervorgehoben, er verbindet die beiden gegenüberliegenden Ränder. Interessante Fragestellungen ergeben sich nun aus dem Verhalten der Cluster, wenn w bei großem l verändert wird. So zeigt sich zum Beispiel, dass die Cluster, sobald eine kritische Wahrscheinlichkeit erreicht wird, fraktale Strukturen annehmen und über beliebig große Distanzen verbunden sein können. Diesen Zustand nennt man dann *Perkolation*.

Zusammengefasst lauten die grundsätzlichen Fragen der Perkolationsstheorie — im Grenzfall $l \rightarrow \infty$:

Ab welcher Besetzungswahrscheinlichkeit w existieren zusammenhängende Gebiete (Cluster), deren Größe im Vergleich zum Gesamtsystem nicht verschwindend klein ist? Wie verhalten sich verschiedene statistische Größen an diesem kritischen Punkt und in seiner Nähe?

Bei unendlich großen System wird der größte Cluster jenseits der Perkolationschwelle auch als unendlicher Cluster bezeichnet. Interessante Kenngrößen sind insbesondere die Größe des größten Clusters, die mittlere Clustergröße, Größenverteilungen, die fraktale Dimensionen der Cluster und die Korrelationslänge (ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass zwei entfernte Knoten im selben Cluster sind) in der Nähe der Perkolationswahrscheinlichkeit.

Leider sind die Perkolationschwelle und das Verhalten der o.a. Größen meistens nicht exakt bestimmbar, es existieren nur numerische Näherungen. Problematisch ist zum Beispiel, dass bei den meisten Gittern nicht allgemein angegeben werden kann, welche Oberfläche S (d.h. wie viele Nachbarelemente) ein Cluster der Größe s hat, wenn dieser durch zufällige Besetzung von Knoten oder

Abbildung 3.2: Ausschnitt eines Bethegitters mit $z = 3$

Kanten entstanden ist. Nur in sehr einfachen Systemen, wie zum Beispiel einer eindimensionalen Kette, ist dieses Problem lösbar. Ein weiteres relevantes und exakt lösbares System wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3.2 Bethegitter

Das Bethegitter, auch Caley-Baum genannt, ist ein beliebtes Modellsystem zur Untersuchung von Perkolationsproblemen, da es im Gegensatz zu „normalen“ Gittern verschiedene Vereinfachungen erlaubt. Ein Bethegitter der Ordnung z (Abb. 3.2) ist ein kreisfreier Graph (Baum), wobei jeder Knoten im Innern z Nachbarn hat. Perkolations wird hier üblicherweise als die Verbindung des inneren Bereichs mit dem Rand (den Blättern) auf einem großen Gitter definiert. Im unendlichen Bethegitter sind alle Punkte im Innern äquivalent, es gibt kein ausgezeichnetes Zentrum mehr, das sich auf grafischen Darstellungen zur Veranschaulichung jedoch trotzdem noch anbietet.

Ein interessanter Aspekt ist das Wachstum eines Clusters im Bethegitter durch das Hinzufügen von Kanten bzw. Knoten an seine Oberfläche. Mit der Oberfläche oder dem Umfang S eines Clusters wird die Anzahl der benachbarten aber nicht dazugehörenden Knoten bzw. Kanten bezeichnet. Im Gegensatz zu anderen Gittern wächst im Bethegitter die Oberfläche S eines Clusters der Größe s mit weiteren hinzugefügten Knoten bzw. Kanten unabhängig von der Struktur des Clusters konstant an: $\frac{dS}{ds} = z - 1$. Eine weitere Eigenschaft, die aus der Kreisfreiheit resultiert, ist die Äquivalenz von Bond- und Siteperkolations auf dem Bethegitter. Da die geometrische Struktur des Clusters irrelevant ist, ist es auch egal, ob er durch neu besetzte Knoten oder Kanten erweitert wird. Im Folgenden wird deshalb der Einfachheit halber nur die Siteperkolations betrachtet.

Aus diesen Resultaten lässt sich auch gleich die Perkolationschwelle ausrechnen [11]. Ein großer Cluster bleibt dann von endlicher Größe, wenn er an seiner Oberfläche langfristig nicht mehr wachsen kann. Dies ist genau dann der Fall, wenn $w < \frac{1}{z-1}$. Andernfalls, mit $w > \frac{1}{z-1}$, kommt im Mittel für jeden

neuen Knoten an der Oberfläche mehr als ein weiterer hinzu: Hinreichend große Cluster werden auf einem unendlich großen Gitter mit sehr großer Wahrscheinlichkeit unendlich groß. Damit gilt für die Perkolationsschwelle w^* auf einem Bethegitter der Koordinationszahl z :

$$w^* = \frac{1}{z-1} \quad (3.1)$$

Dies bedeutet für die Knoten eine mittlere Koordinationszahl von $\frac{z}{z-1}$, das Verhältnis Kanten zu Knoten $\frac{E}{V}$ beträgt an der Perkolationsschwelle:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{2(z-1)} \quad (3.2)$$

Auf Grund der möglichen Kreise auf den meisten anderen Gittern sind solche einfache Ergebnisse dort leider nicht zu erzielen. Die Resultate auf dem Bethegitter gelten auf den üblichen, im \mathbb{R}^d eingebetteten, Gittern erst ab $d \gtrsim 6$, bei niedrigeren Dimensionen stellen sie nur eine untere Schranke für das Einsetzen der Perkolation dar.

3.3 Spezielles und universelles Verhalten

In der Perkolationstheorie gibt es einige Größen, die von der lokalen Struktur der Gitter beeinflusst werden, andererseits aber auch Verhalten, das universell gültig ist und nur von der Dimensionalität des Gitters abhängt.

3.3.1 Von der lokalen Struktur abhängige Größen

Die Perkolationsschwelle w^* ist eine für das jeweilige Gitter typische Größe und außerdem abhängig davon, ob es sich um Bond- oder Siteperkolation handelt. Bond- und Siteperkolation lassen sich unter bestimmten Bedingungen jedoch ineinander umwandeln, wenn gleichzeitig auch der Gittertyp transformiert wird.

Einige der wenigen Fälle, in denen die Perkolationsschwellen exakt bekannt sind, sind für Siteperkolation das Dreiecksgitter bzw. für Bondperkolation das quadratische Gitter mit jeweils $w^* = \frac{1}{2}$ und Siteperkolation auf dem zweidimensionalen Kagome-Gitter bzw. Bondperkolation auf dem hexagonalen Gitter mit $w^* = 1 - 2 \sin\left(\frac{\pi}{18}\right)$ [7, 11].

Exakte Werte der Perkolationsschwelle können wenn überhaupt meistens nur durch Renormierungsargumente gegeben werden, exakte Beweise sind deutlich schwieriger zu führen. Für das Quadratgitter zum Beispiel wurde bereits 1964 die Perkolationsschwelle mit $\frac{1}{2}$ angegeben [7], aber erst 1980 konnte dieser Wert rigoros bewiesen werden [22]. Für die Renormierung werden gleichartige endliche Gruppen von Knoten und Kanten geschickt zu einem einheitlichen neuen Element zusammengefasst, das wiederum mit Nachbarelementen in Verbindung stehen kann. Die Besetzungswahrscheinlichkeit w' in einem dieser renomierten, neuen Elemente ist die Wahrscheinlichkeit, dass Wege durch es hindurchführen. Sie kann exakt auf die Einzelwahrscheinlichkeiten w der Basis-Knoten/-Kanten zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass die Cluster an der Perkolationsschwelle skalenfreies Verhalten zeigen, sollte die Perkolationsschwelle näherungsweise bei $w = w'$ liegen.

Eine Auswahl von momentan gültigen, meist numerisch ermittelten, Perkolationsschwellen ist in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Gittertyp	Siteperkolation	Bondperkolation
hexagonales Gitter	0.697043(3) [9]	$1 - 2 \sin\left(\frac{\pi}{18}\right) \approx 0.653$ [7]
2D-Kagome-Gitter	$1 - 2 \sin\left(\frac{\pi}{18}\right)$ [7]	0.524405 [8, 10]
Quadratgitter	0.592746 [11]	$\frac{1}{2}$ [22]
Dreiecksgitter	$\frac{1}{2}$ [22]	$2 \sin\left(\frac{\pi}{18}\right) \approx 0.347$ [7]
Einfach kubisches Gitter	0.3116 [23]	0.24881 [24]
fcc-Gitter	0.19924 [25]	0.12016 [24]

Tabelle 3.1: Kritische Wahrscheinlichkeiten w^* an der Perkolationsschwellen für verschiedene Gittertypen

3.3.2 Universell gültige Größen

Neben der kritischen Wahrscheinlichkeit w^* , die entscheidend durch die lokale Struktur beeinflusst wird, sind auch noch andere Größen bei der Perkolation relevant und interessant. Da dort die Cluster skalenfreies Verhalten aufweisen, lassen sich an der Perkolationsschwelle Charakteristiken feststellen, die nicht mehr vom spezifischen Gittertyp abhängen, sondern nur noch von der einbettenden Dimension d .

So gilt zum Beispiel jenseits der Perkolationsschwelle für die Wahrscheinlichkeit P , dass ein beliebiger besetzter Punkt zum unendlichen Cluster gehört, näherungsweise das Potenzgesetz

$$P \propto (w - w^*)^\beta \quad (\text{immer für } |w - w^*| \ll 1), \quad (3.3)$$

wobei der Exponent β nur noch von d abhängt. Andererseits zeigt die mittlere Clustergröße S knapp unterhalb der Perkolationsschwelle kritisches Verhalten und divergiert dort mit

$$S \propto |w - w^*|^{-\gamma}. \quad (3.4)$$

Auch die Korrelationslänge ξ , also eine typische Entfernung, bis zu der zwei Punkte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit noch zum gleichen Cluster gehören, verhält sich wie

$$\xi \propto |w - w^*|^{-\nu}. \quad (3.5)$$

Die Skalenfreiheit am kritischen Punkt drückt sich auch dadurch aus, dass dort die Clustergrößenverteilung ebenfalls einem Potenzgesetz folgt. Für die Anzahl n_s an Clustern der Größe s gilt dort, sofern s hinreichend groß ist,

$$n_s \propto s^{-\tau}. \quad (3.6)$$

In dieser Notation gilt für die Exponenten $\beta, \gamma, \nu, \tau > 0$.

Neben diesen Exponenten kann für große Cluster natürlich auch die fraktale Dimension D bestimmt werden. Diese hat unterhalb der Perkolationswahrscheinlichkeit w^* einen festen Wert, direkt bei w^* einen höheren, und oberhalb ist sie gleich der einbettenden Dimension d .

Aus den Herleitungen der oben genannten Größen lassen sich die Exponenten auch miteinander in Relation setzen. Die folgenden Beziehungen gelten für Perkolation allgemein.

$$\tau - \frac{\beta}{\beta + \gamma} = 2 \quad \forall d \in \mathbb{N} \quad (3.7)$$

$$\frac{2\beta + \gamma}{\nu} = d \quad \forall d \leq 6 \quad (3.8)$$

Diese Skalenrelationen können zur Überprüfung des Perkulationsverhaltens bei Simulationen verwendet werden und geben dort Aufschluss über eventuell vorhandene Unstimmigkeiten der Daten oder über Probleme mit der Implementierung.

Kapitel 4

Kugelpackungen

Die einfachsten Modelle von Sand oder anderen Granulaten betrachten die einzelnen Partikel als Kugeln, die zufällig angeordnet sind. Dabei liegt es auf der Hand, dass diese Anordnungen — oder Packungen — entscheidend für die daraus im weiteren Verlauf berechneten Ergebnisse sind. Auch für diese Arbeit wurden Daten von Kugelpackungen benötigt, um darauf Flüssigkeitsbrücken und -cluster zu simulieren.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, Daten von Zufallspackungen zu erhalten. Neben dem Vermessen von realen Kugelschüttungen bietet sich unter Umständen auch an, rechnerisch synthetische Daten zu erzeugen.

In Abschnitt 4.1 wird der erste Ansatz detaillierter beschrieben. Ein Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Daten stammt aus Mikroröntgentomografien [26, 16]. Mit dieser Methode können auch größere Kugelmengen effizient vermessen und genaue Daten gewonnen werden. Damit lassen sich Aussagen über statistische und geometrische Eigenschaften der untersuchten Packungen treffen (Abschnitt 4.2).

Diese Eigenschaften betreffen vor allem die lokalen Konfigurationen der Kugeln in Packungen und können damit Hinweise geben, inwiefern auch Anordnungen in regulären Gittern (Abschnitt 4.3) Zufallspackungen ähneln. Schließlich existiert noch die Möglichkeit, zufällige Anordnungen numerisch zu generieren. Ein einfacher Ansatz dazu wird in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Dabei wurden geeignete reguläre Anordnungen zufällig modifiziert, so dass sie in wichtigen Parametern Ähnlichkeiten mit zufälligen Schüttungen aufweisen.

4.1 Daten aus echten Kugelschüttungen

Um geometrische Daten von real existierenden Kugelpackungen zu gewinnen, existieren mehrere Methoden. Seit den 1960er Jahren arbeiteten mehrere Forschergruppen verstärkt an der feinmechanischen und optischen Vermessung von zufälligen Kugelanordnungen [27]. Mit zu den bekanntesten gehört die Arbeit von John L. Finney, der 1968 die Positionen von knapp 8000 Stahlkugeln in einer zufälligen Packung exakt vermaß [28, 29]. Zur Vermessung von größeren Ensembles oder auch nur der mehrfachen Durchführung an verschiedenen präparierten Proben sind diese Methoden auf Grund ihres großen Aufwands jedoch nicht geeignet.

Für die Simulationen in dieser Arbeit wurde daher auf Daten zurückgegriffen, die von Mario Scheel durch Mikroröntgentomografie an der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF)¹ in Grenoble aufgenommen wurden (siehe zum Beispiel [16]).

Je nach Problemstellung ist es bei dieser Messmethode von Vorteil, dass auch zwischen den Kugeln existierende Flüssigkeiten dargestellt werden können (Abbildungen 2.10 und 6.8).

4.1.1 Röntgentomografie

Für Röntgentomografien werden von einer Probe aus verschiedenen Blickrichtungen bis zu 800 zweidimensionale Röntgenabsorptionsbilder gemacht und daraus dreidimensionale Informationen über die Probe ausgerechnet. Dabei werden aus den Einzelbildern Volumenelemente (Voxel) erzeugt, denen jeweils Absorptionswerte zugewiesen sind.

Je nach Einsatzzweck und Geräten wird entweder die Probe (zum Beispiel an der ESRF auf Grund der räumlich statischen Quelle) oder Röntgenquelle und Sensor (im klinischen Einsatz) um 180° gedreht, so dass ausreichend Informationen für die Berechnung der Raumdaten vorhanden sind. Dennoch sind Artefakte im Ergebnis (häufig kreisförmig und vor allem entlang der Rotationsachse) in der Praxis nicht vollständig zu vermeiden.

Am Synchrotron wurden die untersuchten Proben in einer Glasröhre von 1 cm Durchmesser in den Strahlengang gestellt und jeweils für die einzelnen Aufnahmen gedreht. Die Synchrotronquelle an der ESRF in Grenoble bietet sich für Aufnahmen mit hoher Auflösung besonders an. Gründe hierfür sind die geringe Divergenz und die hohe Leistung des Strahls, was kurze Aufnahmezeiten von nur 2 Sekunden für eine Tomografie erlaubt. Die Auflösung der so entstandenen Bilder liegt bei 14.4 µm pro Pixel.

4.1.2 Feuchte Kugelschüttungen

Bei den verwendeten Proben handelte sich um Schüttungen von Glaskugeln, deren Durchmesser je nach Probe in der Größenordnung von 200–400 µm bei einer Durchmesser-Polydispersität von 5% lag. Zusätzlich wurde den Proben Flüssigkeit (wegen des guten Absorptionskontrastes wurde eine wässrige Zinkjodid(ZnI₂)-Lösung verwendet) in veränderlichen Volumenanteilen zugesetzt.

Einige Messungen wurden anstatt der Glaskugeln mit exakt geschliffenen Rubinkugeln durchgeführt, um mögliche Einflüsse von Polydispersität aufzuklären. Die Abweichungen der Kugelradien waren hier kleiner als 0.5%. Außerdem wurden mehrere Messreihen durchgeführt, bei denen als Flüssigkeit einfach Wasser verwendet wurde, dessen Kontrast im Bereich der verwendeten Röntgenstrahlung sehr klein gegenüber dem von Glas ist.

Die Anzahl der vermessenen Kugeln lag, je nach Größe, zwischen 8000 und 20000, größere Proben konnten an der verfügbaren Beamline in Grenoble leider nicht untersucht werden. Die Messungen wurden von Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Dynamik und Selbstorganisation, Abteilung Dynamik Komplexer Fluide, angefertigt.

¹<http://www.esrf.eu/>

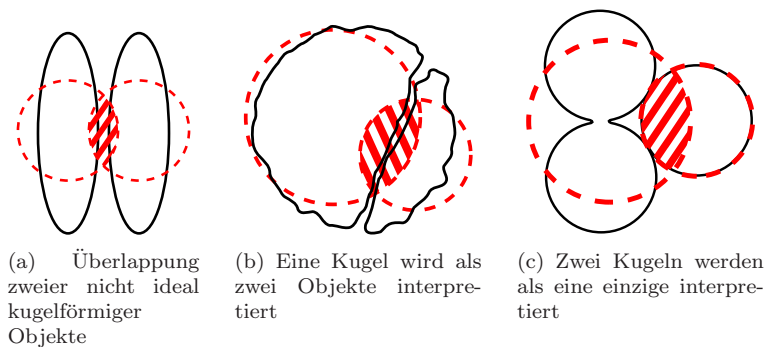


Abbildung 4.1: Verschiedene Ursachen in den Tomografieaufnahmen, die sich überlappenden Kugeln führen können. Die berechneten „Kugeln“ und die Schnittbereiche sind jeweils rot eingezeichnet.

Die nach Absorptionswerten kodierten Voxel-Daten konnten in drei Phasen, entsprechend Luft, Glas und Flüssigkeit, segmentiert werden. Unter der Annahme, dass alle segmentierten Objekte ideal kugelförmig seien, ließen sich so die Mittelpunkte der Glaskugeln mit hoher und ihre Durchmesser mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Darüber hinaus konnten auch andere Daten berechnet werden, zum Beispiel Clustergrößenverteilungen bei verschiedenen Flüssigkeitsanteilen oder Relationen zwischen Laplace-Druck und Volumina.

4.1.3 Grenzen der Röntgentomografie

Ogleich die mit der Röntgentomografie gewonnenen Daten genauer sind, als sie momentan mit anderen experimentellen Methoden gewonnen werden könnten, stößt man auch hier auf unumgängliche Einschränkungen.

So war die Genauigkeit der Kugelschüttungsdaten zum einen durch den Strahl-Durchmesser der Röntgenquelle beschränkt, ein größerer Durchmesser würde bei gleichbleibender Kugelanzahl größere Kugeln erlauben. Zum anderen spielte natürlich auch das begrenzte Auflösungsvermögen der verfügbaren Optik eine einschränkende Rolle. Dadurch war bei akzeptablen Fehlern bzgl. der geometrischen Daten die Ensemble-Größe leider nie groß genug, um statistische Fehler und Randeffekte im Ergebnis vernachlässigbar klein werden zu lassen.

Das größte Hindernis bei der Verwendung der Tomografiedaten für diese Arbeit bestand jedoch in der Segmentierung der Voxeldaten in Luft, Flüssigkeit und Glas. Diese Segmentierung ist nicht eindeutig, die relevanten Parameter müssen von Hand und nach Augenmaß eingegeben werden. Wenngleich die Fehler für Volumen und Kugelmittelpunkte hierbei klein bzw. sehr klein sind, führt dieses Vorgehen je nach Abschätzung zu relevanten Unterschieden bei den Kugelradien und damit natürlich auch bei den Abständen zweier Kugeln zueinander. Diese Fehler sind schwer abzuschätzen, da keine exakten Vorschriften für die Wahl der Segmentierungsparameter existieren.

Klarer gestaltete sich die Segmentierung bei trockenen Proben, da dort nur noch zwei Phasen zu unterscheiden waren. Auch die Proben mit Wasser an Stelle von Zinkjodid eigneten sich für diese Arbeit aus dem gleichen Grund deutlich besser.

Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Identifikation der Kugeln, da bei Tomografien allgemein Artefakte auftreten können, die bei der Segmentierung zu weiteren Fehlinterpretationen führen. Dies führt natürlich zu ungültigen Werten für Kugelmittelpunkt und Durchmesser der entstehenden virtuellen Kugel und damit auch zu unrealistischen Verhältnissen zu den Nachbarkugeln, und sogar zu großen Überlappungen. Abb. 4.1 verdeutlicht diese Problematik schematisch. Alle Datensätze enthalten mindestens eine solche scheinbare, wesentlich zu große, Kugel, die aus dem Glasrand entsteht und mehrere deutlich zu kleine Kugeln. Diese lassen sich jedoch, falls die Größen deutlich vom Mittelwert abweichen, leicht herausfiltern.

Die genauen Abstandsverteilungen zwischen benachbarten Kugeln und andere Merkmale der verwendeten Proben werden in Abschnitt 6.2 genauer besprochen. Dort wird auch auf die Auswirkungen der hier angesprochenen Probleme eingegangen. In diesem Kapitel werden im nächsten Abschnitt die allgemeinen Eigenschaften zufälliger Kugelschüttungen behandelt.

4.2 Eigenschaften zufälliger Kugelpackungen

Die Charakterisierung von Kugelpackungen gehört immer noch zu einem aktiven Forschungsgebiet mit viel offenen Fragen. Im Fall zufälliger Schüttungen existieren ab 3 Dimensionen keine nennenswerten Korrelationen mehr, die makroskopischen Eigenschaften werden allein durch lokale Anordnungen bestimmt. Die typischen Fragestellungen beschäftigen sich zum Beispiel mit der mechanischen Stabilität von Packungen sowie mit Überlegungen zur lokalen Geometrie der Kugeln und ihrer Nachbarn. Aufschlussreich sind hier zum Beispiel Untersuchungen an sehr großen Packungen, die ebenfalls mit Röntgentomografie abgebildet wurden [30, 31, 26, 32].

4.2.1 Stabilitätskriterien

Damit ein Netzwerk aus Kugeln (oder anderen Objekten) stabil ist, muss dort ein Gleichgewicht aus Kräften und Drehmomenten herrschen. Es kann gezeigt werden [33], dass daher in Packungen aus N reibungsfreien starren Kugeln in d Dimensionen genau Nd Kontaktpunkte (an denen Kräfte übertragen werden können) auftreten. Kugeln in solchen *isostatische* Packungen haben eine genau hinreichende Anzahl an Kontaktpunkten (6 pro Kugel in drei Dimensionen), was dazu führt, dass lokale Änderungen von Kräfteverhältnissen oder Anordnungen auch über weite Distanzen Auswirkungen haben können.

4.2.2 Statistische Eigenschaften

Durch das Vermessen von Kugelpackungen, aber auch durch numerische Simulationen, können typische Eigenschaften von Kugelpackungen beschrieben werden. Je nach Präparation der Probe bzw. Art der Simulation unterscheiden sich diese zum Teil erheblich.

Globale Betrachtung

Schon lange bevor Schüttungen von Granulaten auf mikroskopischer Ebene betrachtet werden konnten, galt eine der großen Fragen der Mathematik dem ma-

ximalen Raumanteil, den gepackte Kugeln einnehmen können. Kepler vermutete bereits im Jahr 1611, dass Packungen, die aus Ebenen aus hexagonal angeordneten Kugeln bestehen, in ihrer Dichte von keiner anderen Anordnung übertroffen werden können. Beispiele hierfür wären zum Beispiel die kubisch-flächenzentrierte oder hexagonal-dichteste Packung. Diese Vermutung wurde inzwischen vermutlich bewiesen [34], ihre Anwendung führt zu einer maximalen Packungsdichte von $\frac{\pi}{\sqrt{18}} \approx 74\%$, die von zufälligen Schüttungen jedoch nicht erreicht wird. Die untere Grenze für die Packungsdichte, bis zu der Kugelpackungen noch mechanisch stabil sind², wurde experimentell zu ungefähr 55% bestimmt [35]. Werte dazwischen können mit verschiedenen Präparationsmethoden erreicht werden, die obere Grenze für Packungen ohne teilweise auskristallisierte Phasen scheint bei 64% zu liegen.

Lokale Geometrien

Die Charakterisierung der lokalen Umgebung von Kugeln in Packungen kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Bereits angesprochen (Abschnitt 4.2.1) wurde die Anzahl der Kontaktpunkte, diese sollte in etwa bei 6 liegen. Experimentell (und auch in Simulationen) ist dieser Wert jedoch nicht genau zu bestimmen. Ein endlicher Abstandsschwellwert ist notwendig, um Kugeln als nächste Nachbarn identifizieren zu können. Die Menge an nächsten Nachbarn ist stark von diesem Schwellwert abhängig, liegt jedoch meist im Bereich von 5.8 bis 7 [26].

Daneben lohnt es sich auch, die Lage dieser nächsten Nachbarn zueinander zu berücksichtigen. Die Verteilung der von einer Kugel und zwei Nachbarn eingeschlossenen Winkel zeigen in der Regel einen deutlichen Peak bei 60° und einen wesentlich schwächeren leicht unterhalb von 120° . Dies allein ist bereits ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Kugeln sich größtenteils zu gleichseitigen Dreiecken und Tetraedern anordnen. [36, 26, 32] untersuchten außerdem die gemeinsamen Nachbarn von Kugelpaaren, insbesondere, wie diese sich um die von den jeweiligen Paaren gebildete Achse anordnen. Dabei zeigte sich eine deutliche Häufung von sehr regelmäßigen Tetraedern. Je nach Packungsdichte waren Kugelpaare mit bis zu 4-5 gemeinsamen Nachbarn in Kontakt.

4.3 Reguläre Gitter

Außer in zufälligen Schüttungen können Kugeln natürlich auch regelmäßig angeordnet werden. Reguläre Gitter sind vor allem in der Kristallografie interessant, wo Substanzen häufig mit strenger Ordnung und Symmetrien auftreten. Sie können aber auch als vereinfachtes Modell komplexerer physikalischer Strukturen dienen, die ansonsten nicht untersucht werden könnten.

4.3.1 Gittertypen

Untersucht wurden hier das einfach-kubische (*simple cubic, sc*), das kubisch-flächenzentrierte (*face-centered cubic, fcc*) und das Kagome-Gitter.

Im sc-Gitter sind die Kugeln in jeder der drei kartesischen Ebenen quadratisch angeordnet, so dass sie sich jeweils mit 6 Nachbarn berühren. Das fcc-Gitter stellt eine der möglichen dichtesten Kugelpackungen dar. Dabei sind die Kugeln

²Diese Grenze hängt natürlich von der Oberflächenbeschaffenheit ab.

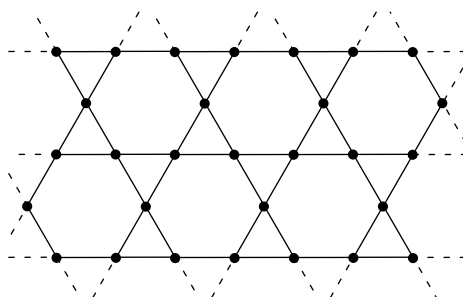


Abbildung 4.2: Ausschnitt eines zweidimensionalen Kagome-Gitters. Im Vergleich zum hexagonalen Gitter sind $\frac{1}{4}$ aller Knoten entfernt, jeder Knoten hat nur noch 4 (im Gegensatz zu 6 im hexagonalen Gitter) Nachbarn.

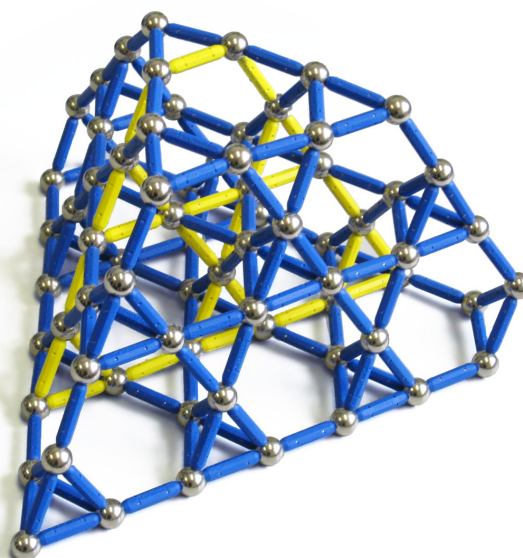


Abbildung 4.3: Modell eines dreidimensionalen Kagome-Gitters. Eine der enthaltenen zweidimensionalen Gitterebenen ist farblich hervorgehoben.

in parallelen hexagonalen Ebenen angeordnet, die so übereinander gelegt werden, dass die Kugeln jeweils auf den Löchern der darunter liegenden Ebene aufliegen. Da es dafür in jeder neuen Ebene zwei verschiedene Möglichkeiten gibt, sind prinzipiell unendlich viele Anordnungen denkbar. Das fcc-Gitter wiederholt sich dabei immer nach drei Ebenen, diese Anordnung wird auch mit *ABC* bezeichnet. (Im Gegensatz dazu sind die Ebenen der hexagonal dichtesten Kugelpackung *hcp* im *ABAB*-Schema angeordnet.) Dadurch hat es eine hohe Symmetrie, Ebenen aus hexagonal angeordneten Kugeln wiederholen sich periodisch in vier Raumrichtungen.

Das Kagome-Gitter wird durch eine Ausdünnung des fcc-Gitters konstruiert. Die Skizze eines zweidimensionalen Kagome-Gitters ist in Abb. 4.2 zu sehen. Das dreidimensionale Kagome-Gitter lässt sich dadurch konstruieren,

dass bei einem fcc-Gitter jede ungeradzahlige Ebene durch ein zweidimensionales Kagome-Gitter und jede geradzahlige durch ein „invertiertes“ ersetzt wird, bei dem nur jede vierte Kugel übrig bleibt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die zum fcc-Gitter ähnliche Symmetriestruktur \overline{ACBACB} (die mit einem Strich gekennzeichneten Ebenen entsprechen den invertierten Kagome-Gittern) ergibt. Daraus folgt, dass auch wieder in vier Schnittebenen zweidimensionale Kagome-Gitter vorhanden sind. Aus diesen Konstruktionsschritten sieht man schnell, dass Packungsdichte und Koordinationszahl gegenüber dem fcc-Gitter halbiert sind, die Packungsdichte beträgt nur noch $\approx 0.370\%$. In Abb. 4.3 ist ein Modell eines dreidimensionalen Kagome-Gitters dargestellt. Deutlich zu sehen sind dort sowohl die Gitterebenen als auch die jeweils an ihren Ecken verbundenen Tetraeder.

4.3.2 Vergleich mit zufälligen Schüttungen

Viele Probleme lassen sich für reguläre Gitter leichter lösen als für zufällige Kugelpackungen. Damit Lösungen, die auf diese Weise erhalten wurden, auch in der Realität der Zufallspackungen gelten, müssen ausreichende Ähnlichkeiten zwischen beiden Packungen bestehen.

Die Koordinationszahl von Kugeln in Zufallspackungen liegt in dem Bereich, der auch von regulären Gittern abgedeckt wird. Sowohl das einfach-kubische als auch das Kagome-Gitter haben eine Koordinationszahl von 6, während dichteste Kugelpackungen wie das fcc- oder hcp-Gitter eine Koordinationszahl von 12 haben. Die Koordinationszahl von ≈ 6.4 der zufälligen dichten Kugelpackungen liegt also innerhalb dieses Rahmens. Auch die Packungsdichte liegt zwischen denen der dichtesten Kugelpackung (0.74048) und des kubischen Gitters (0.5236).

Die Verteilungen von Abständen und Nachbarwinkeln unterscheiden sich jedoch in ihrer Ausprägung. Kontinuierlichen Verteilungen bei realen Kugelschüttungen stehen diskrete δ -Peaks bei den regulären Gitter gegenüber. Die Winkel, bei denen die Maxima auftreten, sind jedoch im Fall von fcc-Gittern sehr ähnlich. Auch die Anzahl der gemeinsamen Nachbarn beträgt dort 4 — ähnlich wie bei dichten zufälligen Kugelschüttungen. Damit besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von regulären Gittern Erkenntnisse über die Flüssigkeitsperkolation in echten Geometrien zu gewinnen.

4.4 Randomisierte reguläre Packungen

Die Simulation wurde auch mit synthetisch erzeugten „Kugelschüttungen“ durchgeführt, um einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu haben, sowie zur Überprüfung des Modells und der Implementierung. Außerdem waren so praktisch beliebig große Datensätze verfügbar, so dass der Einfluss von Randeffekten weiter minimiert werden konnte. Eine obere Schranke bei der Systemgröße war jedoch durch den zur Umsetzung der Simulation benötigten Arbeitsspeicher gegeben.

4.4.1 Verwendung regulärer Gitter in der Simulation

Der einfachste Fall numerisch erzeugter Kugelanordnungen sind reguläre Packungen, da sich diese mit minimalem Aufwand programmieren lassen. Das kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter bot sich zunächst an, da es als eine Realisierung der dichtesten Kugelpackung lokal Ähnlichkeiten mit zufälligen Kugelpackungen aufweist. Dies betrifft zum Beispiel das erste und damit das für die Perkolation relevante Maximum in der Nachbar-Nachbar-Winkelverteilung, das sowohl beim fcc-Gitter als auch bei zufälligen Schüttungen bei 60° auftritt. Allerdings wird das Maximum der kontinuierlichen Verteilung in realen Kugelschüttungen durch δ -Peaks ersetzt, wodurch die stochastische Entwicklung der Perkolation einem deterministischen unstetigen Übergang weicht.

Auch wenn reguläre Packungen zum Testen der Simulation sinnvoll sind, weil sich viele Ergebnisse genau vorhersagen lassen, ist ihre Aussagekraft über reale zufällige Kugelschüttungen begrenzt. Daher wurden zum Vergleich mit den experimentellen Daten vor allem computergenerierte *Zufallspackungen* untersucht.

4.4.2 Zufälliges Einfügen von Kugeln

Das einfachste Verfahren zur Erzeugung von zufälligen Kugelanordnungen besteht darin, in einem vorgegebenen Volumen an zufälligen Orten neue Kugeln mit festem Radius hinzuzufügen. Falls sich dadurch Überschneidungen mit benachbarten Kugeln ergeben würden, wird der Einfügeversuch an einem anderen zufälligen Ort wiederholt. In der englischsprachigen Literatur ist diese Methode als *random sequential addition* (RSA) oder *random parking* bekannt. Auch wenn es für diesen primitiven Algorithmus mit zunehmender Raumfüllung ineffizient wird, noch freie Plätze zu finden, lässt er sich doch auf Grund seiner Einfachheit auch für große Volumina anfänglich schnell durchführen. Auf diese Weise erzeugte Konfigurationen zeichnen sich durch äußerst geringe Packungsdichten (38.3%) und kleine Koordinationszahlen aus [37]. Um besser vergleichbare Datensätze zu generieren, mussten also andere Methoden verwendet werden.

4.4.3 Randomisieren der regulären Gitter

Ein weiterer Ansatz verwendet die oben beschriebenen regulären Packungen in einer modifizierten Form. Dazu wurden die Kugelzentren der Kugeln in einem fcc-Gitter randomisiert, indem sie in eine zufällige Richtung um eine zufällige normalverteilte Distanz verschoben wurden. Dadurch nähert sich die Winkelverteilung der von realen Kugelschüttungen weiter an. Allerdings treten dadurch, dass die zufälligen Verschiebungen der einzelnen Kugeln unabhängig voneinander durchgeführt werden, auch Überschneidungen von Kugeln auf, weshalb die Daten nicht ohne weiteres physikalischen Zuständen zugeordnet werden können. Eine genauere Beschreibung der statistischen Daten ist in Abschnitt 6.3.1 gegeben.

Mit einer kleinen Variation des Algorithmus lässt sich jedoch auch das Problem der Überschneidungen umgehen: Dabei wird auch der Abstand zwischen zwei benachbarten Kugeln festgelegt, indem er auf einen kleinen, festen Wert gesetzt wird. In Folge dessen können die betrachteten Konfigurationen in der Realität natürlich nicht existieren. Wie sich in der Auswertung der Simulation

zeigen wird, ist dieses Vorgehen dennoch gerechtfertigt, da die Koordinationszahlen und Winkelverteilungen, und damit die wichtigsten Parameter, grob denen realer Proben entsprechen.

4.5 Flüssigkeitsperkolation in Kugelpackungen

Nicht nur die möglichen Systemgrößen sind ein Vorteil bei den verwendeten randomisierten regulären Packungen. Es sind auch analytische Betrachtungen über die Topologie der möglichen Flüssigkeitsbrücken und -cluster möglich.

Da bei konstantem Abstand zwischen zwei Kugeln der halbe Öffnungswinkel α einer Flüssigkeitsbrücke bei wachsendem Laplace-Druck p streng monoton ansteigt, ist es ausreichend, die kleinsten Winkel zu betrachten, die zwischen einer Kugel und ihren nächsten Nachbarn gebildet werden. Dort verschmelzen Flüssigkeitsbrücken bei einem bestimmten Laplace-Druck zu größeren Clustern. Unter Berücksichtigung dieser kleinsten Nachbar-Nachbar-Winkel sind genaue Analysen der Perkolation für die idealen Gitter möglich. Diese lassen sich jedoch im Wesentlichen auf randomisierte Gitter übertragen. Während Flüssigkeitsperkolation in regulären Gittern (auch bei endlicher Systemgröße) überall gleichzeitig und dadurch mit einem un stetigen Übergang eintritt, wird auf zufälligen Anordnungen bei endlichen Systemgrößen der Übergang von zufällig verteilten Größen (z.B. Winkelverteilungen) mitbestimmt und damit kontinuierlicher.

Für weiter gehende Analysen der Perkolation wird das im nächsten Kapitel vorgestellte Flüssigkeitsbrücken-Modell berücksichtigt. Die Anwendung dieses Modells auf die bereits besprochenen regulären Kugelanordnungen folgt dann in Abschnitt 6.1.

Kapitel 5

Modellierung und Umsetzung

Dieses Kapitel erläutert die Simulation der Flüssigkeitsperkolations mit ihren spezifischen Eigenheiten, Grenzen und Problemen. Dabei wird die Modellierung des physikalischen Problems in eine einfach berechenbare Form vorgestellt. Dieses Modell ist geeignet, um die in der Realität stattfindende Flüssigkeitsverteilung gut abzubilden. Außerdem wird die Implementierung am Computer besprochen und näher auf die Beschaffung der für die Simulation verwendeten Rohdaten eingegangen.

Zur Simulation der Perkolations wurde ein einfaches, lokales Modell entworfen, das zu einer gegebenen Konfiguration von Kugeln Flüssigkeitsbrücken und Flüssigkeitscluster bestimmt (Abschnitt 5.1). Zunächst wird zu jedem Kugel-paar, so sie energetisch stabil ist, eine Brücke berechnet, diese Brücken werden in einem zweiten Schritt auf Überschneidungen geprüft. Diese sich überschneidende Brücken stellen eine Verbindung dar, die die Cluster beider Brücken zu einem größeren Cluster vereinigt. Dadurch, dass dieses Modell immer nur lokale Eigenschaften berücksichtigt, skaliert es sehr gut mit großen Datensätzen. Die so beschriebenen Cluster konnten auf diese Weise auf ihre Perkolations-eigenschaften überprüft werden.

Um zu große Rechenzeiten zu vermeiden, wurden die lokalen geometrischen Eigenschaften der Brücken, die sich aus den jeweiligen Vorgaben ergeben, im Voraus berechnet und zur Verwendung in der eigentlichen Simulation in Tabellen abgespeichert (Abschnitt 5.2). Der dabei einmalig anfallende Aufwand war durch die im Nachhinein entstehenden Vereinfachungen und Laufzeitvorteile gerechtfertigt.

Die Simulation selbst wurde in C++ implementiert und auf einem Rechner-cluster durchgeführt. In Abschnitt 5.3 wird die Programmstruktur vorgestellt und die relevanten Teile des Algorithmus erläutert.

Als Grundlage der Simulation wurden sowohl experimentell gewonnene als auch synthetische Kugelpackungen verwendet. Abschnitt 5.4 beschreibt die verwendeten Daten genauer.

5.1 Ein minimales Brückenmodell

Zur Bestimmung des Perkulationsverhaltens ist ein Modell der Flüssigkeitscluster innerhalb der Kugelschüttung nötig, das die Realität möglichst gut abbildet. Für eine effiziente Simulation sollte es dennoch praktikabel in der numerischen Berechnung bleiben. Ein solches Modell wird hier vorgestellt.

Da die Berechnung der exakten Flüssigkeitsanordnung auf großen Konfigurationen von mehreren Tausend Kugeln nicht in akzeptabler Zeit möglich ist, wird ein vereinfachtes zweistufiges Modell entwickelt und angewandt.

Dazu betrachten wir eine Anordnung aus idealen Kugeln mit Radien r_i und Mittelpunkten \underline{x}_i . Im ganzen System herrsche ein konstanter Laplace-Druck, dies entspräche in der Realität einem Flüssigkeitsaustausch über Flüssigkeitsfilme auf der rauen Oberfläche der Kugeln oder über die Gasphase. Zu jedem Paar von Kugeln A, B wird nun an Hand von Kugelradien, Abstand und Laplace-Druck überprüft, ob eine Flüssigkeitsbrücke (AB) existiert und welche Eigenschaften diese hätte. Zur Entscheidung über die Existenz dieser möglichen Brücke wurde vor allem ihre Freie Energie ausgewertet. Ein Kriterium war dabei, ob diese Energie negativ war, alternativ ließen sich auch andere Kriterien anwenden, zum Beispiel ob die Brücke beim gegenwärtigen Laplace-Druck noch wenigstens lokal stabil gegenüber kleinen Änderungen wäre.

Aus Kugelradien, Abstand und Druck lassen sich nun verschiedene Eigenschaften der Brücke herleiten, neben Volumen und attraktiver Kraft auch der halbe Öffnungswinkel α , wie bereits in Abb. 2.5 dargestellt. Um die Bildung von Flüssigkeitsclustern zwischen mehr als zwei Kugeln zu modellieren, betrachten wir jeweils benachbarte Brücken (die genau eine gemeinsame Kugel haben) (AB_1), (AB_2) und nehmen an, dass sie im gleichen Cluster sind, wenn sie sich überlappen, d.h. wenn $\alpha_1 + \alpha_2 \geq \angle(B_1AB_2)$.

Die hierdurch gebildeten Cluster können als verbundene Teilgraphen der gesamten Flüssigkeitsanordnung gesehen werden, wobei Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei Kugeln Knoten und Überschneidungen Kanten entsprechen. Man kann dabei die Existenz der Brücken als unveränderlich annehmen, dies ist über kleine Wertebereiche des Laplace-Drucks legitim, da Brücken, die instabil werden und abreißen könnten, keine Öffnungswinkel haben, die groß genug zur Clusterbildung sind. Da mit dieser Annahme nur die Anzahl der Überschneidungen variiert, sieht man schnell ein, dass dieses Modell in gewisser Weise eine klassische *Bond-Perkolation* darstellt. Die Koordinationszahl der Knoten (Brücken) ist dabei durch die Verteilung der Winkel zu den benachbarten Brücken gegeben. Sobald der Cluster aus Flüssigkeitsbrücken im System perkoliert, bestehen makroskopische Verbindungen, in denen einfach Flüssigkeitsvolumen ausgetauscht werden kann.

Obwohl dieses minimale Brückenmodell nur die lokale Geometrie einbezieht, sollte es über das Perkulationsverhalten von Flüssigkeiten in Kugelschüttungen Aufschluss geben können. Interessante Parameter wären dabei statistische Eigenschaften wie Packungsdichte, Anzahl der nächsten Nachbarn pro Kugel oder Winkel- und Abstandsverteilung zwischen diesen Nachbarn. Zu erwarten ist im optimalen Fall eine Abschätzung des kritischen Laplace-Drucks und Flüssigkeitsvolumens für die Perkolation in physikalischen Ensembles.

5.2 Gewinnung der Brückendaten

Zur Durchführung der Simulation wurde ein Verfahren benötigt, um die relevanten geometrischen Daten der Flüssigkeitsbrücken, wie Öffnungswinkel oder Volumen, bei gegebenem Laplace-Druck, Abstand und Kugelradien zu erhalten. Dazu wurden mehrere Ansätze verwendet. In allen Fällen war das Problem auf Grund der Rotationssymmetrie einfacher Brücken zwischen zwei Kugeln auf zwei Dimensionen beschränkt.

5.2.1 Toroidale Näherung

In relativ guter Näherung können Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln durch einen Teil einer Torusoberfläche beschrieben werden, siehe hierzu auch Abb. 2.6 und Abschnitt 2.3.1. Der Vorteil dieser Näherung liegt darin, dass durch die zwei konstanten Krümmungsradien R_1 und $-R_2$ der Laplace-Druck und damit auch die Kohäsionskraft und Bindungsenergie exakt bestimmt sind. Die relevanten Formeln hierfür lassen sich für den einfachen Fall einer vollständig benetzenden Flüssigkeit, d.h. $\theta = 0^\circ$, bei gleich großen Kugeln in direktem Kontakt leicht geometrisch bestimmen.

Leider lässt sich für allgemeinere Fälle mit endlichem Abstand und ungleichen Kugelradien keine direkt lösbare Form mehr angeben. Da so numerische Näherungslösungen unvermeidbar waren, boten sich mehrere alternative Lösungswege an.

5.2.2 Direkte numerische Energieminimierung

Die zunächst einfachste numerische Lösung des Brückenproblems war, die Oberfläche der Kapillarbrücke durch eine hinreichend große Anzahl an Stützpunkten zu nähern. Wie in Abb. 5.1 zu sehen ist, kann eine solche Brücke durch zwei Öffnungswinkel α_1, α_2 und n äquidistant verteilte Stützpunkte beliebig genau approximiert werden. Volumen, Oberflächen und freie Energie lassen sich schnell als Summe über durch die $n + 2$ Koordinaten definierte Kegelstümpfe berechnen. Da sich die Energie

$$E = E(\alpha_1, \alpha_2, h_1, \dots, h_n) \quad (5.1)$$

und auch ihre Ableitungen in allen Koordinaten durch einen relativ einfachen Ausdruck darstellen lassen, bot sich ein Gradientenabstieg zur numerischen Minimierung an.

Durch die nichtstetige Nebenbedingung, dass alle Stützpunkte außerhalb der beiden Kugeln liegen müssen, konvergierte dieses Verfahren allerdings oft nicht: Direkt an der Oberfläche der Kugeln anliegende Stützpunkte führen zu einem effektiven Stillstand der Minimierung, da in diesem Fall $\frac{\partial E}{\partial \alpha}$ sehr klein gegenüber dem Gradienten in Richtung der Stützpunkte ($\frac{\partial E}{\partial h_i}$) wird (Abb. 5.2).

Als Ausweg wurde versucht, für die Stützpunkte relative anstatt absoluten Koordinaten einzuführen, wie in Abb. 5.3 schematisch dargestellt. Diese $\tilde{h}_1 \dots \tilde{h}_n, \tilde{h}_i \approx 1$ stellen die relative Abweichung von der direkten Verbindungslinie der Kontaktpunkte an den Oberflächen dar. Dadurch, dass so durch die Stützpunkte praktisch nur noch die Form der Oberfläche repräsentiert wurde, ihre Größe und das Volumen der Kapillarbrücke hingegen maßgeblich durch die Winkel bestimmt wurden, sollten die negativen Effekte der Randbedingungen

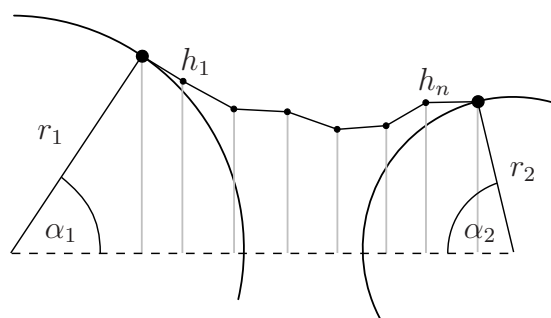


Abbildung 5.1: Näherung der Brücke durch $n + 1$ Kegelstümpfe

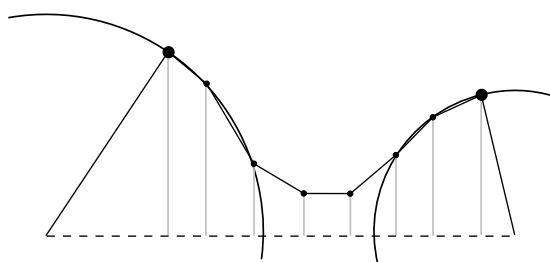


Abbildung 5.2: Nicht konvergierender Zustand der Kegelstümpfnäherung: Viele Stützpunkte liegen wie ein extrem dünner Flüssigkeitsfilm auf den Kugeloberflächen

verringert werden. Doch auch dieser Ansatz zeigte immer wieder schlechtes Konvergenzverhalten, so dass eine andere Methode zur Minimierung gesucht werden musste.

5.2.3 Energieminimierung mit Surface Evolver

Eine Alternative zur manuellen Minimierung mit einer festen Anzahl an Koordinaten stellte die auf solche Probleme spezialisierte Software „Surface Evol-

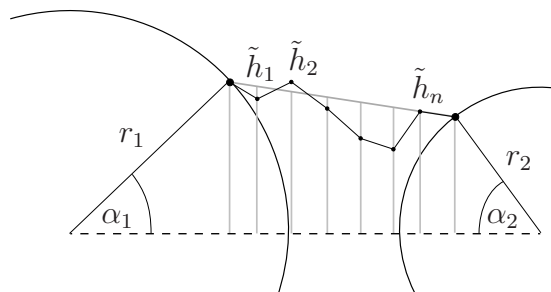


Abbildung 5.3: Näherung der Brücke durch $n + 1$ Kegelstümpfe, Koordinaten relativ zur direkten Verbindungslinie

ver⁴¹ dar, mit der Minimalflächen numerisch ermittelt werden können [38, 39]. Dabei können die Formeln für Energien und begrenzende Geometrien frei eingegeben werden, die sich ergebende Minimalfläche wird automatisch berechnet. Im Allgemeinen wurde das gewünschte Flüssigkeitsvolumen vorgegeben, Form, Laplace-Druck und Energie der Flüssigkeitsbrücke wurden unter dieser Bedingung ausgerechnet.

Als Nachteil ist die relativ langsame Geschwindigkeit anzusehen und dass auch hier Konvergenzprobleme auftraten. Vor allem bei verschwindendem Kontaktwinkel θ kam es immer wieder vor, dass viele Stützpunkte sehr eng an der Kugeloberfläche anlagen. Physikalisch interpretiert entspräche dies einem sehr dünnen Flüssigkeitsfilm auf den Glaskugeln. Dieser „Film“ nimmt kein Volumen in Anspruch und bei $\theta = 0^\circ$ verschwindet auch der Unterschied in der Grenzflächenenergie zwischen fest-flüssig und fest-gasförmig. Dadurch liefert er keinen Beitrag zur Energiebilanz und kann deshalb durch Energie-Minimierung auch nicht erfasst werden. Erst bei nicht-verschwindenden Winkeln θ tritt dieses Problem nicht mehr auf.

Um numerische Instabilitäten zu vermeiden, sind in jedem Fall gute Startwerte und ein langsames „Heranfahren“ an die gewünschten Parameter unerlässlich, gerade wenn es um die Grenzbereiche der noch stabilen Parameter geht. Dies führt für einzelne Werte zu recht langen Rechenzeiten von unter einer Sekunde bis zur Größenordnung von einer Minute. Selbst mit großer Sorgfalt bei der Wahl des Iterationsverfahrens und der Startwerte kann es bei einem sehr kleinen Teil der Berechnungsdurchführungen dennoch zu Instabilitäten und damit zu fehlerhaften Ergebnissen kommen. Damit ist eine Überprüfung der erhaltenen Resultate und unter Umständen eine Neuberechnung mit anderen Startwerten notwendig.

Durch diese Rechenzeiten war eine kontinuierliche Berechnung der Brückenwerte während der eigentlichen Simulation mit über zehntausend Brücken zeitlich nicht durchführbar. Auch eine Kontrolle der Daten und Entscheidung über Neuberechnung im Falle von Problemen war automatisiert nicht möglich. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Wertetabellen angelegt: Die Abstände zwischen den zwei Kugeln und die Radienverhältnisse wurden über den benötigten Bereich in 31×101 Wertepaare eingeteilt, für die jeweils das Volumen von einem recht großen Wert langsam bis zum Abreißen der Kapillarbrücke abgesenkt wurde. Die sich dabei ergebenden ≈ 130 MB Daten mit Laplace-Druck p , Öffnungswinkeln $\alpha_{1,2}$, Volumen V und Energie E wurden zur weiteren Verwendung abgespeichert.

5.3 Implementierung der Simulation

Die Implementierung des minimalen Brückenmodells wurde in C++ durchgeführt. C++ bietet hohe Laufzeitgeschwindigkeiten bei gleichzeitiger Objektorientierung. Zudem sind Pakete zum Beispiel zur Graphanalyse frei verfügbar und einfach auf alle relevanten Systeme portierbar.

⁴¹<http://www.susqu.edu/brakke/evolver/>

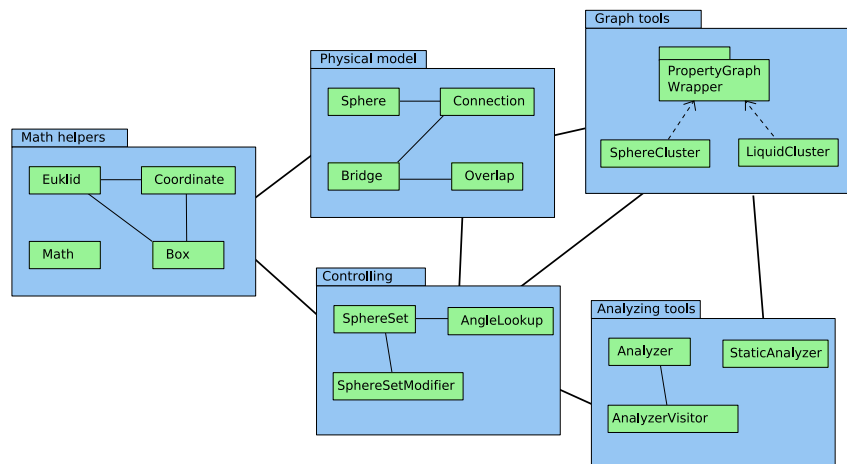


Abbildung 5.4: Übersicht über die Programmstruktur, die abgebildeten Klassen sind nach Funktionalitäten gruppiert

5.3.1 Programmstrukturierung

Um eine möglichst große Flexibilität und damit eine Erweiterbarkeit der Simulation zu erreichen, wurde das Programm mehrere Module aufgeteilt, da so die verschiedenen Aspekte hinreichend voneinander trennbar waren. Eine schematische Übersicht ist in Abb. 5.4 gegeben.

Die dort abgebildete Aufteilung in Klassen zur Repräsentation der physikalischen Entitäten, zur Organisation, Durchführung von Operationen, sowie zur abstrakten Analyse von erzeugten Graphen erlaubte relativ einfach nachträgliche Änderungen und Erweiterungen des Programms.

Grundlage bildete die Modellierung der Kugeln in der Klasse `Sphere`, die über jeweils ein Objekt der Klasse `Connection` mit ihren nächsten Nachbarn verbunden waren. In jedem Simulationsschritt wurde überprüft, ob an einem solchen Berührungspunkt eine Brücke existiert, daraufhin wurde dort ein `Bridge`-Objekt erzeugt, andernfall entfernt. In einem zweiten Schritt wurden alle Brückenobjekte auf Überschneidungen mit Nachbarn überprüft und gegebenenfalls ein Objekt des Typs `Overlap` angelegt.

Der Zugriff auf diese Elemente erfolgte zentral über das `SphereSet`-Objekt, in dem alle Objekte verwaltet wurden. `AngleLookup` hat Zugriff auf die im Vorfeld angelegten Datentabellen und stellt bei Bedarf Daten für die Brücken zur Verfügung.

Für die Graphanalyse wurde von der eigenen Template-Klasse `PropertyGraphWrapper` die `Boost Graph Library`² verwendet. Diese wiederum wurde durch die Klassen `SphereCluster` und `LiquidCluster` modelliert, wobei im ersteren Fall `Sphere`-Objekte mit *Knoten* und `Connections` mit *Kanten* identifiziert werden konnten, im zweiten jedoch `Bridge`-Objekte bzw. `Overlaps`. Diese Relationen der Klassen untereinander sind in Abb. 5.5 dargestellt. Die `Boost Graph Library` (BGL) erlaubt das effiziente Berechnen von verschiedenen Eigenschaften auf abstrakten Graphen, durch die Verknüpfung der Knoten und Kanten mit konkreten Eigenschaften wie Brücken und Überschneidungen lässt

²<http://www.boost.org/doc/libs/release/libs/graph>, siehe auch [40]

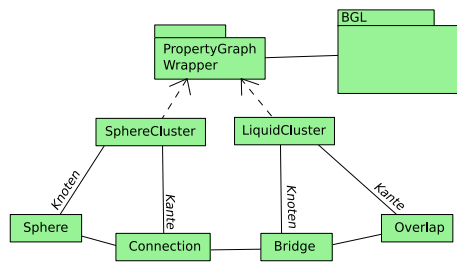


Abbildung 5.5: Modellierung der Kugel- und Flüssigkeitsgraphen durch `Sphere`, `Connection`, `Bridge` und `Overlap` mit Hilfe der BGL

sich auch das untersuchte Perkolationsproblem abbilden.

Die eigentlichen Analysen der Flüssigkeitscluster wurden mit Hilfe der Klasse `Analyzer` durchgeführt. Diese Klasse benutzt von der BGL und von `PropertyGraphWrapper` bereitgestellte Methoden, um Eigenschaften wie Clustergrößen, Summe aller Kräfte oder Volumina zu bestimmen. Die Ausgabe ist in verschiedenen, dem jeweiligen Kontext angepassten, Formaten möglich, so dass die Daten auch durch andere Programme weiterverwendet werden können.

Ein detaillierteres Aktivitätsdiagramm zur Veranschaulichung der Programmabläufe ist in Abb. 5.6 gegeben, das Format dafür wurde eng an UML 2.1.2 [41] angelehnt. In den folgenden Unterabschnitten wird näher auf die einzelnen Schritte eingegangen.

5.3.2 Verwendete Daten

Um die Simulation durchzuführen, waren vor allem Daten über die Geometrie der Kugeln in den zu untersuchenden Kugelschüttungen notwendig. Durch das Programm wurden sie aus einer passend formatierten Textdatei eingelesen. (Schritt `KUGELDATEN EINLESEN` in Abb. 5.6) Aus den darin gelieferten Koordinaten und Kugeldurchmessern wurde dann das gesamte Ensemble rekonstruiert, dabei wurden die Kugeln als idealisiert angenommen. Soweit sich auf Grund von nicht konsistenten Eingangsdaten Überlappungen von Kugeln, d.h. negative Abstände, ergaben, wurden diese auf 0 gesetzt. (`GRAPH INITIALISIEREN` im Aktivitätsdiagramm)

Wie bereits in Abschnitt 5.2.3 angesprochen, ist die Berechnung der Brückendaten zu zeitaufwändig und fehleranfällig, um innerhalb der eigentlichen Simulation stattfinden zu können. Deshalb wurden die für die Simulation relevanten Werte im Voraus auf einem Rechnercluster berechnet und abgespeichert. Das Einlesen dieser Daten wird in Abb. 5.6 als `BRÜCKENKONFIGURATIONEN TABELLIEREN` dargestellt, die Daten werden dort unter `INTERPOLIERTE DATEN` abgelegt. Aus diesen Tabellen wurden die Daten im weiteren Verlauf der Simulation eingelesen und dann, entsprechend den benötigten Werten, interpoliert. Obwohl durch die Interpolation unweigerlich Fehler auftreten, können diese als vernachlässigbar klein angesehen werden, da sie um Größenordnungen unter denen der Eingangsdaten liegen.

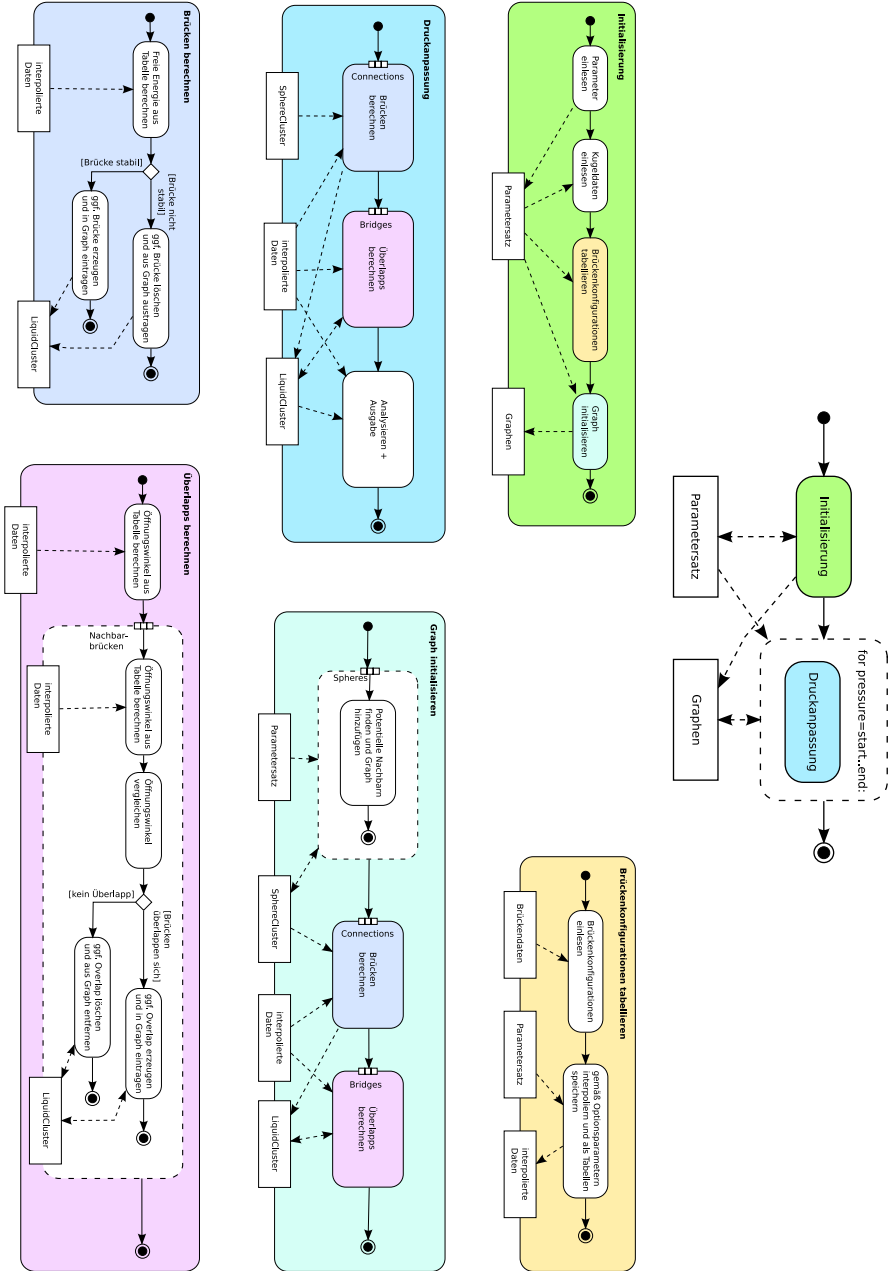


Abbildung 5.6: Aktivitätsdiagramm der Simulation

5.3.3 Ablauf der Simulation

Die anfangs erzeugte Kugelgeometrie blieb im weiteren Verlauf statisch. Aus einem vorgegebenen Laplace-Druck wurden zunächst die global energetisch stabilen Brücken bestimmt. Deren Öffnungswinkel führten im Zusammenhang mit den aus der Kugelgeometrie bestimmten Nachbar-Nachbar-Winkeln zur Erzeugung von Überschneidungen. (Großschritt INITIALISIERUNG in Abb. 5.6)

Je nach Wahl des Anwenders wurde daraufhin in jedem einzelnen Simulationsschritt (DRUCKANPASSUNG) entweder ein bestimmter Anteil der Brücken entfernt³ oder aber der Laplace-Druck um einen gewissen Betrag abgesenkt. In diesem Fall wurde zu allen Brücken der neue Öffnungswinkel bestimmt und bei Bedarf Überschneidungen gelöscht. Je nach beim Start gewähltem Untermodus wurden Brücken gelöscht, wenn ihre Freie Energie größer als 0 wurde oder aber erst, wenn sie auch lokal nicht mehr stabil waren. Die Simulation dauerte jeweils eine festgelegte Anzahl von Schritten.

Nach jedem Schritt wurden die Flüssigkeitscluster je nach Bedarf mehreren Analyseschritten unterzogen, um charakteristische Eigenschaften der Perkolation möglichst gut bestimmen zu können. Insbesondere waren dies die Größe des größten vorhandenen Clusters, die mittlere Clustergröße, Anzahl der Brücken und Überschneidungen und ihre Verteilungen. Die für weitere Analysen wichtigen Werte wurden ausgegeben und bei Bedarf in Dateien geschrieben.

5.3.4 Technische Beschränkungen

Durch die Modellannahme von exakten Kugeln als Grundlage der Simulation ist die Abbildung von realen Kugelschüttungen unvermeidbaren Fehlern unterworfen. Die Funktionalität als Modell zur qualitativen und groben quantitativen Vorhersage wird hierdurch jedoch nicht wesentlich eingeschränkt. Weitere Fehler entstehen durch die Verwendung und Interpolation von vorberechneten Daten. Da die Schrittweite bei der ursprünglichen Berechnung sehr klein gewählt wurde, sind die so entstandenen Ungenauigkeiten aber vernachlässigbar klein. Die größte praktische Einschränkung lag allerdings in der maximal möglichen Systemgröße auf Grund des nur endlich vorhandenen Arbeitsspeichers. Dadurch sind Systeme mit wesentlich mehr als hunderttausend Kugeln leider nicht möglich und Finite-Size- und Randeffekte immer noch bemerkbar.

5.4 Verwendete Daten

Für die Simulationsdurchführung ist es egal, welche Daten zur Simulation von Flüssigkeitsclustern in Kugelschüttungen verwendet werden. Um jedoch den Bezug zur physikalischen Realität möglichst groß zu halten, wurden vor allem auf experimentellen Methoden basierende Datensätze benutzt. Diese experimentellen Daten wurden durch Mikroröntgentomografie aus Kugelschüttungen erhalten, wie schon in Abschnitt 4.1 beschrieben wurde. Dabei war jedoch sowohl die Anzahl der Kugeln als auch die räumliche Auflösung der Bilder beschränkt. Zum Vergleich wurden als Alternative zusätzlich mit numerischen Methoden synthetisch erzeugte Packungen verwendet. Darunter waren sowohl regelmäßige

³Dieser Modus wurde nicht extra im Aktivitätsdiagramm aufgeführt, da die Ergebnisse für diese Arbeit nicht relevant waren.

als auch zufällig angeordnete. In Abschnitt 4.4 wurde erläutert, wie diese Fälle genau erzeugt wurden.

Kapitel 6

Ergebnisse

Sowohl die Überlegungen aus der Perkolationstheorie (Kapitel 3) als auch die Simulationsdurchführungen (Kapitel 5) werden in den folgenden Abschnitten ausgewertet.

Die lokale Anordnung von Kugeln gleicht auch in zufälligen Packungen oft der in regelmäßigen Gittern. Daher werden zunächst in Abschnitt 6.1 Abschätzungen der Flüssigkeitsperkolation — immer im verwendeten Minimalmodell (Abschnitt 5.1) — auf regulären Kugelgittern ausgerechnet. Dafür wird die Topologie der möglichen Brücken und Überschneidungen analysiert und auf bekannte Gittertypen (Abschnitt 4.3) zurückgeführt. Es zeigt sich, dass die Brücken und ihre Überschneidungen dort wieder regelmäßige Gitter bilden. Diese können dann mit Hilfe von bekannten Ergebnissen der Perkolationstheorie, wie in Kapitel 3 besprochen, untersucht werden.

Die eigentlichen Simulationen der Flüssigkeitsperkolation werden in den Abschnitten 6.2 und 6.3 untersucht. Dazu werden die errechneten Werte der Flüssigkeitscluster in Abhängigkeit des Laplace-Drucks interpretiert, sowohl für Daten aus Röntgentomografien (wie in Abschnitt 4.1 beschrieben) als auch für am Computer erzeugte Anordnungen (Abschnitt 4.4).

Dabei zeigt sich, dass die Perkolationstheorie erwartungsgemäß auch hier Gültigkeit hat, außerdem werden Beobachtungen aus durchgeführten Experimenten reproduziert. Die Verteilung von Flüssigkeit in zufälligen Schüttungen ist demnach vor allem von der mittleren Verteilung der lokalen geometrischen Eigenschaften abhängig, da diese die auftretenden Effekte weitgehend erklären kann. Relevant ist dabei vorrangig die Winkelverteilung, Größen wie Abstände zwischen Kugeln oder Verhältnisse der Kugelradien spielten keine nennenswerte Rolle. Auch der Vergleich zwischen Simulation und Berechnung der Perkolation in regulären Gittern (Abschnitt 6.1) bestätigt die Unabhängigkeit. All dies bedeutet vor allem, dass das verwendete Minimale Brückenmodell aus Abschnitt 5.1 die Realität gut genug abbildet.

6.1 Topologische Überlegungen

Erste theoretische Ergebnisse lassen sich bereits aus den in Abschnitt 4.4 erläuterten Überlegungen zu den Ähnlichkeiten zwischen (u.U. randomisierten) regulären Gittern und realen Kugelschüttungen herleiten. Dazu müssen auch

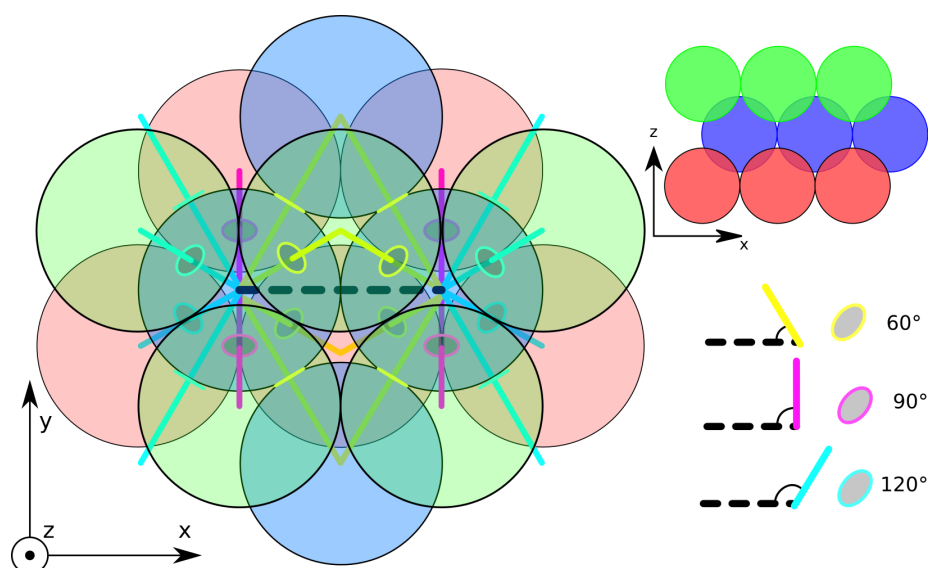


Abbildung 6.1: Winkel zwischen benachbarten Kugelkontakten im fcc-Gitter. Eingezeichnet sind mit der zentralen Verbindung (schwarz gestrichelt) benachbarte Verbindungen (farbige Linien) und Berührungspunkte der Kugeln (farbige Ellipsen). Die Kugeln sind (in der z-Achse von Rot über Blau nach Grün aufsteigend) Teil eines fcc-Gitters, die Verbindungslinien sind farblich nach dem Winkel, den sie zur zentralen schwarz gestrichelten Verbindung bilden, kodiert.

bekannte Ergebnisse der Perkolationsstheorie (Abschnitt 3.3) und das verwendete minimale Brückenmodell einbezogen werden. So lassen sich Schranken für die benötigte Anzahl an Flüssigkeitsbrückenüberschneidungen angeben.

6.1.1 Mögliche Clusterbildung auf regulären Gittern

Da auch zufällige Kugelpackungen in ihrer Nahordnung tetraederförmige Strukturen aufweisen (Abschnitt 4.2.2), wird im Folgenden vor allem auf das in dieser Hinsicht ähnliche fcc-Gitter eingegangen.

Um Aussagen über die Perkolations von Flüssigkeitsbrücken auf regulären Gittern treffen zu können, ist es nötig, die geometrische Anordnung der möglichen Brücken und ihrer Nachbarn zu betrachten. Bei global konstanten Abständen zwischen benachbarten Kugeln ist hierbei der kleinste Brücken-Brücken-Winkel ausschlaggebend, bei dem Perkolations stattfindet, der also an der Perkolationschwelle 2α entspricht.

Im Beispiel des einfach-kubischen Gitters bedeutet dies, dass Perkolations genau dann eintritt, sobald der halbe Öffnungswinkel α der Flüssigkeitsbrücken 45° erreicht. Damit hat jede Brücke an jeder ihrer beiden Kugeln vier erreichbare Nachbarbrücken, die zu einem Cluster verschmelzen. Die fünfte Brücke an der gegenüber liegenden Seite wird dagegen nie direkt erreicht.

Im fcc-Gitter hat jede Brücke an jedem ihrer beiden Enden jeweils vier Nachbarn im Abstand von 60° und 120° , zwei mit 90° sowie einen gegenüber liegenden Nachbarn mit 180° (Abb. 6.1). Relevant sind hiervon jedoch nur die vier ersten (in der Grafik gelb markierten), da bei einem halben Öffnungswinkel von

$\alpha = 30^\circ$ bereits Flüssigkeitsperkolation über das ganze System stattfindet.

Etwas komplizierter gestaltet sich der kritische Winkel beim Kagome-Gitter. Auch hier sind alle Kugeln und Brücken gleichwertig, die Brücken haben je zwei Nachbarn im Abstand von 60° und 120° und einen entgegengesetzten. Bei $\alpha = 30^\circ$ bilden sich zwar die ersten Cluster in Tetraederanordnung (vgl. auch Abb. 4.3), diese sind jedoch nicht verbunden und jeweils lokal auf den Bereich zwischen vier Kugeln beschränkt. Erst bei $\alpha = 60^\circ$ werden diese Tetraeder untereinander verbunden und die Flüssigkeit kann perkolieren.

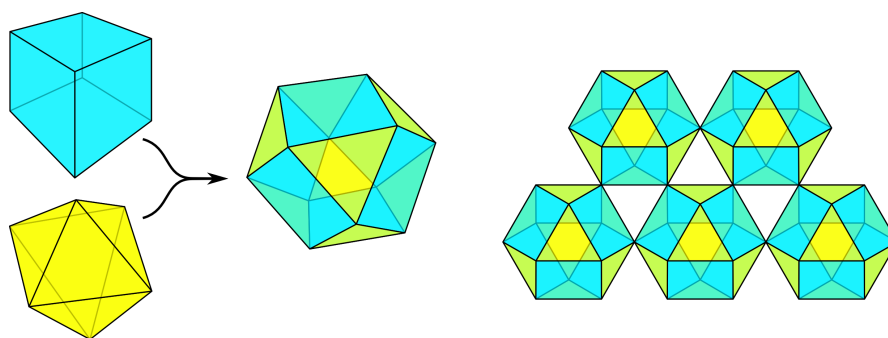
6.1.2 Topologieklassen der Brückenkonfigurationen

Werden die Öffnungswinkel nicht simultan auf ihren kritischen Wert gebracht, sondern unabhängig voneinander unterschiedlich stark vergrößert (bzw. in Abhängigkeit der Kugelabstände), so bilden sich die Überschneidungen und damit Cluster nicht auf einmal. Stattdessen sollte das für die jeweiligen Graphen typische Perkolationsverhalten kontinuierlich eintreten.

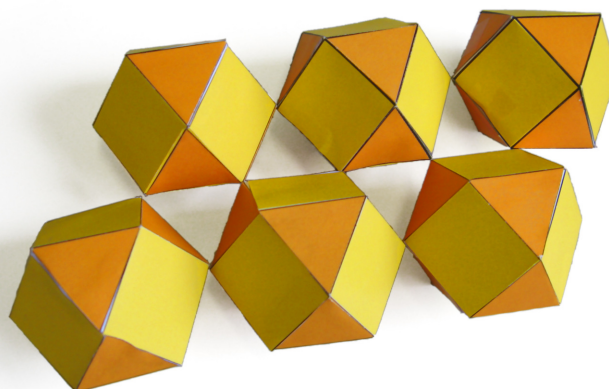
Werden beim fcc-Gitter die von einer Kugel ausgehenden Brücken als Knoten und die potentiellen (d.h. bei $\alpha = 30^\circ$ verbundenen, siehe Abb. 6.1) Überschneidungen als Kanten dargestellt, erhält man den Kugeln einbeschriebene Kuboktaeder (Abb. 6.2). Jede Ecke entspricht dabei einer Flüssigkeitsbrücke und jede Kante einer möglichen Verbindung (also Überschneidung, die zum Verschmelzen von Clustern führt) zwischen zwei solchen Brücken, die einen Winkel von 60° einschließt. Die so gebildeten Kuboktaeder berühren sich jeweils an Knoten, haben dabei keine Kanten gemeinsam (da sie den ihnen zugeordneten Kugeln *ein*beschrieben sind) und bilden natürlich auch wieder ein fcc-Gitter. Für eine vollständige Raumfüllung kann man sich in den freien Zwischenräumen weitere Kuboktaeder sowie Oktaeder denken, ohne dass zusätzliche Knoten oder Kanten nötig wären. Abb. 6.3 zeigt ein Modell dieser Anordnung.

Die Brücken und Überschneidungen des sc-Gitters bilden nach äquivalenten Vorschriften ein kubisches Gitter aus sich an den Ecken berührenden Oktaedern. Auch hierbei kann der frei bleibende Raum lückenlos mit Kuboktaedern ausgefüllt werden, wieder sind keine neuen Kanten nötig. Insbesondere ist die so entstandene Struktur *dieselbe wie beim fcc-Gitter*. In Abb. 6.3 könnte jede Kante nicht nur einem Kuboktaeder, sondern alternativ auch genau einem Oktaeder zugewiesen werden. Daher ist Perkolation bei der gleichen Überschneidungswahrscheinlichkeit zu erwarten. Die zu dieser Überschneidung gehörende physikalische Anordnung der Kugeln und damit die benötigten Öffnungswinkel der Flüssigkeitsbrücken und Laplace-Drücke sind natürlich *nicht* identisch.

Beim Kagome-Gitter werden die in Abschnitt 6.1.1 angesprochenen Tetraedercluster bereits vollständig verbunden sein, sobald die ersten größeren Winkel von 120° ausgefüllt sind. Daher ist es sinnvoll, diese Tetraeder als Knoten anzunehmen und jeweils mit sechsfachen Kanten (eine für jeden der vier 120° -Winkel pro Brücke) miteinander zu verbinden. Die dadurch entstandene Struktur entspricht genau dem Diamantgitter mit seiner zweiatomigen Basis im fcc-Gitter, in dem auch alle Kanten im Tetraederwinkel von $\approx 109.47^\circ$ zueinander ausgerichtet sind. Auf Grund seiner sehr geringen Packungsdichte und ungleichen Verteilung der Nachbar-Nachbar-Winkel ist das Kagome-Gitter jedoch nicht als Modell zur Flüssigkeitsperkolation in realen Kugelschüttungen geeignet



(a) Skizzen zur Konstruktion eines Kuboktaeders und zur Anordnung im fcc-Gitter.



(b) Papiermodell eines Ausschnitts aus einer Ebene einer Kuboktaeder-Raumfüllung

Abbildung 6.2: Kuboktaeder entstehen aus dem Schnitt eines Würfels und eines Oktaeders (a). Zusammen mit Oktaedern der gleichen Kantenlänge (nicht eingezeichnet) können sie den Raum komplett ausfüllen.

6.1.3 Kantenperkolatation auf Brücken-Überschneidungs-Graphen

Um aus den im vorherigen Abschnitt gewonnenen Strukturen Ergebnisse zu erhalten, bietet sich ein Vergleich mit den für andere Gitter bereits numerisch bekannten Perkolationschwellen an.

Aus dem Idealfall der Perkolationsstheorie, dem Bethegitter, lassen sich bereits allgemein untere Schranken für Perkolationswahrscheinlichkeiten ableiten. Da für ein Bethegitter der Koordinationszahl z die kritische Wahrscheinlichkeit bei $\frac{1}{z-1}$ liegt, muss die Wahrscheinlichkeit im Kuboktaeder-/Oktaedergitter ($z = 8$) mindestens 0.143, im Kagome-Diamantgitter ($z = 4 \cdot 6 = 24$) mindestens 0.043 betragen. Aus den gleichen Überlegungen ist ein Verhältnis von Überschneidungen zu Brücken von mehr als 0.57 bzw. 0.52 zu erwarten.

Für die Bond-Perkolatation auf dem kubischen Oktaeder-Gitter (bzw. Kuboak-

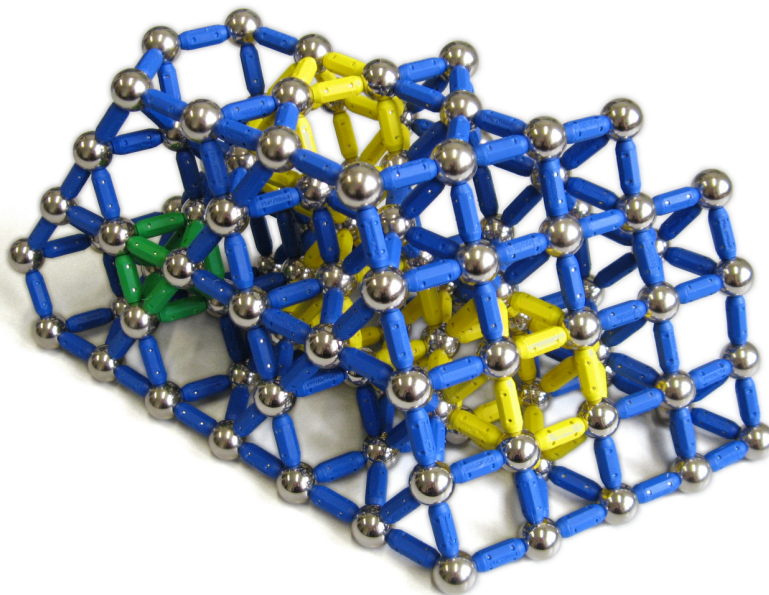


Abbildung 6.3: Modell eines Kuboktaedergitters. Exemplarisch in gelb hervorgehoben sind drei sich an Punkten berührende Kuboktaeder sowie in grün ein Oktaeder. Zu erkennen ist an der linken Seite eine Schnittebene in Form eines 2D-Kagome-Gitters, an der Vorderseite hingegen in Form eines Quadratgitters.

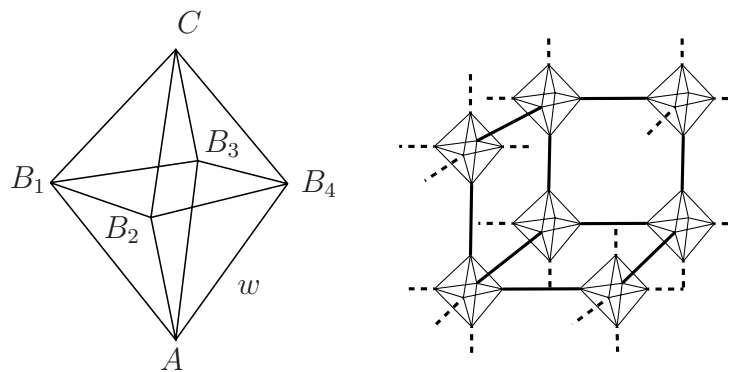


Abbildung 6.4: Zur Perkolations auf Oktaedergittern. Zur größeren Deutlichkeit wurde das Oktaedergitter rechts an den Berührungspunkten der Oktaeder gedehnt. Die dick eingezeichneten Linien stehen damit für virtuelle Verbindungen zwischen ein und demselben Knoten, die immer besetzt sind.

tedergitter) ist in der Literatur bisher keine Perkolationschwelle bekannt. Man kann allerdings die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Knoten auf einem Oktaeder als Funktion der Einzelwahrscheinlichkeit der Kanten angeben:

Sei bei einem Oktaeder für alle Kanten w die Wahrscheinlichkeit, dass die betrachtete Kante existiert. Dann gilt mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten w für die Gesamtwahrscheinlichkeit $W(AB)$, dass ein Weg zwischen einem Knoten

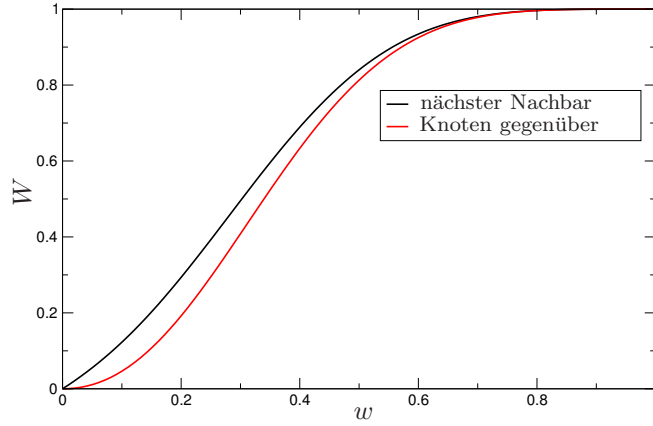


Abbildung 6.5: Wahrscheinlichkeiten, in einem Oktaeder von einem Knoten zum nächsten bzw. gegenüberliegenden zu gelangen

A und einem beliebigen, aber festen Nachbarknoten B existiert, sowie für die Wahrscheinlichkeit $W(AC)$ für die Existenz eines verbindenden Weges zwischen A und dem gegenüberliegenden Knoten C (Abb. 6.4):

$$W(AB) = w(1 + 2w + 3w^2 - 39w^4 - w^5 + 257w^6 - 540w^7 + 538w^8 - 297w^9 + 88w^{10} - 11w^{11}) \quad (6.1)$$

$$W(AC) = w^2(4 + 8w - 14w^2 - 40w^3 + 16w^4 + 288w^5 - 655w^6 + 672w^7 - 376w^8 + 112w^9 - 14w^{10}) \quad (6.2)$$

Wie in Abb. 6.5 zu sehen ist, verlaufen diese Wahrscheinlichkeiten recht ähnlich, das heißt von einem gegebenen Punkt auf einem Oktaeder aus sind alle 5 anderen Punkte ähnlich gut zu erreichen. Dies ist jeweils die Gesamtwahrscheinlichkeit, einen bestimmten „Ausgang“ aus einem Oktaeder im kubischen Oktaedergitter zu finden. Dies entspricht der Bond-Wahrscheinlichkeit für die Bond-Perkolation auf einem einfach-kubischen Gitter. Dort liegt laut numerischen Resultaten die Perkolationsschwelle bei $W = 0.2488$. Eingesetzt in (6.1) und (6.2) ergibt dies eine obere und untere Schranke für die Perkolationsschwelle w^* , die damit im Bereich von $0.18 - 0.23$ liegt. Dies bedeutet, dass die für Clusterperkolation notwendige Überschneidungswahrscheinlichkeit sowohl auf einfach kubischen als auch auf kubisch-flächenzentrierten Kugelanordnungen in diesem Intervall zu erwarten ist. Vorausgesetzt wurde bei dieser Berechnung natürlich, dass die Überschneidungswahrscheinlichkeiten nicht korrelieren, was in der Realität zu Abweichungen führen dürfte. Vernachlässigt wurde dabei auch die Möglichkeit, dass die Zielpunkte im Oktaedergitter natürlich auch über benachbarte Oktaeder erreicht werden könnten.

Wesentlich einfacher stellt sich die Situation für die aus dem Kagome-Gitter resultierende Diamantgitter-Anordnung dar. Hier sind vollständig vernetzte Tetraedercluster über jeweils sechs potenzielle Überschneidungen miteinander verbunden. Die Gesamtwahrscheinlichkeit W , dass dies bei einer lokalen Wahrscheinlichkeit w zu einer Verbindung von zwei solchen Cluster führt, ist einfach erchenbar und in Abb. 6.6 als Graph abgebildet:

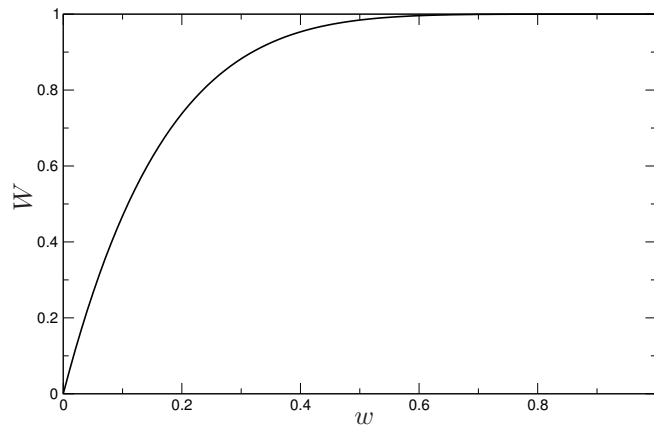


Abbildung 6.6: Wahrscheinlichkeiten, im Kagome-Diamantgitter von einem Tetraedercluster zum nächsten zu gelangen

$$W = 1 - (1 - w)^6 \quad (6.3)$$

Aus der Literatur [11] ist bekannt, dass für die Bond-Perkolationsschwelle im Diamantgitter $W = 0.388$ gilt. Wieder unter der Annahme unabhängiger Überschneidungswahrscheinlichkeiten und ohne Berücksichtigung von „Umwegen“ ist damit die Flüssigkeitsperkolation im Kagome-Gitter bei Überschneidungswahrscheinlichkeiten $w = 0.0786$ zu erwarten.

Auch wenn auf diesem Weg keine exakte Ergebnisse erzielt werden konnten, sind die numerischen Abschätzungen zur Verifikation der Simulationsergebnisse sinnvoll. Sie sind zwar nicht direkt auf zufällige Kugelschüttungen übertragbar, dürften aber doch als Schranken taugen, da sowohl die Koordinationszahl als auch der Raumfüllungsanteil bei losen und dichten Schüttungen im Bereich von fcc-, sc- und Kagome-Gittern liegen. Außerdem liegt auch die hier auftretende Anzahl der *gemeinsamen Nachbarn* (durch gelbe Verbindungslinien in Abb. 6.1 verbunden) nahe der, die in zufälligen Packungen auftritt.

6.2 Simulation von Flüssigkeitsclustern in Kugelschüttungen

Das eigentliche Ziel dieser Arbeit, die Simulation von Flüssigkeitsperkolation auf realen Kugelschüttungen, wird in diesem Abschnitt beschrieben. Über die Beschreibung der Durchführung und dabei gewonnenen Kurven hinaus wird gezeigt, dass das verwendete Modell die Verteilung von Flüssigkeit in Kugelschüttungen gut beschreibt. Die Abschätzungen aus dem letzten Abschnitt erweisen sich als brauchbare Näherungen, da langreichweitige Korrelationen in der Kugelanordnung offenbar keine wichtige Rolle spielen.

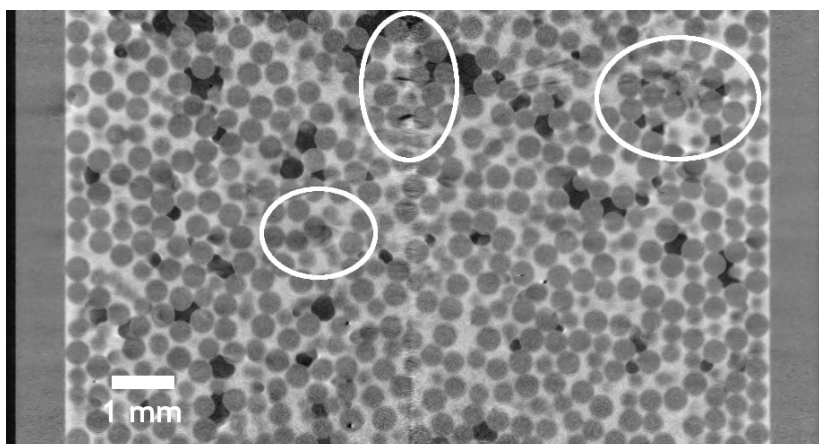


Abbildung 6.7: Schnitt durch eine nicht verwendete Probe, Rubinkugeln mit relativ viel Flüssigkeit. Die Bereiche mit auftretenden Artefakten sind markiert.

Quelle: [20]

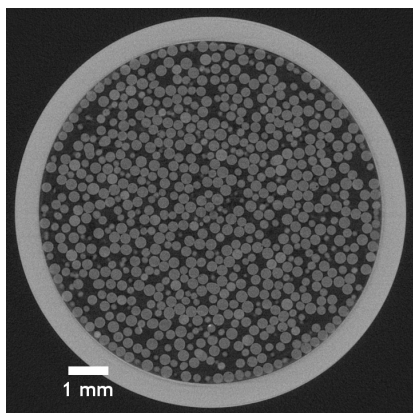
6.2.1 Probenbeschreibung

Verwendete Proben

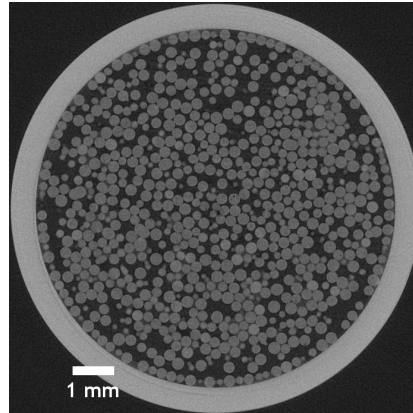
Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurden die für die Simulation verwendeten Daten durch Mikroröntgentomografie gewonnen. Mit allen Datensätzen wurden Simulationen durchgeführt und typische Ergebnisse in dieser Arbeit dargestellt. Ausgewählt wurden dafür Proben mit verschiedenen Flüssigkeitsanteilen (0%, 3%, 7% und 13% Flüssigkeitsanteil am gesamten Probenvolumen), jeweils lose geschüttet bzw. per Klopfen und Pressen kompaktifiziert. Außerdem werden zwei Proben mit sehr monodispersen Kugeln, quasi gleicher Packungsdichte ($\approx 59 - 60\%$ Raumfüllung) und kontrastloser Flüssigkeit (2% bzw. 6% Flüssigkeitsanteil) vorgestellt, sowie zwei Rubinkugel-Schüttungen, einmal trocken und einmal mit zugesetzter Kontrastflüssigkeit. Die Simulation mit einer dritten Rubinkugelschüttung mit einem höheren Flüssigkeitsanteil konnte leider nicht ausgewertet werden. Ein Schnitt durch die Tomografiedaten ist in Abb. 6.7 dargestellt, man erkennt dort mehrere Artefakte, die unter anderem durch Bewegungen der Flüssigkeit während der Messung entstanden.

Die ausgewerteten Datensätze sind in Tabelle 6.1 aufgelistet und werden in Zukunft mit den dort angeführten Namen bezeichnet.

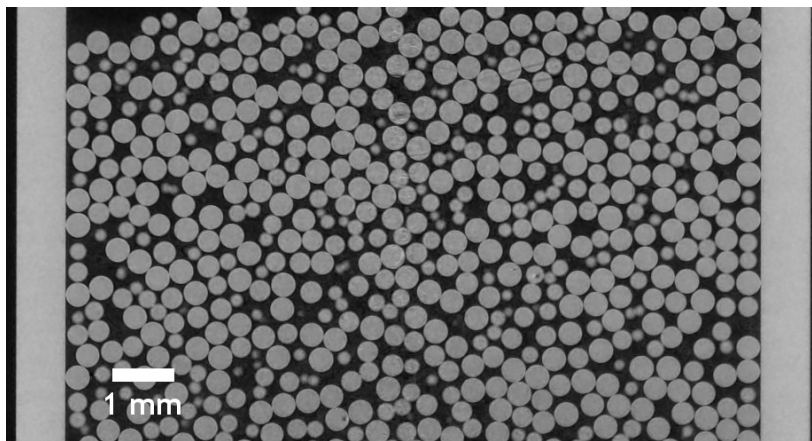
Schnitte durch die Proben sind in den Abbildungen 6.8 dargestellt, sichtbar sind der Glasrand des Behälters, die Kugeln in verschiedenen Schnittebenen und zum Teil Flüssigkeit zwischen den Kugeln bzw. zwischen Kugeln und Glasrand. Auch ist am hohen Kontaktwinkel in Abb. 6.8(d) sehr gut erkennbar, dass eine exakte Angabe des Flüssigkeitsanteils bei den Rubinschüttungen nicht sinnvoll ist: Da die Rubinkugeln von der verwendeten Flüssigkeit schlecht benetzt werden (im Gegensatz zur Behälterwand aus Glas), bildeten sich geschlossene Gebiete voller bzw. ganz ohne Flüssigkeit. Für die sehr monodispersen Proben ruby1 und ruby2 ist dort sehr gut zu erkennen, dass am Rand mindestens zwei Kugellagen fast perfekt auskristallisiert sind. Abb. 6.9 macht deutlich, dass sich diese Kristallisation bis zu 6 Lagen tief ins Innere der Probe erstreckt. Dieser Bereich stellt



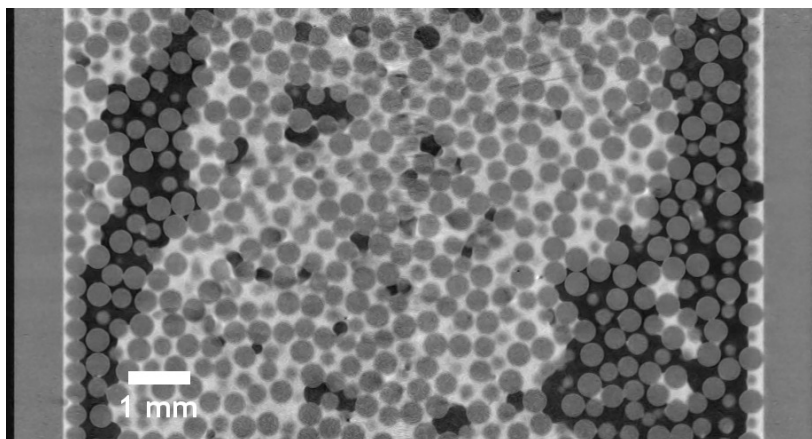
(a) Probe noc1



(b) Probe noc2



(c) Probe ruby1



(d) Probe ruby2

Abbildung 6.8: Schnitte durch diverse Tomografiedaten. Da Wasser die verwendete Röntgenstrahlung nur wenig absorbiert, ist in den Proben noc1 und noc2 keine Flüssigkeit zu erkennen.

Quelle: [20]

Bezeichnung	Beschreibung
loose1	lose, 0% Flüssigkeitsanteil
loose2	lose, 3% Flüssigkeitsanteil
loose3	lose, 7% Flüssigkeitsanteil
loose4	lose, 13% Flüssigkeitsanteil
dense1	kompaktifiziert, 0% Flüssigkeitsanteil
dense2	kompaktifiziert, 3% Flüssigkeitsanteil
dense3	kompaktifiziert, 7% Flüssigkeitsanteil
dense4	kompaktifiziert, 13% Flüssigkeitsanteil
noc1	Flüssigkeit ohne Kontrast, 2% Wasseranteil
noc2	Flüssigkeit ohne Kontrast, 6% Wasseranteil
ruby1	Rubinkugeln, trocken
ruby2	Rubinkugeln, mit Flüssigkeit

Tabelle 6.1: Die ausgewählten und näher analysierten Proben

eine Abweichung von einer zufälligen Kugelschüttung dar und muss dementsprechend berücksichtigt werden. Die entsprechenden Kugeln einfach wegzulassen würde allerdings die ohnehin geringe Probengröße weiter verringern und damit die Ergebnisse insgesamt weniger aussagekräftig machen.

Statistische Eigenschaften der Kugelschüttungen

In Abb. 6.10 sind die Abstände zwischen nächsten Nachbarn aufgetragen. Theoretisch zu erwarten wäre ein scharfer Peak bei $s=0$ und ein je nach Kristallisationsgrad mehr oder weniger steiler Abstieg hin zu größeren Abständen. Auf Grund von Auflösungsproblemen und Artefakten war zu erwarten, dass diese Verteilung leicht verschmiert, d.h. näherungsweise mit einer Gaußverteilung gefaltet ist. Aus Größe und Form des negativen Anteils (der Überschneidungen von Kugeln entspricht und somit physikalisch keinen Sinn ergibt) lässt sich die Qualität der Rohdaten abschätzen. Vermutlich ist ein Großteil der Breite dieser Verteilungen auf Segmentierungsprobleme mit den Bildern zurückzuführen. So ist bei den benetzten Proben *noc1* und *noc2* in Abb. 6.10(b) zu sehen, dass — im Gegensatz zu den Proben mit „sichtbarer“ Flüssigkeit — die Breite der Verteilung nicht übermäßig groß ist.

Bei den Winkeln zwischen benachbarten Kugeln ist gut erkennbar, dass trotz der zufälligen Anordnung immer noch viele Kugeln einen Winkel von 60° bilden. Die Winkel sind bei allen untersuchten Proben ähnlich verteilt, wie in Abb. 6.11(a) – 6.11(c) zu sehen ist. In Abb. 6.12 sind zum Vergleich auch die Winkelverteilungen des Inneren von *ruby2* aufgetragen. Der Einfluss des stark kristallisierten Randbereichs hat hier nachgelassen, was sich vor allem auf die Stärke des Maximums um 120° (und des kleinen um 180°) auswirkt.

Beurteilung der verwendeten Proben

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Nachbarwinkel in der Probe nicht homogen und im Randbereich auch nicht isotrop verteilt sind. Die Genauigkeit der Winkelmessungen ist dabei sehr hoch. Die Güte der erhaltenen Abstände zwischen Kugeln hingegen war hingegen stark abhängig vom

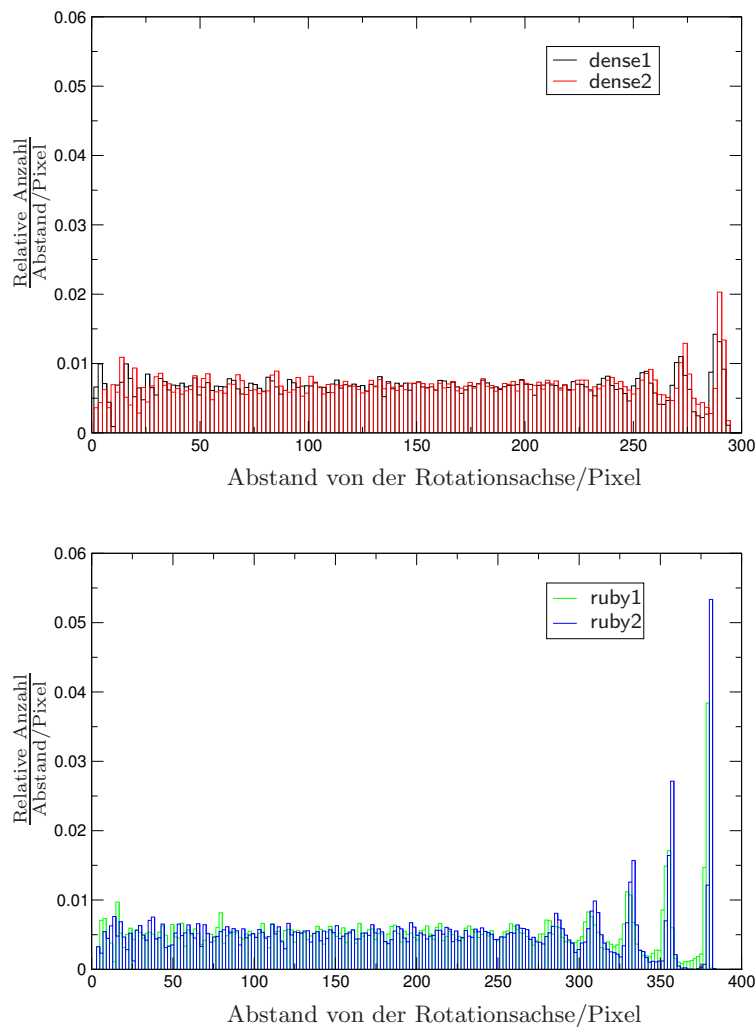
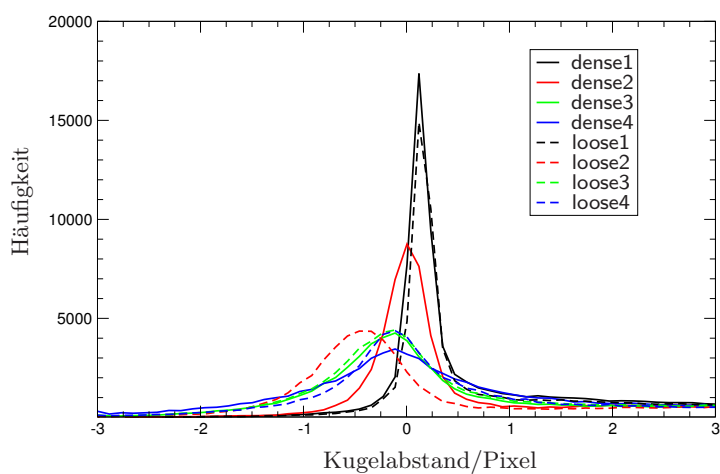


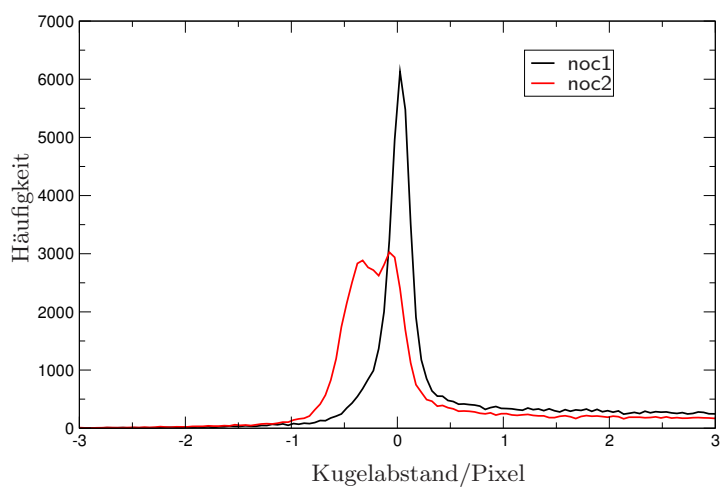
Abbildung 6.9: Verteilung der Kugelabstände von der Probenachse

sichtbaren Flüssigkeitsanteil, der die Segmentierung in drei Phasen erschwerete. Sicherlich vorhandene Zusammenhänge zwischen Flüssigkeitsanteil in den Proben, Brückenkräften und daraus folgenden Konfigurationen waren dadurch leider nicht mehr messbar.

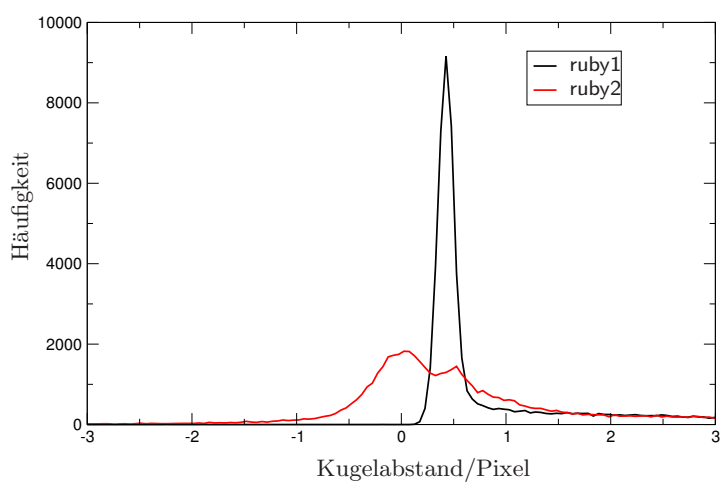
Bei den verwendeten Proben galt es immer abzuwägen zwischen Proben mit weniger, dafür aber größeren Kugeln und solchen mit einer größeren Anzahl an kleineren Kugeln. Kleinere Fehler bei den Kugelabmessungen waren so nur durch größere Fehler in der Statistik zu erreichen und umgekehrt. Auch die durch den Behälterrand induzierten kristallinen Strukturen trugen sicherlich zu systematischen Fehlern bei. Ein Weglassen des von Randeffekten beeinflussten Gebiets hätte allerdings die Probengröße um mindestens 40% verringert, daher wurde auf diese Maßnahme verzichtet.



(a) Kugelradien 9.6–9.9 Pixel

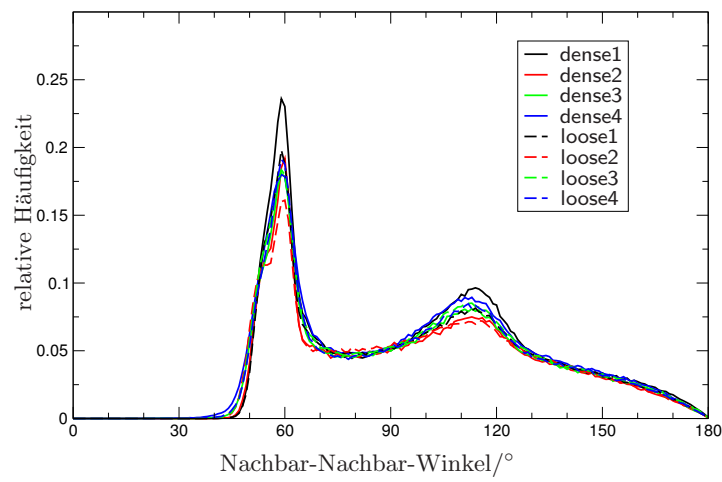


(b) Kugelradien 9.8–10.0 Pixel

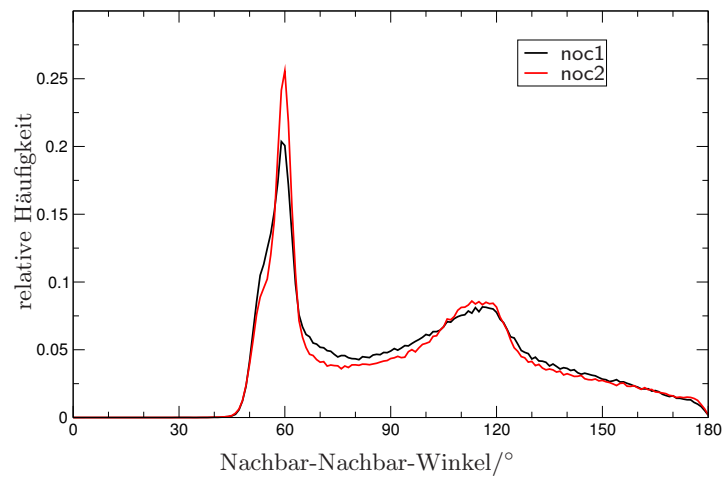


(c) Kugelradien ca. 13.8 Pixel

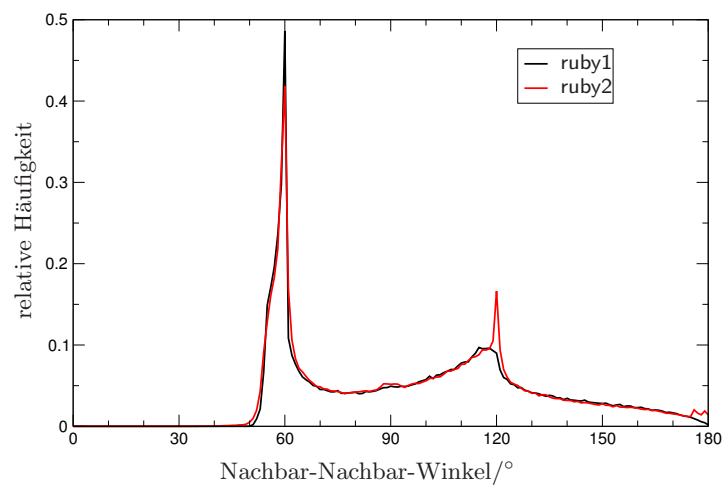
Abbildung 6.10: Abstandsverteilungen zwischen benachbarten Kugeln



(a)



(b)



(c)

Abbildung 6.11: Winkelverteilungen zwischen benachbarten Kugeln

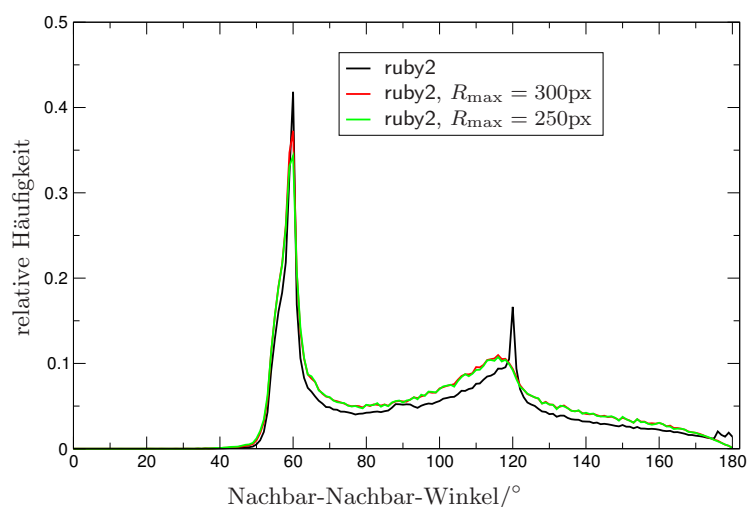


Abbildung 6.12: Abstandsverteilungen zwischen benachbarten Kugeln für ruby2, die Randbereiche wurden sukzessive ausgelassen

6.2.2 Simulationsdurchführung

Die Perkolationsimulationen wurden auf einem institutseigenen Rechnercluster durchgeführt, wobei der verfügbare Arbeitsspeicher fast komplett ausgeschöpft wurde. Ein einzelner Durchlauf brauchte dafür in der Größenordnung von 2.5 – 3 Stunden.

Zu jedem einzelnen Simulationsschritt (also Laplace-Druck bzw. Brückenwahrscheinlichkeit) wurden dabei die Daten zu Clustergrößenverteilungen und anderen Eigenschaften wie Flüssigkeitsvolumen, Kohäsivkräften oder Anzahl der Brücken und Überschneidungen ausgegeben und in Dateien abgespeichert. Nach Ablauf der Simulationen konnten diese Werte dann in weiteren Berechnungen verwendet und ausgewertet werden.

Neben den eigentlichen Daten konnten auch die jeweils aktuellen Geometrien in einem Format ausgelesen werden, das vom Raytracing-Programm `POV-Ray`¹ [42] interpretiert und grafisch ausgegeben werden konnte. In Abb. 6.13 sind beispielhaft die vier größten Cluster nahe der Perkolationschwelle gezeigt. Gut zu erkennen ist zum einen, dass in der Tat der Großteil der Brücken Dreiecke oder sogar Tetraeder zueinander bildet und zum anderen die zum Teil sehr lose, nicht raumfüllende Struktur der Cluster, typisch für eine fraktale Dimension < 3 während der Perkolation.

6.2.3 Deskriptive Ergebnisse

Eine Übersicht über Statistiken aus den Simulationen ist in den Abbildungen 6.14 bis 6.17 zu sehen und soll hier besprochen werden. Exemplarisch wurden die Ergebnisse der Proben `dense3`, `noc1`, `ruby1` und `ruby2` verwendet. Diese Proben zeichnen sich durch besonders klar erkennbare Charakteristiken aus.

In Abb. 6.14(a) ist dargestellt, wie die Anzahl der Brücken und Überschneidungen mit dem Laplace-Druck abfällt. Da ein Großteil der Brücken zwischen

¹The Persistence of Vision Raytracer <http://www.povray.org/>

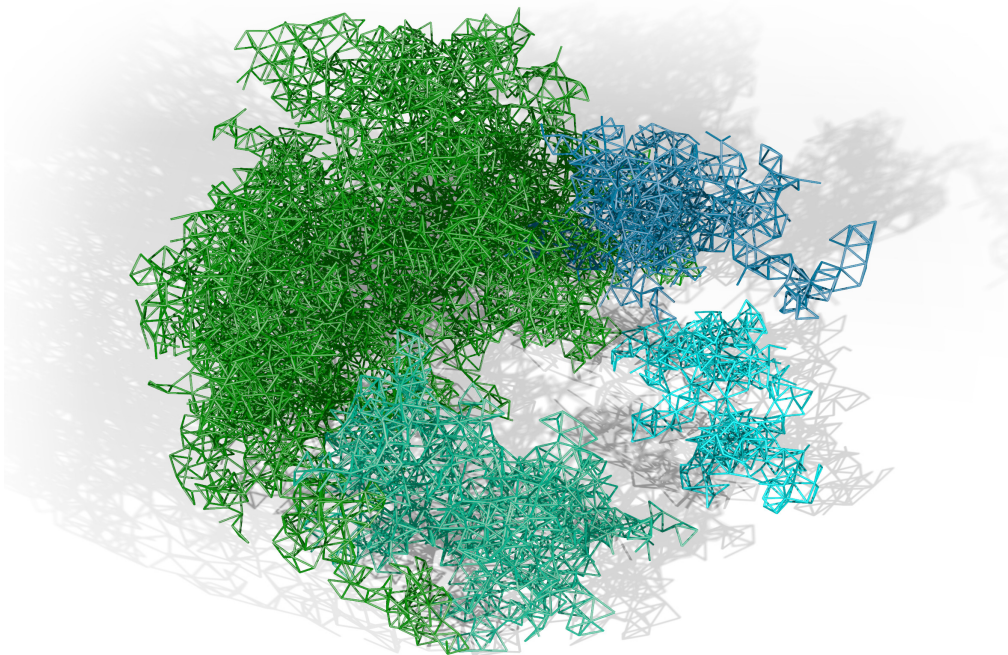
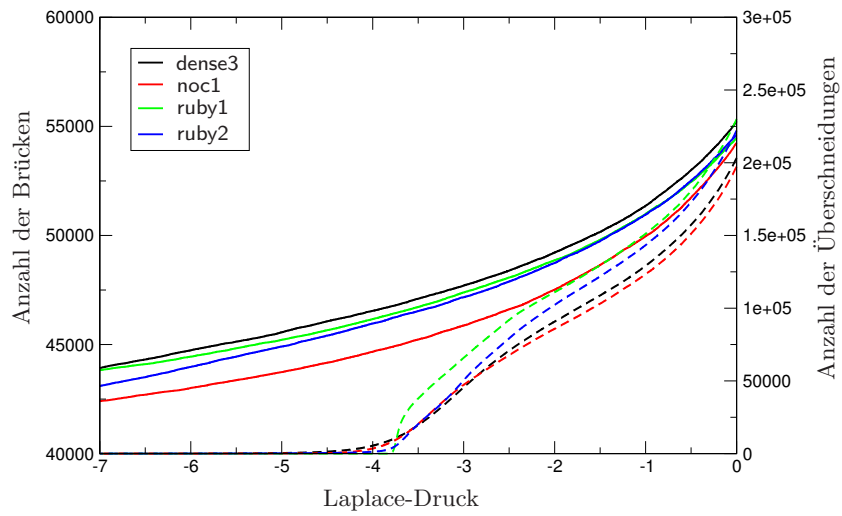


Abbildung 6.13: Die vier größten zusammenhängenden Flüssigkeitscluster in einer zufälligen Kugelschüttung. Die verbundenen Brücken sind als Zylinder zwischen den jeweiligen Kugelmittelpunkten dargestellt, die Kugeln selbst und alle anderen kleineren Cluster sind nicht abgebildet.

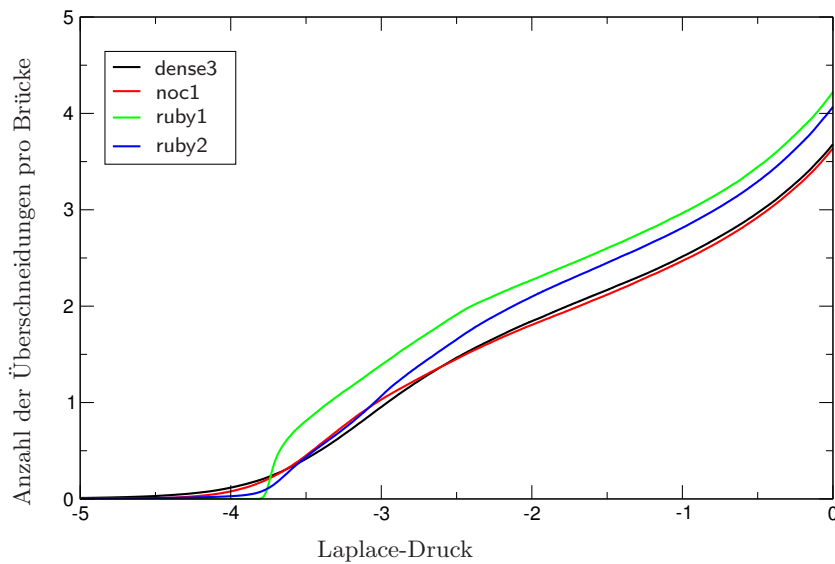
Kugeln mit sehr kleinem Abstand (verglichen mit den Kugelradien) liegt, ist kaum verwunderlich, dass die Anzahl der Brücken selbst über den relativ großen simulierten Druckbereich kaum variiert. Für die Betrachtung der meisten Phänomene mit wenig variierendem Druck kann sie daher als konstant angenommen werden. Insgesamt fiel die Anzahl der Brücken pro Kugel im Laufe der Simulation von ca. 4.5 auf ungefähr 3.5 ab.

Ab einem gewissen Schwellwert des Laplace-Drucks existieren Überschneidungen, der genaue Wert hängt von der Geometrie der simulierten Kugelkonfigurationen ab. Besonders deutlich wird dies an dem scharfen Anstieg der Kurve der Probe ruby1: Hier steigt die Anzahl der Überschneidungen sehr plötzlich an. Dieser Druckschwellwert, je nach Probe bei ca. -3.5 – -4 , entspricht dem Druck, bei dem auch in Experimenten die Bildung von sukzessive größeren Clustern beobachtet wird.

Wie bereits bemerkt, ist die Anzahl der Brücken, wenigstens über kurze Zeiträume betrachtet, näherungsweise konstant. Daher ist auch der Verlauf der Überschneidungen pro Brücke (Abb. 6.14(b)) sehr ähnlich dem der absoluten Anzahl an Überschneidungen. Der Beginn des Anstiegs kann bei allen gezeigten Kurven ziemlich gut mit einem für erste Clusterbildungen ausreichenden halben Öffnungswinkel α bzw. dazu entsprechendem Laplace-Druck in Verbindung gebracht werden. Sichtbar ist zum Beispiel, dass bei den sowohl geordneteren als auch hoch-monodispersen Proben ruby1 und ruby2 dieser Anstieg eher spät und



(a) Anzahl der Brücken (durchgehend) und Überschneidungen (gestrichelt)

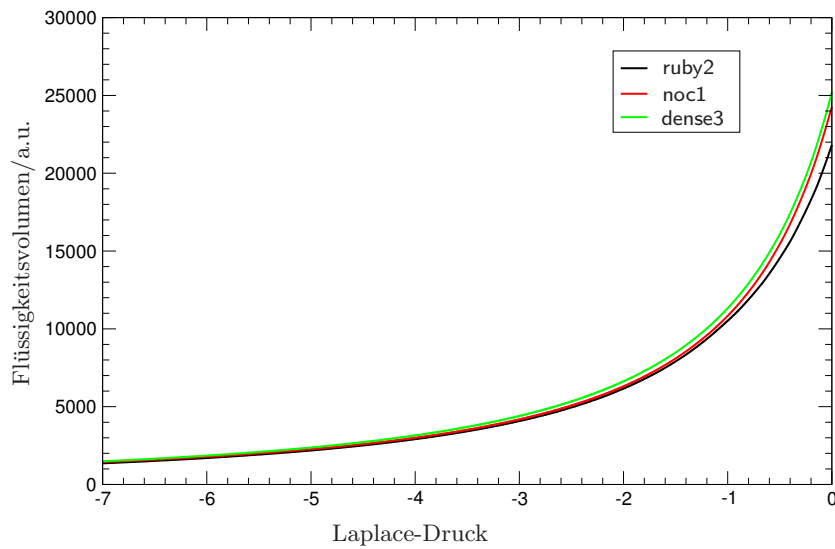


(b) Anzahl der Überschneidungen pro Brücke

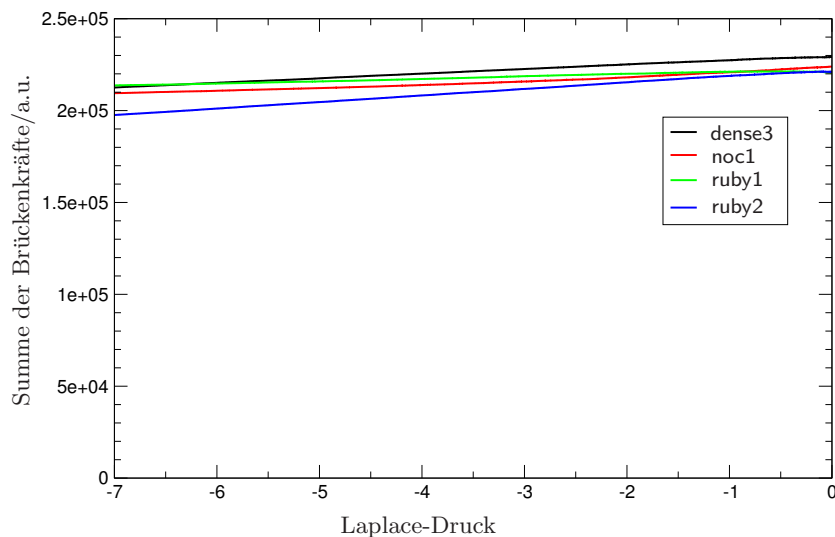
Abbildung 6.14: Entwicklung der Brücken und Überschneidungen in Abhängigkeit des Laplace-Drucks

schnell abläuft. Bei *noc1* und mehr noch bei *dense3* setzt der Anstieg, entsprechend den Winkelverteilungen (Abb. 6.11(a) – Abb. 6.11(b)), früher und dafür langsamer ein.

Der Anstieg der im simulierten Ensemble vorhandenen Flüssigkeit ist in Abb. 6.15(a) dargestellt, er verläuft im Wesentlichen wie für eine einzelne Brücke. Dies ist nicht weiter verwunderlich, schließlich wurden nur einzelne Brücken simuliert, durch komplexere Clusterkonfigurationen mögliche Volumenzuwächse wurden nicht berücksichtigt. Interessant wäre ein Vergleich mit experimentell ge-



(a) Gesamtes Flüssigkeitsvolumen

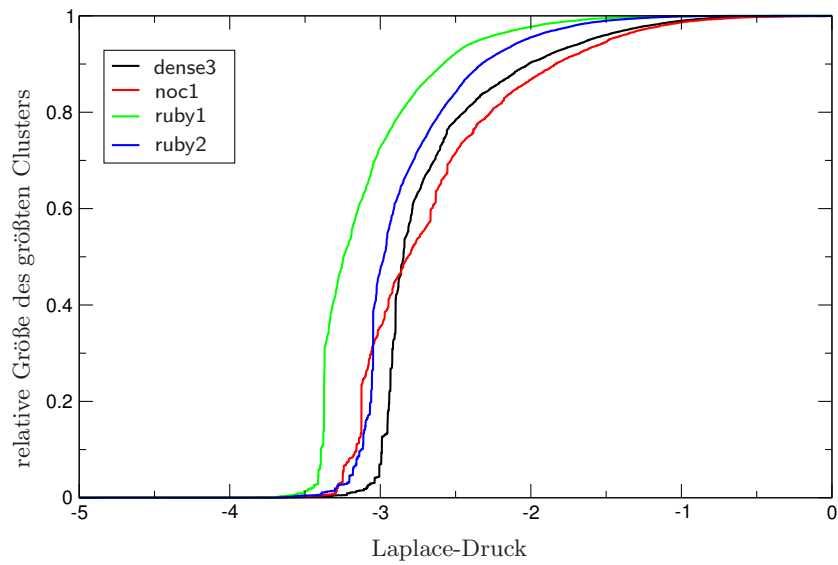


(b) Summe aller Brückenkräfte

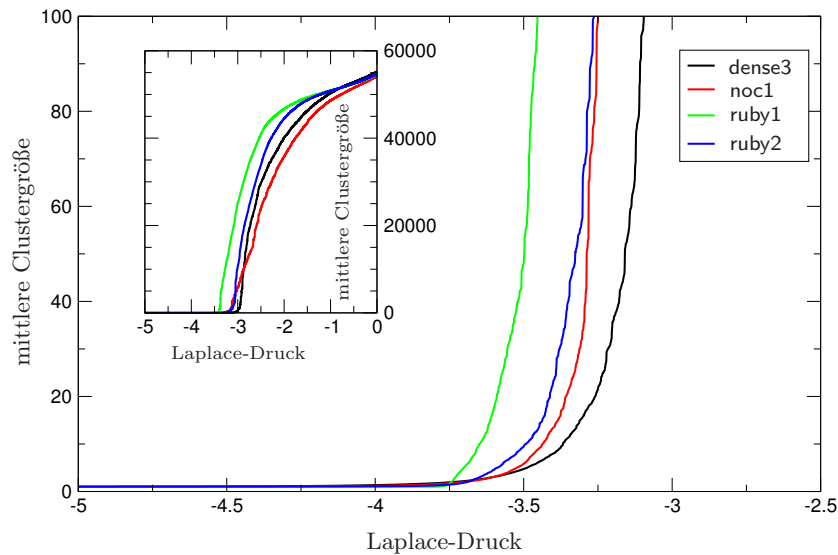
Abbildung 6.15: Entwicklung von Flüssigkeitsvolumina und Kohäsivkräften in Abhängigkeit des Laplace-Drucks

messenen Volumina, wobei dort wiederum die Bestimmung des Laplace-Drucks nicht trivial ist.

Ebenfalls ausgerechnet wurde die gesamte Kohäsivität der Kugelanordnung. Dafür wurde für jede Brücke die resultierende anziehende Kraft berechnet. Abstoßende Kräfte sind bei variablen Volumina und festen negativen Drücken nicht zu erwarten. Die einfache Summe über all diese Brückenkräfte ist in Abb. 6.15(b) zu sehen, sie gibt einen groben Einblick in die durch Flüssigkeitsbrücken unterstützte mechanische Stabilität von Zufallspackungen. Auffällig ist, dass die Kraft fast konstant bleibt, verschwindende Brücken werden durch die größere Kraft



(a) Relative Größe des größten Clusters



(b) Mittlere Clustergröße

Abbildung 6.16: Clustergrößenentwicklung in Abhängigkeit des Laplace-Drucks

der verbleibenden fast ausgeglichen.

Mit dem Graphen aus Abb. 6.16 ist zum ersten Mal Perkolationsverhalten für das simulierte Brückenmodell dargestellt. An Hand dieser Graphen lassen sich bereits kritische Exponenten bestimmen und mit theoretisch erwarteten Werten vergleichen. Außerdem ist daraus der kritische Wert des Laplace-Drucks für die Flüssigkeitsperkolations ableisbar.

In Abb. 6.16(a) ist die Größe (d.h. die Anzahl der enthaltenen Brücken) des jeweils größten Clusters in Relation zur Systemgröße abgebildet. Die Perkola-

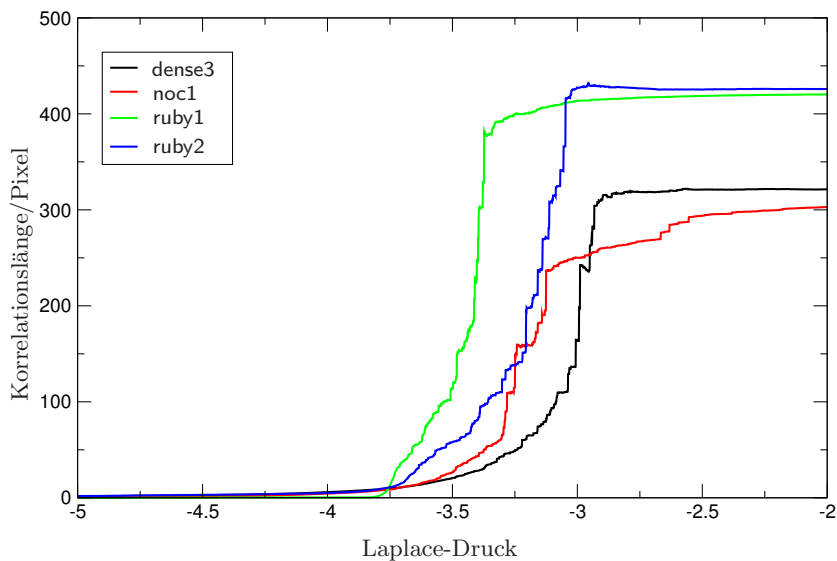


Abbildung 6.17: Entwicklung der Korrelationslänge der Cluster in Abhängigkeit des Laplace-Drucks

tionsschwelle selbst liegt dabei am Wendepunkt dieser Kurve, wenn die Größe des größten Clusters vergleichbar mit der Systemgröße wird. In einem System unendlicher Größe wäre dort Perkolationsübergang bereits eingetreten, das heißt, Flüssigkeit könnte bereits in einem zusammenhängenden Cluster von einer Seite zur anderen fließen.

Abb. 6.16(b) stellt die mittlere Größe des Cluster dar, der zu einer beliebigen Brücke gehört. Im Inset ist der komplette zeitliche Verlauf zu sehen, während vergrößert der für die kritischen Exponenten der Perkolationsübergang wichtige Bereich um die Perkolationschwelle abgebildet ist. Deutlich zu erkennen ist dort das im Rahmen der endlichen Systemgröße divergierende Verhalten: Die mittlere Größe geht um mehrere Größenordnungen über den im großen Graphen gezeigten Wertebereich hinaus.

Auch die Korrelationslänge (Abb. 6.17), also ein typischer Abstand, bis zu dem zwei Brücken wahrscheinlich zum gleichen Cluster gehören, weist am Perkolationsübergang ein typisches Skalenverhalten auf. Für größere Drücke konvergiert sie gegen die Systemgröße.

In Abb. 6.18 schließlich ist die Verteilung der Clustergrößen an der jeweiligen Perkolationschwelle zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Verteilung einem allgemein gültigen Potenzgesetz folgt, das erst durch die endliche Größe des simulierten Systems unterbrochen wird.

Zusammenfassung der Beobachtungen

Oggleich die Proben verschiedene Packungsdichten aufwiesen, konnte diesbezüglich kein Einfluss auf die beobachteten Werteverläufe festgestellt werden. Allerdings waren die Werte der Packungsdichten auf Grund der in Abschnitt 4.1.3 angesprochenen Probleme mit nicht zu vernachlässigenden Fehlern behaftet, so dass eine sichere Aussage über ihre tatsächliche Relevanz für das Perkolations-

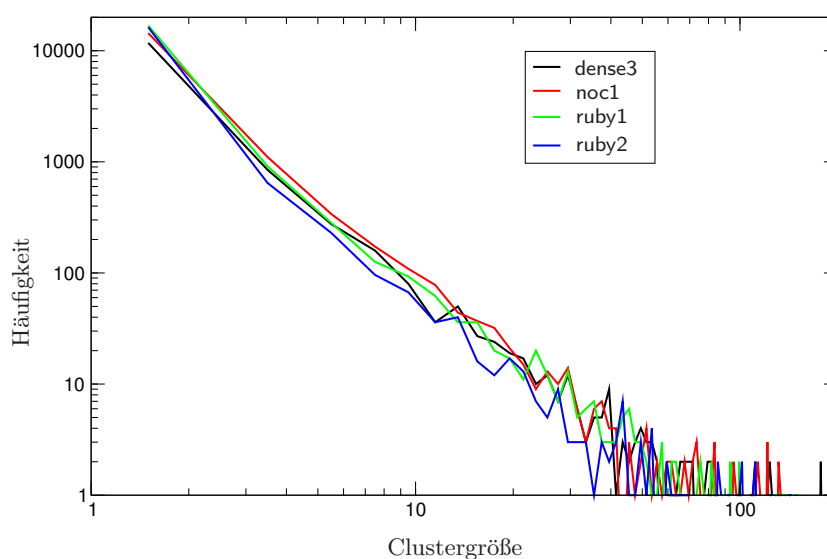


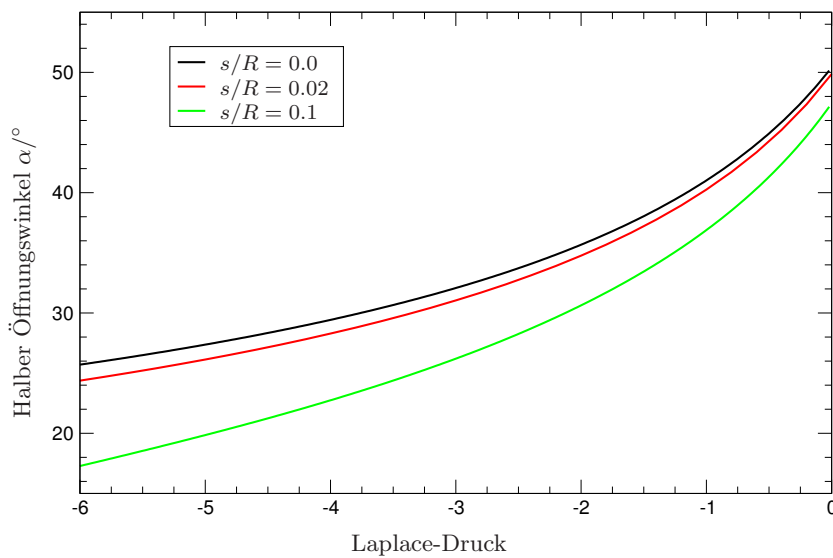
Abbildung 6.18: Clustergrößenverteilung an der Perkolationschwelle

problem in dieser Arbeit nicht getroffen werden kann. Ähnliches gilt für die Abstandsverteilung, hier ist anzunehmen, dass die Perkolationschwelle schneller (in Bezug auf den Laplace-Druck) stattfindet, wenn diese Verteilung ein ausgeprägteres Maximum hat, da so auch die Verteilung der Öffnungswinkel weniger breit wäre. Ebenfalls keine bemerkbare Rolle spielte offenbar der Flüssigkeitsanteil der Proben. Durch die Flüssigkeit verursachte Kräfte mögen zwar zu lokal anderen Konfigurationen führen, auf das Perkolationsverhalten in der Simulation hat dies allerdings keinen Einfluss.

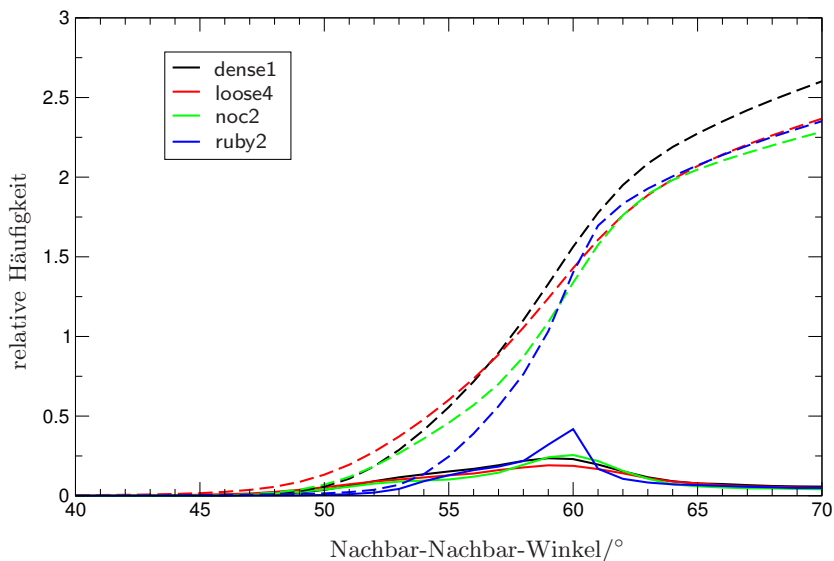
Anders verhält es sich mit der Verteilung der Nachbar-Nachbar-Winkel, diese sind sehr genau bekannt und spielen schon aus geometrischen Überlegungen eine große Rolle. In der Tat ist die Ausprägtheit des überall vorhandenen ersten Maximums bei 60° entscheidend für den Anstieg aller üblicherweise mit Perkolations assoziierten Werte in Abhängigkeit des Laplace-Drucks. Dies ist in Abb. 6.14(b) besonders deutlich zu sehen. Für die universell gültigen Skalengesetze sind diese Effekte allerdings irrelevant, sie führten effektiv nur zu einer Skalierung der Druck-Achse, dies wiederum würde in die Potenzgesetze nur durch einen Vorfaktor eingehen.

6.2.4 Perkolationscharakteristiken

Zur Untersuchung der Perkolationscharakteristiken ist zunächst ein Vergleich mit den üblichen, in der Literatur beschriebenen Methoden sinnvoll. Im Allgemeinen wird dort davon ausgegangen, dass die Sites bzw. Bonds nach und nach zufällig besetzt werden, die unabhängige Variable ist dabei die Besetzungswahrscheinlichkeit w . Dieses Vorgehen ist für Flüssigkeitsclusterperkolations nicht sinnvoll, da für jede Brücke die Nachbarbrücken in einer durch die Geometrie vorgegebenen Reihenfolge verbunden werden müssen und außerdem auch Brücken entstehen bzw. wegfallen können, also Wahrscheinlichkeiten für Knoten *und* Kanten eingeführt werden müssten. Nur auf die *nächsten* Nachbarbrücken bezogen, können



(a) Abhängigkeit des Öffnungswinkels vom Laplace-Druck für verschiedene Kugelabstände



(b) Anzahl der Nachbarbrücken in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel, als gestrichelte Linien sind die kumulativen Summen dargestellt

Abbildung 6.19: Überlegungen zur Linearisierung des Druck-Überschneidungs-Zusammenhangs. Die Bereiche um die Perkolationschwellen sind hervorgehoben.

dem Druckanstieg in Verbindung mit der lokalen Konfiguration jedoch durchaus stochastische Eigenschaften zugesprochen werden. Für eine echte Vergleichbarkeit sollte die Druck-Überschneidungs-Beziehung aber auch ausreichend linearisierbar sein, wenigstens in der Umgebung der Perkolationschwelle.

Die Abbildungen 6.19(a) und 6.19(b) zeigen, dass um die Perkolationschwellen

Probe	β (p^*)	γ (p^*)	ν (p^*)	τ
dense1	0.305 (-2.59)	1.71 (-2.65)	0.925 (-2.65)	2.074
dense2	0.282 (-2.715)	1.81 (-2.70)	0.620 (-2.67)	2.030
dense3	0.341 (-2.952)	1.76 (-2.91)	0.814 (-2.98)	2.113
dense4	0.330 (-2.911)	1.68 (-2.91)	0.846 (-3.16)	2.094
loose1	0.243 (-2.29)	1.98 (-2.31)	0.759 (-2.39)	2.143
loose2	0.368 (-3.17)	1.84 (-3.125)	0.788 (-3.16)	2.095
loose3	0.312 (-2.94)	1.63 (-2.98)	0.860 (-2.96)	2.357
loose4	0.384 (-2.88)	1.64 (-2.87)	0.761 (-2.85)	2.142
noc1	0.397 (-3.125)	1.73 (-3.20)	0.900 (-3.16)	2.290
noc2	0.356 (-3.58)	1.59 (-3.59)	0.819 (-3.58)	2.370
ruby1	0.328 (-3.375)	1.62 (-3.365)	0.840 (-3.33)	2.119
ruby2	0.236 (-3.05)	1.65 (-3.10)	0.776 (-3.04)	2.237
Mittelwert	0.32	1.72	0.81	2.17
Standardabw.	15.8%	6.6%	9.8%	5.2%
Literaturwert	0.41	1.80	0.88	2.18

Tabelle 6.2: Exponenten und Perkolationsschwellen p^* der untersuchten Proben. Der Fehler von β, γ, ν liegt geschätzt jeweils bei 10%, der Fehler der Perkolationsschwellen und von τ bei ca. 5%.

le diese Bedingung gut gegeben ist. Der Öffnungswinkel in Abhängigkeit vom Laplace-Druck ist für alle relevanten Kugel-Kugel-Abstände sehr gut linear. Die Anzahl der Nachbarbrücken mit einem Winkel kleiner als ein gewisser Schwellwert (kumulative Summe in Abb. 6.19(b)) ist zwar im gesamten Verlauf hochgradig nichtlinear. Für kleine Veränderungen des Winkels bzw. Laplace-Drucks sind die Nichtlinearitäten dort jedoch sehr klein. Insgesamt ist also zu erwarten, dass der Druck ein brauchbarer Regelparаметer ist. In der Tat steigt die Anzahl der Brückenüberschneidungen — und auch der Überschneidungen pro Brücke — an der Perkolationsschwelle in guter Näherung linear mit dem Laplace-Druck an.

Exponenten der Potenzgesetze

Zur Messung der kritischen Exponenten aus der Perkolationstheorie wurden die Graphen so verschoben, dass die Perkolationsschwelle in etwa im Ursprung lag. In einer log-log-Ansicht wurde daraufhin der Graph nochmals so weit verschoben, bis ein linearer Fit über einen möglichst aussagekräftigen Wertebereich möglich war. In diesem Bereich wurde daraufhin die Exponenten β , γ und ν durch Anfitting bestimmt. An den hieraus erhaltenen Perkolationsschwellen wurde schließlich die Clustergrößenverteilung ausgewertet und der Exponent τ berechnet. Die Ergebnisse sowohl der Exponenten als auch der Perkolationsschwellen stehen in Tabelle 6.2, in Abb. 6.20 sind sie nochmals grafisch dargestellt.

Schwierig gestaltete sich die Bestimmung der Exponenten dadurch, dass ein Skalenverhalten in den meisten Fällen nur über weniger als eine Dekade sichtbar war. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die meisten Potenzgesetze nur in der Nähe der Perkolationsschwelle aussagekräftig sind. Um dennoch gute Werte zu erreichen, wäre dort also eine sehr hohe Auflösung notwendig, die mit der

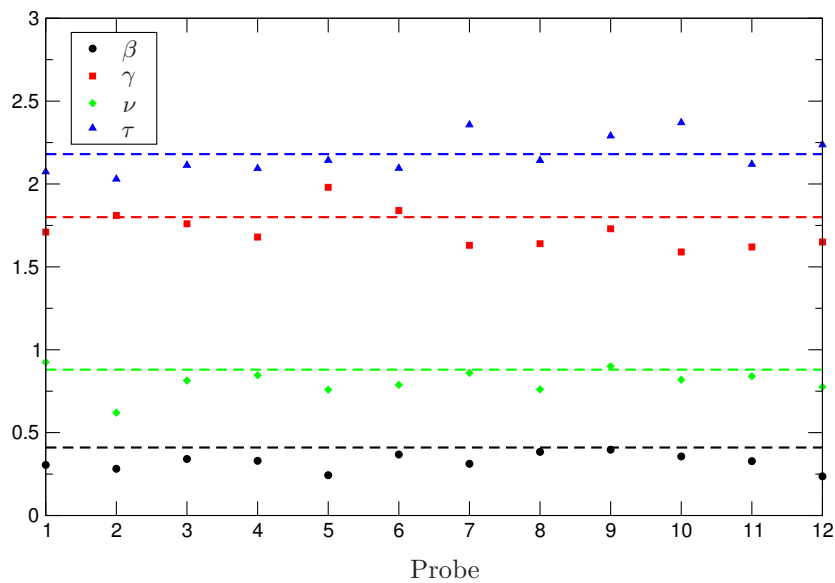


Abbildung 6.20: Gemessene Exponenten und theoretisch zu erwartende Werte (als gestrichelte Linien dargestellt)

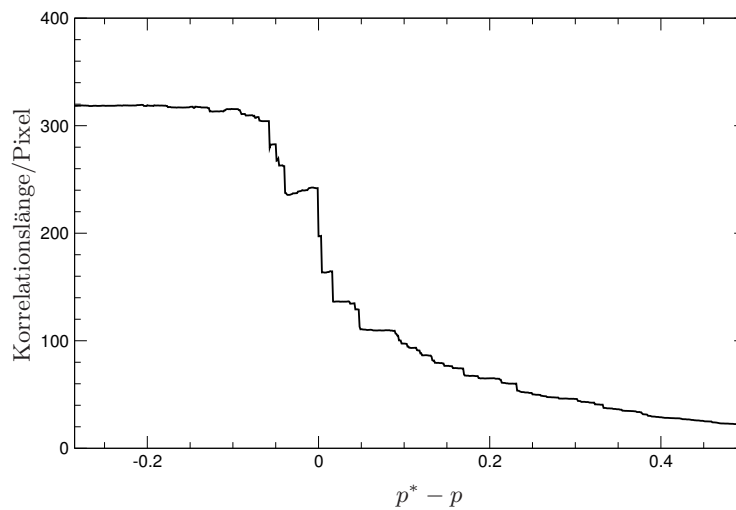


Abbildung 6.21: Exemplarisch dargestellter Verlauf der Korrelationslänge von dense3 nahe der Perkolationschwelle

verwendeten Implementierung jedoch nicht effizient erreichbar war. Zusätzlich machte sich bei einigen Proben bemerkbar, dass in der Nähe der Perkolationschwelle durch die endliche Systemgröße mehr als nur ein einzelner Cluster nicht mehr klein gegenüber dem gesamten System war. Diese makroskopischen Cluster führten beim Auseinanderbrechen oder Verschmelzen miteinander zu nicht-stetigem Verhalten, zum Beispiel beim Verhalten der mittleren Clustergröße oder der Korrelationslänge. Diese Unstetigkeiten erschwerten die Bestimmung

Probe	$\tau - \frac{\beta}{\beta+\gamma}$	$\frac{2\beta+\gamma}{\nu}$
dense1	1.92	2.51
dense2	1.90	3.82
dense3	1.95	3.00
dense4	1.93	2.77
loose1	2.03	3.25
loose2	1.93	2.62
loose3	2.20	3.16
loose4	1.95	2.80
noc1	2.10	2.80
noc2	2.19	2.81
ruby1	1.95	2.71
ruby2	2.11	2.73
Theorie	2	$d = 3$

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Skalenrelationen

der kritischen Exponenten weiter. Zur Veranschaulichung siehe Abb. 6.21. Diese Schwierigkeiten verursachten Fehler für die Werte der Exponenten in der Größenordnung von ca. 10%.

Abhilfe könnten wahrscheinlich nur wesentlich größere Systemgrößen schaffen, durch die die Statistik auch in der Nähe des kritischen Laplace-Drucks verbessert würde. Auch würde damit die Probe insgesamt sicherlich homogener werden, da sich die vorhandenen Randeffekte nur noch auf relativ kleinere Bereiche auswirken würden. Durch die höhere Ordnung und eventuell auch kleineren Kugelabstände des auskristallisierten Randbereichs findet dort die Flüssigkeitsperkolation nämlich innerhalb eines kürzeren Intervalls statt. Zusätzlich könnte dieser Randbereich auf Grund seines zweidimensionalen Charakters unter Umständen die Exponenten in Richtung der Werte für zweidimensionale Gitter beeinflussen.

Wesentlich klarer hingegen waren die Ergebnisse bei der Bestimmung des Exponenten τ für die Verteilung der Clustergrößen an der Perkolationschwelle. An Abb. 6.18 erkennt man bereits klar, dass ein Potenzgesetz vorliegt. Die Standardabweichung der ermittelten Werte aller Proben liegt bei nur 5.2%, der Mittelwert sehr nahe am Literaturwert.

Auch die Skalenrelationen aus (3.7) und (3.8) lassen sich auf interne Unstimmigkeiten überprüfen, die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Werte für $\tau - \frac{\beta}{\beta+\gamma}$ liegen allesamt recht gut in der Nähe von 2, auch der erwartete Wert von $d = 3$ für $\frac{2\beta+\gamma}{\nu}$ wird von den meisten simulierten Flüssigkeitsverteilungen gut angenähert. Auffällig ist, dass die am Gefäßbrand kristallineren Proben noc1,2 und ruby1,2 hier allgemein niedrigere Werte als die polydisperseren haben, allerdings ist die Stichprobengröße nicht ausreichend, um hierüber gesicherte Aussagen machen zu können. Eine plausible Erklärung könnten dafür unter Umständen die Randbereiche liefern, auf denen die Perkolation sicherlich „zweidimensionale Anteile“ zeigt. Wie schon bei den Potenzgesetz-Exponenten sind die beobachteten Abweichungen von Theoriewerten insgesamt bei den verwendeten Rohdaten leider nicht zu umgehen.

Die insgesamt gute Übereinstimmung der kritischen Exponenten mit den in anderen Arbeiten bei wesentlich größeren Systemen erhaltenen sind ein gutes

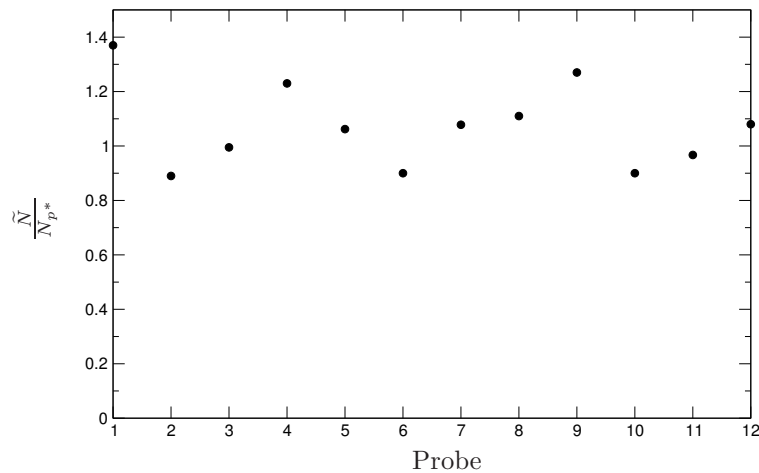


Abbildung 6.22: Abweichungen der geschätzten Überschneidungsanzahl an der Perkolationschwelle von der tatsächlich gemessenen. Die Messpunkte 1–4 stellen dense1–dense4 dar, 5–8 stehen für loose1–loose4, die restlichen vier für noc1, noc2, ruby1 und ruby2.

Anzeichen dafür, dass die Perkolationschwellen gut bestimmt wurden und dass die untersuchten Systemgrößen groß genug für belastbare Aussagen sind. Auch die Implementierung zeigte damit grundsätzlich korrektes Verhalten.

Anzahl der Überschneidungen an der Perkolationschwelle

Mit den im vorherigen Abschnitt erhaltenen Perkolationschwellen lässt sich aus Abb. 6.14(b) leicht die Anzahl der Überschneidungen pro Brücke ablesen. Sie liegt im Bereich zwischen 0.8 und 1.1, der Mittelwert bei 0.95, wobei die polydisperseren Proben *dense_i* und *loose_i* in der Regel deutlich höher, die anderen jedoch allesamt darunter lagen. Dies mag auf den ersten Blick wenig erscheinen, um Perkolation stattfinden zu lassen, ergibt aber im Hinblick auf die in Abschnitt 3.2 angestellten Überlegungen Sinn. Danach ist eine notwendige (und im Bethegitter hinreichende) Bedingung für Perkolation auf Gittern mit einer Koordinationszahl z , dass das Verhältnis von Kanten zu Knoten $\frac{E}{V} \geq \frac{1}{2} \frac{z}{z-1}$ ist. Für Flüssigkeitsbrücken auf einer dichtesten Kugelpackung ist $z = 8$, eine untere Schranke wäre damit $\frac{4}{7} \approx 0.57$. Selbst wenn von diesen 8 erreichbaren Nachbarbrücken jeweils zwei zusammengefasst werden, da sie die gleiche Nachbarkugel erreichen, liegt diese Schranke noch bei $\frac{2}{3}$. Damit liegt die mittlere Überschneidungszahl an der Perkolationschwelle vermutlich in einem gültigen Bereich. Immer noch vom regulären Gitter bzw. einer Koordinationszahl von 8 (vier pro Brücke) ausgehend, entspricht das Verhältnis von Überschneidungen zu Brücken Kantenbesetzungs-Wahrscheinlichkeiten von ungefähr 0.208 – 0.275, was sehr gut mit den Vorhersagen aus Abschnitt 6.1.3 ($w = 0.18 - 0.23$) übereinstimmt.

Vergleichswerte lassen sich aber auch aus den mittleren Winkelverteilungen erschließen. Dazu wurde zu jeder Probe an der Perkolationschwelle ($p = p^*$) der für Einzelbrücken (mit Kugelabstand $s = 0$) zum Laplace-Druck gehörende hal-

be Öffnungswinkel $\alpha(p^*)$ bestimmt. Das Integral über die Winkelverteilungen (Abb. 6.11) lieferte die für einen bestimmten Öffnungswinkel im Mittel vorhandene Anzahl $\tilde{N}(\alpha(p^*))$ an verbundenen Nachbarn. Die somit abgeschätzte Anzahl der Brücken lag für die untersuchten Proben im Mittel nur 7% über der tatsächlichen Anzahl N_{p^*} . Mit einem Kugelabstand von $s > 0$ wäre dieser Fehler noch etwas kleiner geworden. Die Abweichungen \tilde{N}/N_{p^*} dieser einfachen Approximation zur Simulation sind in Abb. 6.22 nochmals dargestellt.

Die tatsächlich gemessenen Verhältnisse von Überschneidungen zu Brücken liegen sehr nahe an Vorhersagen aus Berechnungen am fcc-Gitter. Damit zeigen sie, dass regelmäßige Gitter eine in diesem Fall brauchbare Näherung für zufällige Kugelschüttungen sind. Auch die Abschätzung über die mittleren Verteilungen brachte ein brauchbares Ergebnis. Dies bedeutet, dass für die Clusterbildung in zufälligen Kugelschüttungen vor allem die Verteilung der lokalen Anordnungen relevant ist, großräumigere Strukturen spielen keine messbare Rolle.

Flüssigkeitsvolumen an der Perkolationsschwelle

Die Simulation lieferte (Abb. 6.15(a)) auch Angaben zum in allen berechneten Brücken vorhandenen Flüssigkeitsvolumen. Notwendigerweise fehlerhaft wird diese Angabe natürlich, sobald sich Brücken überschneiden: Einerseits wird Volumen im Überschneidungsbereich überzählt, andererseits sind bei vorgegebenem Laplace-Druck diejenigen Dimere im energetischen Minimum, die mehr Volumen als die beiden Brücken zusammen besitzen. Je nach Probe fand die Perkolationsschwelle in der Simulation bei Flüssigkeitsanteilen (des gesamten Probenvolumens) von 3.5–5.1% statt, der Mittelwert lag bei $4.3(\pm 0.5)\%$. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß weit entfernt von den experimentellen Ergebnissen von ca. $12(\pm 2)\%$ [21] Flüssigkeitsvolumen. Im Experiment ist er natürlich auch nur ungenau zu bestimmen, da dort nur recht wenige Messdaten vorliegen und Perkolation auf Grund der in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Segmentierung nicht immer eindeutig festgestellt werden kann.

Das Volumen der vorhandenen Flüssigkeit ist damit wie erwartet ein Punkt, an dem die Simulation keine verlässlichen Aussagen machen kann. Obwohl das Volumen selbst für die Perkolation oder auch die Stabilität von Kugelanordnungen nicht direkt relevant ist, ist es der experimentell am Einfachsten regulierbare Parameter. Daher wäre ein Modell wünschenswert, das diesen Faktor mit einbeziehen könnte.

6.2.5 Fehlerquellen

Genauen Resultaten von Perkolationsschwellen oder Exponenten stehen eine Reihe von Hindernissen im Weg. Zum einen sind die Rohdaten, wie oben beschrieben, selbst schon mit Fehlern behaftet. Die Kugelmittelpunkte sind zwar in fast allen Fällen sehr genau bekannt, die Radien und damit Abstände zu Nachbarn unter Umständen jedoch nur sehr ungenau und von manuellen Einstellungen bei der Datenextraktion abhängig. Gerade bei geringen Laplace-Drücken spielt dies natürlich eine wesentliche Rolle für die Größe des Öffnungswinkels und die Existenz der Brücke überhaupt. Auch können eventuelle Artefakte der Röntgenotografie dazu führen, dass mehrere Kugeln als eine einzige gesehen bzw. einzelne Kugeln scheinbar aufgespalten werden. Dies kann zu scheinbaren großvolumigen Überschneidungen von Kugeln führen und damit zu unphysikalischen

Konfigurationen.

Die Präparation der Proben, insbesondere das Schütteln, Festklopfen und -drücken der Kugeln, führt unweigerlich zu Inhomogenitäten, die sich insbesondere in der Nähe des Behälterrandes durch unterschiedlichen Dichten bemerkbar machen könnten.

Die Größe der untersuchten Systeme lag im Allgemeinen in der Größenordnung von 10000 Kugeln. Damit sind zwar vernünftige Statistiken über Abstandsverteilungen, Nachbar-Nachbar-Winkel, usw. möglich, Probleme ergeben sich aber am Perkulationsübergang, sobald auch andere als der größte Cluster nicht mehr sehr klein gegenüber der Systemgröße sind. Dies tritt bereits in einigem Abstand des kritischen Punktes auf. Dadurch weisen die typischen Perkulationsübergänge eine Reihe von unstetigen Sprüngen auf, die eine genaue Bestimmung von Perkulationsschwelle und Exponenten unmöglich machen. Zwar lassen sich diese Probleme auf Grund der skalenfreien Clustergrößenverteilung wenigstens an der Perkulationsschwelle selbst nie ganz umgehen, etwas entfernt davon würden sich größere Modellsysteme jedoch positiv auf die Statistik auswirken.

Eine weitere Auswirkung der relativ kleinen simulierten Systeme ist durch Randeffekte bedingt. Bei den hoch monodispersen Proben `ruby1` und `ruby2` machten die auskristallisierten Randbereiche ungefähr die Hälfte des gesamten Probenvolumens aus. Selbst wenn die Probe insgesamt homogen und isotrop wäre, blieben Randbereiche störend etwa bei der Bestimmung von Kugel-Brücken-Verhältnissen oder Kontaktzahlen und Winkelverteilungen.

Bei komplett an Computern erzeugten Systemen besteht ein üblicher Ansatz zur Gewinnung besserer Statistiken darin, mehrere Konfigurationen mit den gleichen makroskopischen Eigenschaften, aber in verschiedenen mikroskopischen Realisierungen zu erzeugen. Die Resultate dieser Durchläufe werden dann gemittelt, so dass auch mit begrenzt zur Verfügung stehendem Arbeitsspeicher verlässlichere Aussagen getroffen werden können. Da bei dieser Arbeit allerdings experimentell gewonnene Rohdaten verwendet wurden, war der beschriebene Weg leider nicht möglich. Es standen hierfür nicht genug gleichartige Proben zur Verfügung. Auch wurde auf Grund der begrenzten Strahlzeit am ESRF jede Probe unterschiedlich präpariert, so dass eine direkte Mittelung der Ergebnisse nicht sinnvoll erschien.

Weitere, durch die Simulation selbst entstandene, Effekte müssen selbstverständlich auch untersucht werden. Die Verwendung der diskretisierten, linear interpolierten Brückenparameter an Stelle einer direkten Berechnung erzeugte zwar kleinere Abweichungen von „exakten“ Ergebnissen, diese Ungenauigkeiten waren aber weit unterhalb der durch die endliche Tomografieauflösung entstandenen. Außerdem sollten sich diese Schwankungen im Mittel ausgleichen, so dass keine großen Auswirkungen zu erwarten sind. Nicht zuletzt ist das implementierte Modell natürlich eine starke Vereinfachung der Realität, so dass eine experimentelle Realisierung immer wenigstens quantitative Unterschiede aufweisen wird.

6.2.6 Verbesserungsmöglichkeiten

Um die Simulation der Flüssigkeitsperkolation weiter zu verfeinern und aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten, bietet sich eine Reihe an Möglichkeiten an.

Bei der Verwendung von realen Kugelschüttungen aus den momentan erhältlichen Röntgentomografien gilt es abzuwägen zwischen Proben aus größeren Kugeln mit höherer Auflösung und mehr Kugeln mit größeren Auflösungsfehlern. Allgemein wären für diese Simulation trockene Proben oder Proben mit einer kontrastlosen Flüssigkeit am sinnvollsten, so ließen sich die meisten Segmentierungs- und Auflösungsprobleme verringern. Auch die mehrmalige Aufnahme gleichartiger Proben (jeweils neu gerührt und geschüttelt) könnte eine mehrmalige Simulation mit den gleichen Parametern und damit mittelungsfähige Ergebnisse produzieren. Optimal wären natürlich Proben mit wesentlich größeren Kugelanzahlen, so dass auch die Oberflächeneffekte vernachlässigbar klein würden.

Bei großen Systemgrößen wird momentan (2007/2008) allerdings der Arbeitsspeicher zunehmend eine beschränkende Rolle spielen. Nicht nur die Tabelle mit den vorberechneten Brückenparametern, sondern auch alle Kugeln, potentielle Brücken und Überschneidungen müssen inklusive ihrer Eigenschaften im Arbeitsspeicher existieren. Bei den mir für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Systemen wäre mehr als eine Verdoppelung der Seitenlängen kaum möglich gewesen. Höchstens durch einen deutlichen Mehreinsatz an Rechenkapazität könnte der Speicherbedarf unter Umständen reduziert werden.

6.3 Perkolation in computergenerierten Zufallsgeometrien

Neben realen Kugelschüttungen wurden auch solche verwendet, die vollständig am Computer erzeugt wurden. Wie in Abschnitt 4.4.3 bereits kurz beschrieben, wurde als Grundlage der künstlichen Zufallsgeometrien ein kubisch-flächenzentriertes Gitter verwendet, das zufällig modifiziert wurde. Im Wesentlichen konnten dabei die Ergebnisse aus Abschnitt 6.2 reproduziert werden, sie bestätigen damit weiter die Ähnlichkeit zu regulären Gittern.

6.3.1 Probenbeschreibung

Als Grundlage wurden in einem regulären fcc-Gitter angeordnete Kugeln verwendet, die daraufhin normalverteilt in eine zufällige Richtung verschoben wurden. Es wurden verschiedene Amplituden dieser Randomisierung angewandt, bei einem Kugeldurchmesser von 2 mit Breiten der Normalverteilungen von 0–1.2. Dabei waren Überschneidungen der Kugeln unvermeidlich, diese mussten dann bei der Simulation getrennt berücksichtigt werden.

Tomografiebilder stehen auf Grund der Herkunft der verwendeten Daten natürlich nicht zur Verfügung, dennoch erlauben die geometrischen Eigenschaften Aussagen über zu erwartendes Verhalten. Da sich die Kugeln teilweise überschneiden, und während der Simulation die Abstände auf einen fixen Wert gesetzt wurden, macht auch die Angabe einer Raumfüllung wenig Sinn.

Statistische Eigenschaften

In Abb. 6.23 sind die charakteristischen Eigenschaften der randomisierten fcc-Gitter dargestellt. Deutlich zu erkennen ist in Abb. 6.23(a), dass, wie zu erwarten war, fast die Hälfte aller Kontaktpunkte zu Schnitten zwischen Kugeln führt.

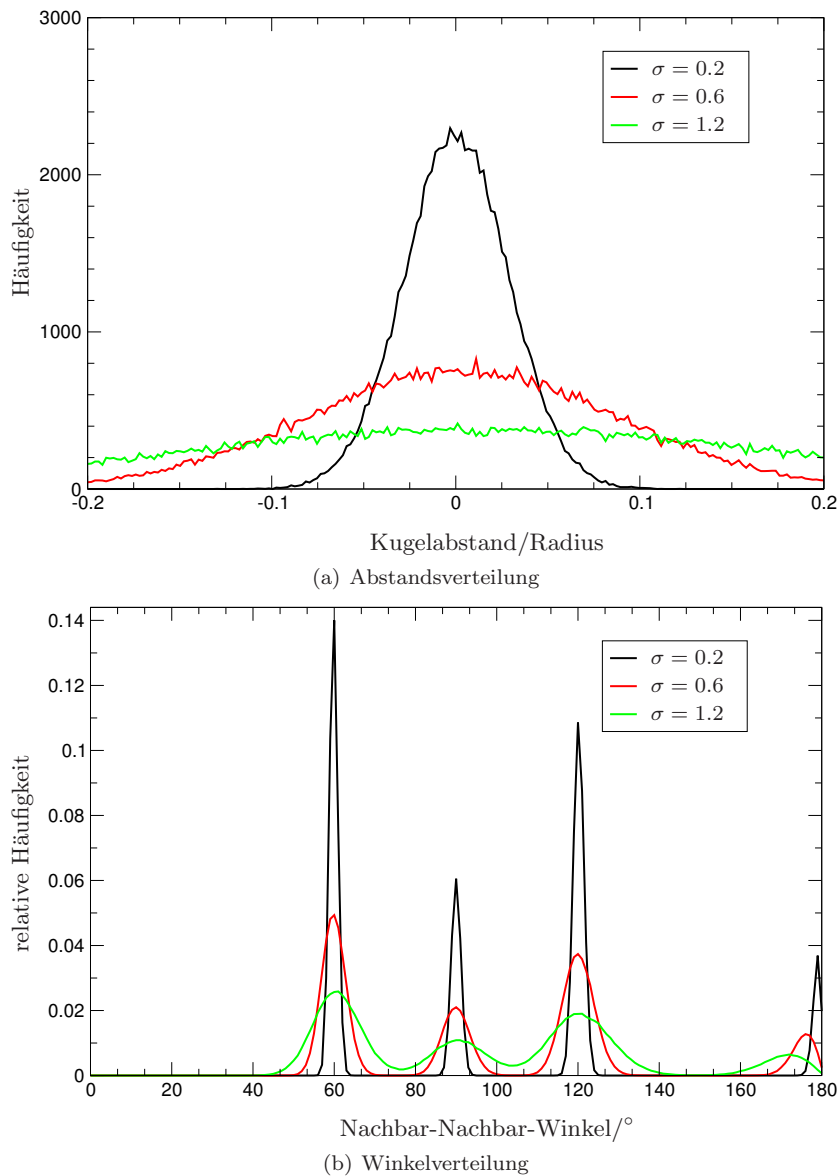


Abbildung 6.23: Charakterisierung der randomisierten fcc-Packungen, die räumliche Standardabweichung beträgt 0.2, 0.6 und 1.2 in Einheiten der Kugelradien. Deutlich sichtbar sind auch bei stärker verschobenen Kugeln noch die charakteristischen Winkel von 60° , 90° , 120° und 180° .

Für die Simulation bedeutete das, dass von den ursprünglichen 12 nächsten Nachbarn jeder Kugel mindestens 6 erhalten bleiben, die Koordinationszahl wird also höher als bei echten Kugelschüttungen liegen.

Bei den Nachbar-Nachbar-Winkeln aus Abb. 6.23(b) sind auch bei stärker verschobenen Kugeln die fcc-Maxima noch gut zu erkennen. Für die Perkolation dürfte dies aber kaum eine Rolle spielen, da nur der Anfangsverlauf der *Summe*

über die Winkelverteilung relevant ist. Dort ähnelt die Verteilung durchaus der Verteilung, die bei durch Röntgentomografie erhaltenen Daten beobachtet wird.

Vergleichbarkeit mit realen Kugelschüttungen

Auf Grund der nicht vermeidbaren Überschneidungen war ein leicht modifizierter Algorithmus nötig. Um eine einigermaßen realistische Situation darzustellen, wurden alle Abstände von Kugeln, die kleiner als 0.2 waren, auf den konstanten Wert von 0.05 gesetzt. Selbst wenn die dadurch entstandene Struktur aus Kugelmittelpunkten, Radien und Abständen keine physikalische Entsprechung mehr hat, sollte ihre Topologie dennoch in etwa der experimentell ermittelten Anordnungen entsprechen.

6.3.2 Simulationsdurchführung und -ergebnisse

Bezeichnung	Beschreibung
fcc1	$\sigma = 0.2$
fcc2	$\sigma = 0.6$
fcc2	$\sigma = 1.2$

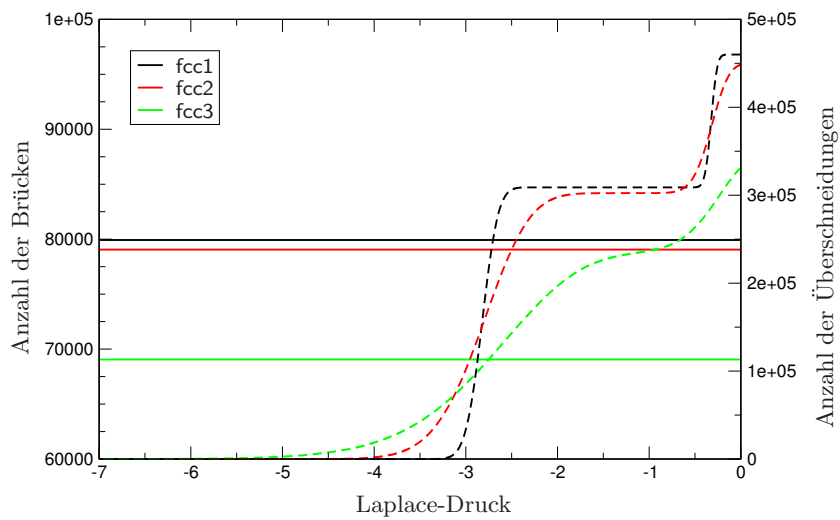
Tabelle 6.4: Die verwendeten randomisierten fcc-Packungen und ihre Standardabweichungen

Für die randomisierten fcc-Gitter wurden drei Simulationen durchgeführt, die Parametern der verwendeten Datensätze sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Die Proben bestanden jeweils aus 14256 Kugeln. Brücken waren — soweit energetisch möglich — erlaubt, sobald der Abstand zwischen zwei Kugeln mit Radius 1 kleiner als 0.2 wurde. In diesem Fall wurde intern mit einem Abstand von 0.05 weiter gerechnet.

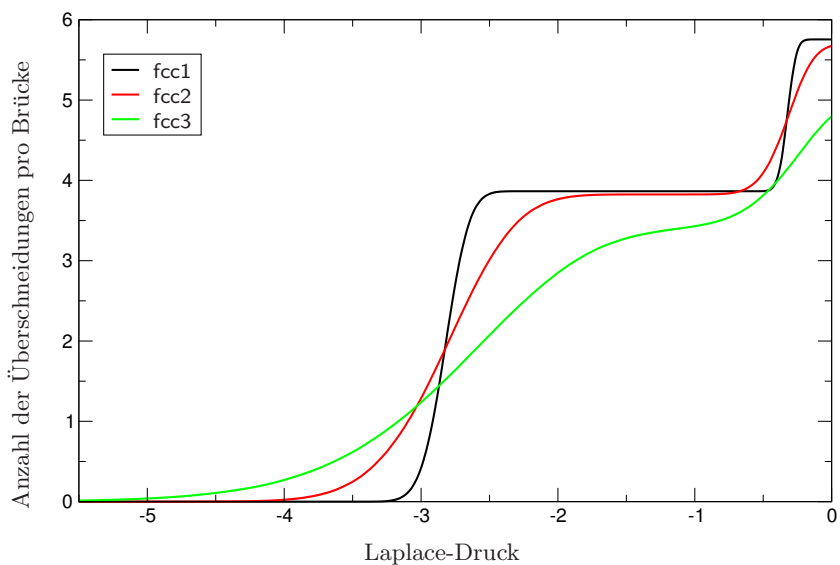
Auch diese Simulationen wurden auf dem vorhandenen Cluster durchgeführt, die Laufzeiten bewegten sich erwartungsgemäß im gleichen Rahmen wie bei den echt zufälligen Kugelschüttungen.

Die hierbei gewonnenen Daten sind in den Abbildungen 6.24–6.26 zu sehen. Deutlich wird allgemein, dass die noch vorhandenen Grundstrukturen des ursprünglichen fcc-Gitters immer noch einen großen Einfluss auf die Bildung von Überschneidungen haben. Für die Perkolation selbst ist dies jedoch nicht sehr bedeutsam, da sie bereits in einem eher frühen Stadium stattfindet, in dem nur die nächsten Nachbarbrücken verbunden werden. Mit zunehmender Stärke der Randomisierung nehmen diese Effekte jedoch ab, die maximalen Steigungen nehmen ab, an Stelle von stufenförmigen treten kontinuierlichere Übergänge.

Da der fixe Abstand zwischen zwei Kugeln mit 0.05 recht klein ist, existieren alle Brücken die ganze Simulation hinweg, erst bei deutlich geringeren Drücken würden alle Brücken auf einmal instabil. Daher ist hier auch die Anzahl der Überschneidungen in Abb. 6.24(a) direkt proportional zur mittleren Anzahl pro Brücke in Abb. 6.24(b). Da teilweise Durchdringungen von Kugeln möglich waren, ist die Anzahl der erreichten Überschneidungen mit ca. 5–6 deutlich höher als bei realen Kugelschüttungen. Das vor allem bei den noch geordneteren Proben sichtbare Plateau entspricht einem halben Öffnungswinkel α zwischen 30° und 45° .



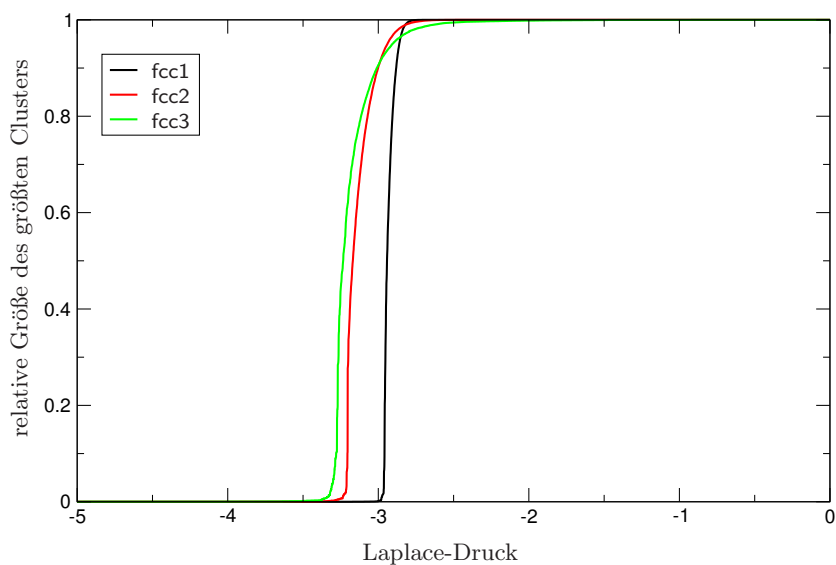
(a) Anzahl der Brücken und Überschneidungen



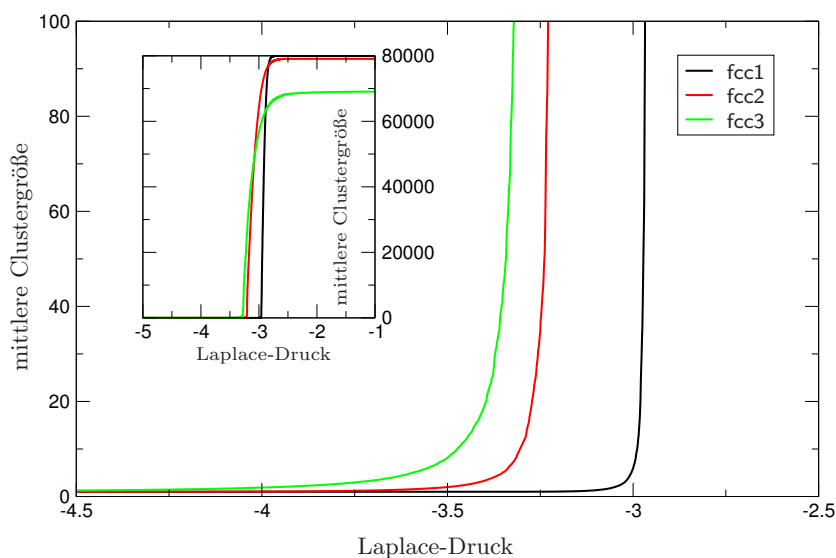
(b) Überschneidungen pro Brücke

Abbildung 6.24: Entwicklung der Brücken und Überschneidungen. Auf Grund des fixen Kugelabstands ist im beobachteten Bereich die Anzahl der Brücken konstant.

Die Clustergrößenentwicklung ist in Abb. 6.25 dargestellt, auch hier sind deutlich die Auswirkungen des Ordnungsgrads sichtbar. Erwartungsgemäß ist der Kurvenverlauf für geordnetere Proben steiler, der Perkulationsübergang ist schneller. Der für stärker randomisierte Datensätze niedrigere Laplace-Druck an der Perkulationsschwelle lässt sich durch die breitere Winkelverteilung aus Abb. 6.23(b) bzw. das frühere Einsetzen von Überschneidungen (Abb. 6.24(a)) erklären: Zur Perkolation ist eben bei Weitem nicht nötig, dass eine Brücke mit allen (vier) benachbarten Brücken verbunden ist, es reichen bereits wesentlich



(a) Relative Größe des größten Clusters



(b) Mittlere Clustergröße, auch hier ist ein Anstieg nach dem Potenzgesetz bereits mehrere Größenordnungen vor Erreichen der Sättigung zu beobachten

Abbildung 6.25: Entwicklung der Clustergrößen

weniger aus (im Grenzfall des Bethegitters eine einzige).

Die Korrelationslänge für Clusterzugehörigkeiten (Abb. 6.26) zeigt wie schon die Clustergrößen ein charakteristisches Potenzgesetz, das erst durch die Systemgröße limitiert wird. An der Perkolationschwelle selbst zeigt auch die Clustergrößenverteilung (Abb. 6.27) eine über mehrere Dekaden sichtbare Verteilung, die dem Potenzgesetz folgt.

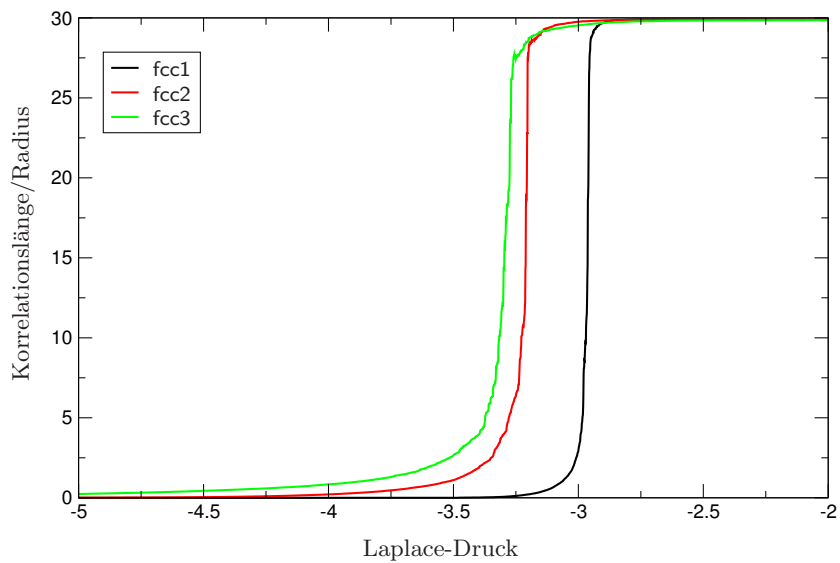


Abbildung 6.26: Korrelationslänge in Abhängigkeit des Laplace-Drucks

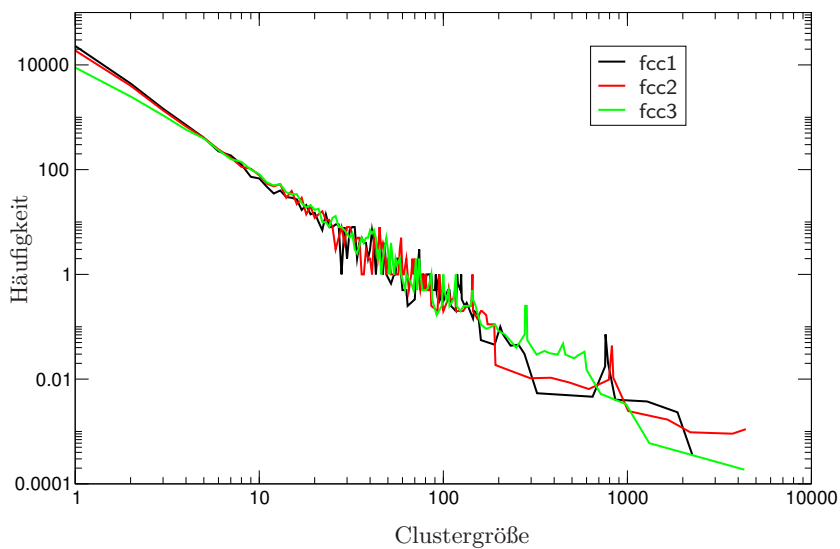


Abbildung 6.27: Clustergrößenverteilung an der Perkolationschwelle

6.3.3 Perkulationscharakteristiken

Auch für die randomisierten fcc-Gitter lassen sich die kritischen Exponenten bestimmen, sie sind in Tabelle 6.5 aufgelistet und in Abb. 6.28 grafisch abgebildet. Im Allgemeinen waren die Ergebnisse aussagekräftiger und lagen näher an den in der Literatur angegebenen Werten als bei den untersuchten echten Kugelschüttungen. Eine Ausnahme hiervon bildete der Exponent ν der Korrelationslänge mit größeren Schwankungen.

Probe	β (p^*)	γ (p^*)	ν	τ
fcc1	0.434 (-2.959)	1.705 (-2.959)	0.816	2.115
fcc2	0.361 (-3.209)	1.626 (-3.204)	0.862	2.172
fcc3	0.321 (-3.273)	1.634 (-3.276)	0.805	2.262
Mittelwert	0.37	1.66	0.83	2.18
Standardabweichung	15.5%	2.6%	3.7%	3.4%
Literaturwert	0.41	1.80	0.88	2.18

Tabelle 6.5: Exponenten und Perkolationschwel­len p^* der untersuchten Proben. Der Fehler von β, γ, ν liegt geschätzt bei über 10%, der Fehler von τ bei ca. 5% und der der Perkolationschwel­len noch darunter.

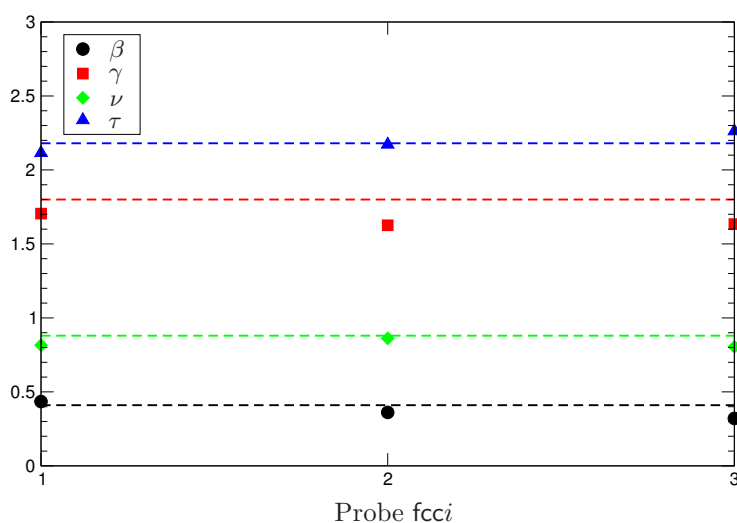


Abbildung 6.28: Gemessene Exponenten bei randomisierten fcc-Gittern und theoretisch zu erwartende Werte (als gestrichelte Linien dargestellt)

Skalenrelationen

Die geforderten Skalenrelationen (Gleichungen (3.7) und (3.8)) sind auch bei den zufälligen fcc-Gittern im Großen und Ganzen erfüllt (siehe auch Tabelle 6.6). Die Abweichungen von den Theoriewerten beschränken sich auf ein Maß, das im Rahmen der durch die geringe Systemgröße verursachten statistischen Ungenauigkeiten zu erwarten war.

Probe	$\tau - \frac{\beta}{\beta+\gamma}$	$\frac{2\beta+\gamma}{\nu}$
fcc1	1.91	3.15
fcc2	1.99	2.72
fcc3	2.10	2.83
Theorie	2	$d = 3$

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Skalenrelationen

Anzahl von Überschneidungen an der Perkolationsschwelle

Die mittlere Anzahl der Überschneidungen pro Brücke nahm an der Perkolationsschwelle zu von 0.66 für die noch sehr geordnete Probe fcc1 auf 0.86 bei fcc3. Bezogen auf die im fcc-Gitter möglichen vier Überschneidungen pro Kugel ergibt sich bei diesen Proben im Mittel eine Bond-Wahrscheinlichkeit von 0.19. Ebenso wie bei realen Kugelschüttungen ist dieses Ergebnis durch die theoretischen Vorhersagen aus Abschnitt 6.1.3 gedeckt, die dort aufgeführte untere Schranke des Kanten-Knoten-Verhältnisses von 0.59 ist auch erfüllt. Dass hier die kritische Bond-Wahrscheinlichkeit eher im unteren Bereich lag, könnte daran liegen, dass die Wahrscheinlichkeiten für Überschneidungen nicht unabhängig voneinander sind, sondern miteinander korrelieren: Wenn eine Brücke soweit anwächst, dass sie sich mit einem Nachbarn überschneidet, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, auch andere Nachbarn zu berühren. Dadurch ist insgesamt die Wahrscheinlichkeit höher als in normalerweise betrachteten Graphen, dass neue Kanten zu bereits existierenden Clustern gehören.

Fehlerquellen

Einer der wichtigsten Abweichungen von „echten“ Kugelschüttungen lag sicherlich in den auf einen konstanten Wert gesetzten Kugelabständen. Dadurch (und durch die exakt gleich großen Kugelradien) wurde das Aufbrechen von Brücken verhindert bzw. die Existenz aller Brücken war zu jedem Zeitpunkt gleich. Somit entsprach die Simulation einer echten Bond-Perkolation ohne gleichzeitiges Entfernen/Hinzufügen von Knoten. Da die Kugelanzahl mit etwas über 14 000 auch nicht sehr groß war, konnten statistische Probleme wiederum nicht ausgeschlossen werden.

6.3.4 Vergleich mit realen Kugelschüttungen

Sowohl die künstlich erzeugten Proben selbst als auch ihre Simulationsergebnisse unterscheiden sich zum Teil erheblich von denen der Tomografiedaten. Durch diese Unterschiede lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die typischen Eigenschaften der Flüssigkeitsperkolation in zufälligen Kugelschüttungen ziehen.

Die größten Probleme der realen Kugelschüttungen bestanden in Artefakten auf Grund von nichtsphärischen zusammenhängenden Voxelgruppen sowie in den teils ungenauen Abständen. Die Ursachen dieser inhärenten Fehler — Artefakte und beschränktes Auflösungsvermögen der Röntgentomografie — spielten bei am Computer generierten Daten natürlich keine Rolle. Dennoch traten durch den einfachen Erzeugungsalgorithmus ähnliche Effekte auf. Auch hier überschnitten sich Kugeln, im Mittel sogar jedes zweite Kugelpaar. Weil die Überschneidungen hier wesentlich größer sind als bei den Tomografiedaten, wurden die Abstände alle auf einen festen positiven Wert gesetzt. Zusammen mit den exakt gleich großen Kugeln bedeutete dies, dass alle Brücken identisch waren und nur noch Faktoren wie Koordinationszahlen, Nachbarwinkel und die Verteilung von Kreisen im dadurch definierten Graphen relevant waren.

Die Winkel der hier untersuchten Proben weisen auch nach der Randomisierung immer noch starke Bezüge zu den ursprünglichen Maxima des fcc-Gitters auf. Dies äußert sich beim Anstieg der Überschneidungen in Plateaus, die jeweils für die Lücken in der Winkelverteilung stehen. Für die durchgeführte Untersuchung haben jedoch nur die Winkel bis ca. 60° Einfluss, da diese für eine

vollständige Perkolation bereits ausreichend sind. In diesem relevanten Bereich zeigt sich eine recht weitgehende Ähnlichkeit zu den realen Kugelschüttungen.

Auf Grund des experimentellen Aufbaus lagen die Tomografiedaten in Form eines abgeflachten Zylinders vor, in dem die Ausdehnung in xy -Richtung deutlich größer als in z -Richtung war. Diese Beschränkungen gab es für die künstlich erzeugten Packungen nicht, es wurde einfach ein Quader von ca. $20 \times 20 \times 20$ in Einheiten des Kugeldurchmessers erzeugt. Damit liegen immer noch ungefähr 20% der Kugeln an der Oberfläche, also auch nicht wesentlich weniger als bei den Tomografiedaten.

Ein weiterer Unterschied, der in Bezug auf den für Perkolation benötigten Laplace-Druck wichtig sein dürfte, liegt in der Koordinationszahl der Kugeln begründet. Dadurch, dass bei nur leicht verschobenen fcc-Gittern immer noch fast 12 Brücken pro Kugel existieren, sind die Winkel zwischen benachbarten Brücken im Mittel kleiner, dies wiederum erhöht die Wahrscheinlichkeit von Perkolation bei geringeren Drücken etwas. Allerdings erhöht sich durch die höhere Anzahl an Verbindungen pro Volumen auch die Wahrscheinlichkeit für geschlossene Wege im Graphen der Brücken und Überschneidungen, so dass dieser Effekt teilweise wieder aufgehoben werden dürfte.

Schließlich waren die künstlich erzeugten Konfigurationen trotz der Randomisierung der Kugelzentren immer noch ziemlich regulär ausgerichtet, wie bei den experimentellen Daten im Randbereich an der Gefäßwand. Was dort zu Inhomogenitäten führte, war hier allerdings gleichmäßig überall der Fall und führte daher nicht zu unterschiedlichem Verhalten in unterschiedlichen Wertebereichen.

Insgesamt waren keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen den beiden Probenotypen festzustellen, was Perkolationsschwelle oder kritische Exponenten betraf. Ihre Wertebereiche überlappen sich deutlich. Die Perkolationsschwelle selbst hängt demnach offenbar neben dem Abstand der Kugeln voneinander vor allem von der Verteilung der Brücken-Brücken-Winkel ab.

Die Verläufe der Überschneidungen pro Brücke (siehe Abb. 6.14(b) bzw. Abb. 6.24(b)) unterscheiden sich insgesamt zwar deutlich, im relevanten Bereich der ersten Überschneidungen, bis zu einem Wert von ungefähr 1, sind sie jedoch sehr ähnlich. Dies lässt auf ähnliches Verhalten und generelle Vergleichbarkeit der gewonnenen Daten schließen.

Die größten Unterschiede zwischen Röntgentomografie- und künstlichen Daten treten bei der Bestimmung der Exponenten zu Tage. Auf Grund der den realen Modellen eigenen Inhomogenitäten weisen die Parameter dort an der Perkolationsschwelle starke Sprünge auf, die vermutlich von perkolationsartigem Verhalten in den jeweiligen Regionen mit unterschiedlichen Eigenschaften herrühren. Diese Sprünge treten bei den am Computer erzeugten Modellen nicht so stark auf.

Dass die Ergebnisse auf randomisierten fcc-Gittern im Großen und Ganzen denen auf experimentell gewonnenen Daten gleichen, ist ein weiterer Hinweis auf die Unabhängigkeit der Flüssigkeitsausbreitung von der exakten Anordnung der Kugelschüttungen.

6.4 Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung der in den vorhergehenden Abschnitten dargelegten Ergebnisse lassen sich ein paar Resultate und Schlussfolgerungen als besonders

relevant hervorheben. Auch wenn in dieser Arbeit keine exakten Vorhersagen über die Perkolationschwelle von Flüssigkeit in Granulaten getroffen werden konnten (und vielleicht nie getroffen werden können), so wurde das verwendete Modell doch in wesentlichen Punkten bestätigt und führte zu einigen interessanten Aussagen. Im Rahmen der Erwartungen bildet es die Realität von echten feuchten Kugelschüttungen gut ab und erlaubt grobe Vorhersagen für die Perkolationschwelle.

Gültigkeit der Simulation

Bezüglich des minimalen Brückenmodells selbst gibt es zwei Hauptfragen, die kritisch beleuchtet werden müssen, sie betreffen die Aussagekraft für reale Granulate und die direkte Anwendbarkeit der Perkolationsstheorie:

Ist die getroffene und ohne Zweifel stark vereinfachende Annahme der Lokalität der Brücken, die sich durch Koaleszenz gegenseitig in ihrer Ausdehnung nicht beeinflussen, gerechtfertigt oder ist sie zu stark und entfernt das Modell zu weit von der Realität? Als Parameter der Brückenentwicklung wurde der Laplace-Druck p gewählt; taugt er, um die Cluster in den Worten der Perkolationsstheorie zu beschreiben oder ist das Verhältnis von Druck zur Anzahl der Überschneidungen zu nicht-linear? Und wie wirken sich die eventuell neu auftauchenden bzw. abbrechenden Brücken (Sites im Bondperkolationsgraphen) auf die Perkolationsaus?

Glücklicherweise scheinen diese Bedenken nach den Simulationsergebnissen ausgeräumt werden zu können. Die Anzahl der Brückenüberlappungen ist an der Perkolationschwelle wenigstens ausreichend linear abhängig vom Laplace-Druck (Abb. 6.19). Auch dass die Potenzgesetz-Exponenten im Rahmen der möglichen Statistik mit den Literaturwerten übereinstimmen und die Skalenrelationen recht gut erfüllen (Abschnitte 6.2.4 und 6.3.3), zeigt, dass die Ergebnisse der Perkolationsstheorie ohne größere Schwierigkeiten angewandt werden können und dass die Probengrößen wenigstens für grundsätzliche Aussagen ausreichend groß sind.

Wichtiger noch ist jedoch sicherlich die Vergleichbarkeit der Resultate mit denen der experimentellen Daten. Dass das Flüssigkeitsvolumen der Simulation deutlich kleiner ist als bei Röntgentomografien gemessen, verwundert nicht, schließlich wird die Morphologie bei Koaleszenz (Abschnitt 2.3.2) bewusst nicht berücksichtigt und weiterhin von einzelnen Brücken ausgegangen. Dennoch ist bei der Simulation wie auch im Experiment die zusammenhaltende Kraft über weite Strecken beinahe konstant (Abb. 6.15(b)). Auch das Auftreten und die Form von Clustern (Abb. 6.14(a)) ergibt sich bei ähnlichen Laplace-Drücken wie experimentell beobachtet. Damit scheint das Modell die Realität nicht zu weit zu vereinfachen und Vorhersagen treffen zu können.

Bestimmung der Perkolationschwelle

Entgegen ersten Annahmen hatte die Packungsdichte der verwendeten Kugelpackungen keinen merklichen Einfluss auf die Perkolationschwelle. Deutlich wichtiger war die Verteilung der Winkel zwischen benachbarten Kugeln. Offenbar ist für die Perkolationschwelle von Flüssigkeitsclustern allein ausschlaggebend,

ab welchem Winkel überhaupt benachbarte Brücken erreicht werden können, wie viele dies genau sind, scheint eher zweitrangig.

Eines der wichtigsten Ergebnisse ist zweifelsohne, dass die genaue Positionierung der Kugeln keine große Rolle spielt: Berechnungen zur Brückenperkolations auf regulären fcc-Kugelpackungen (Abschnitt 6.1.3) stimmen sehr gut mit den Simulationsergebnissen überein (S. 65). Dort fiel außerdem der ebenfalls durchgeführte Vergleich zwischen der direkt simulierten Anzahl an Überschneidungen und der indirekt berechneten aus Druck-Winkel-Kurve und Winkelverteilungen unerwartet positiv aus. All dies sind deutliche Hinweise darauf, dass die exakte Konfiguration wenig Einfluss auf die Ausbreitung von Flüssigkeit hat. Die mittleren Verteilungen der wichtigen geometrischen Größen scheinen zur Beschreibung von Flüssigkeitsclustern ausreichend zu sein.

Auch dass die Verwendung von künstlich erzeugten Kugelschüttungen, mit nochmals deutlich anderen lokalen Konfigurationen, wiederum ähnliche Bondwahrscheinlichkeiten aufwies, stützt dieses Resultat.

Kapitel 7

Schlussbemerkungen

7.1 Fazit

In dieser Arbeit wurde ein minimales Modell zur numerischen Simulation von Flüssigkeitsclustern in zufälligen Kugelschüttungen entworfen und angewandt, die Ergebnisse wurden theoretischen und experimentellen Werten gegenübergestellt. Dazu wurde auch die Perkolation von Flüssigkeitsbrücken auf regulären Gittern untersucht und Abschätzungen für die Perkolationsschwelle gegeben. Diese wurden durch die numerischen Rechnungen bestätigt.

Als Grundlage der Simulationen wurden sowohl mittels Röntgentomografie vermessene Kugelschüttungen als auch mit rudimentären Methoden numerisch erzeugte Anordnungen verwendet. Erstere erlaubten den Vergleich mit Daten zur Clusterbildung und zum Perkolationsübergang, während letztere einen Test für die weitgehende Unabhängigkeit der beobachteten Effekte von den globalen Strukturen darstellten.

Schwierigkeiten entstanden vor allem durch Unsicherheiten bezüglich der Fehler der verwendeten Rohdaten sowie durch begrenzte Systemgrößen, die den vorhandenen Rechenkapazitäten geschuldet waren. Dennoch waren die Ergebnisse ausreichend signifikant, um klare Schlussfolgerungen zuzulassen.

Durch diese Arbeit konnte verifiziert werden, dass das verwendete Modell Teile der Realität korrekt abbildet und für Vorhersagen prinzipiell brauchbar ist. Die Perkolation hängt demnach nicht wesentlich von der langreichweitigen Anordnung der Kugeln zueinander, sondern vor allem von der Verteilung der Winkel zwischen den nächsten Nachbarn ab. Zur Beschreibung der Flüssigkeitsverteilung reicht offenbar die mittlere Winkelverteilung aus. Globale Strukturen oder Parameter wie Abstandsverteilungen, Packungsdichten oder Radienverhältnisse der Kugeln scheinen keine wesentliche Rolle zu spielen. Dadurch ist es auch möglich, das fcc-Gitter als vereinfachtes Modell für Kugelanordnungen heranzuziehen, da es lokal viele Eigenschaften mit zufälligen Kugelschüttungen teilt. So können Berechnungen auf dem fcc-Gitter recht gute Vorhersagen für die Flüssigkeitsperkolation in der Realität treffen.

7.2 Ausblick

Die Verteilung von Flüssigkeit in zufälligen Geometrien bleibt natürlich auch nach dieser Arbeit noch ein weites Feld für weitere Forschungen. Ansatzpunkte bieten sich zum Beispiel in Weiterentwicklungen des hier implementierten Modells:

Die Analyse der entstandenen Cluster kann ohne allzu großen Aufwand noch wesentlich weiter geführt werden. So bietet sich zum Beispiel an, die lokalen Strukturen des Brücken-Graphen genauer zu untersuchen. Interessant wäre, wie viele Dreiecke, Tetraeder oder größere, noch einfach numerisch berechenbare Strukturen auftauchen oder wie lange ein Random Walk zwischen den Flüssigkeitsbrücken typischerweise für die Rückkehr an die Startposition bräuchte. Mit diesen Analysen könnte das genaue Einsetzen der Perkolation sicherlich noch genauer verstanden werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit experimentellen Resultaten könnten auch andere Verfahren zur Volumenberechnung der Flüssigkeit dienen, zum Beispiel, indem auch Überschneidungen ein Volumen zugewiesen bekämen, dass sich aus der Abweichung von Einzelbrücken zu Dimeren oder Trimeren ergäbe. Dem in Abschnitt 2.3.2 angesprochenen Verhalten von komplexeren Clustern könnte Rechnung getragen werden, indem Dimere unter Umständen die Neubildung einer Brücke im eingeschlossenen Winkel erlauben. Solche Kooperativitätseffekte könnten auch das eigentlich vorhandene hysteretische Verhalten von benetzten Oberflächen nachbilden.

Mehr Informationen über das genaue Verhalten an der Perkolationsschwelle wären auch möglich, indem mit besseren Ausgangsdaten und vor allem größeren Systemen gearbeitet würde. Eine bessere Auflösung der Tomografiedaten könnte Aussagen über die Relevanz der Kugelabstände und Packungsdichten mit höherer Sicherheit bestätigen, als dies momentan möglich ist. Zusätzlich wären damit die Perkolationsschwelle und vor allem die Laplace-Drücke im Experiment als Vergleichswerte genauer als bisher bekannt. Systeme aus mehr Kugeln wären aber auch mit allein numerisch generierten Daten möglich, diese sollten dann aber auch realistischer gepackt sein.

Schließlich — auch um belastbare Aussagen für realen Sand oder Gestein machen zu können — ist es sicherlich interessant, ein allgemeineres Modell zu entwickeln, das auch auf andere Geometrien anwendbar ist. Dafür würden Kugeln zum Beispiel durch Ellipsoide, Zylinder oder Polyeder ersetzt. Ob und unter welchen anderen Annahmen ein solches Modell praktikabel umsetzbar wäre, bleibt jedoch offen.

7.3 Danksagungen

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mir diese Diplomarbeit ermöglicht haben:

- Bei Herrn Prof. Stephan Herminghaus für die Möglichkeit, die Arbeit am Institut für nichtlineare Dynamik durchführen zu können.
- Besonders bei Dr. Martin Brinkmann für die exzellente Betreuung und die Anregungen in vielen Gesprächen.
- Bei Mario Scheel für die Tomografiedaten und viele anregende Gespräche.

- Auch bei allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die angenehme Atmosphäre.
- Bei meinen Eltern dafür, dass ich auch durch sie meine Liebe zur Physik entwickelt habe und dass sie mich während meiner Studienzeit immer unterstützt haben.
- Ganz besonders bei Miriam dafür, dass sie immer für mich da war, während ich diese Arbeit erstellt habe.

Kapitel 8

Literaturverzeichnis

- [1] Li, B. L., C. Loehle und D. Malon: *Microbial transport through heterogeneous porous media: Random walk, fractal, and percolation approaches*. Ecological Modelling, 85(2–3):285–302, März 1996, ISSN 0304–3800.
- [2] King, P. R., S. V. Buldyrev, N. V. Dokholyan, S. Havlin, Y. Lee, G. Paul und H. E. Stanley: *Applications of statistical physics to the oil industry: predicting oil recovery using percolation theory*. Physica A, 274(1–2):60–66, Dezember 1999, ISSN 0378-4371.
- [3] Pietsch, W. B.: *Tensile strength of granular materials*. Nature, 217:736–737, Februar 1968.
- [4] Albert, R., I. Albert, D. Hornbaker, P. Schiffer und A. L. Barabási: *Maximum angle of stability in wet and dry spherical granular media*. Phys. Rev. E, 56(6):R6271–R6274, Dezember 1997.
- [5] Hornbaker, D.J. und R. Albert: *What keeps sandcastles standing? (Cover story)*. Nature, 387(6635):765–, 1997, ISSN 00280836.
- [6] Broadbent, S. R. und J. M. Hammersley: *Percolation processes. I. Crystals and Mazes*. In: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Band 53 der Reihe *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Seiten 629–641, Juli 1957.
- [7] Sykes, M. F.: *Exact critical percolation probabilities for site and bond problems in two dimensions*. Journal of Mathematical Physics (N.Y.), 5:1117–1127, 1964.
- [8] Ziff, R. M.: *Determination of the bond percolation threshold for the kagomé lattice*. Journal of Physics A, 30:5351–5359, 1997.
- [9] Suding, P. N.: *Site percolation thresholds for Archimedean lattices*. Phys. Rev. E, 60:275–283, 1999.
- [10] Ziff, R. M.: *Percolation on lattices of the kagome class*. Noch nicht veröffentlicht, 2008.
- [11] Stauffer, D. und A. Aharony: *Perkolationstheorie. Eine Einführung*. Wiley-VCH, 1995, ISBN 3527293345.

- [12] Young, Th.: *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95:65–87, 1805, ISSN 02610523.
- [13] Fisher, R. A.: *On the capillary forces in an ideal soil; Correction of formulae given by W. B. Haines*. Journal of Agricultural Science, 16(Part 3):492–505, Juli 1926, ISSN 0021-8596.
- [14] Brinkmann, M. und R. Lipowsky: *Wetting morphologies on substrates with striped surface domains*. Journal of Applied Physics, 92(8):4296–4306, Oktober 2002, ISSN 0021-8979.
- [15] Herminghaus, S.: *Dynamics of wet granular matter*. Advances in Physics, 54(3):221–261, 2005, ISSN 00018732.
- [16] Scheel, M., R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach und S. Herminghaus: *Morphological clues to wet granular pile stability*. Nature Materials, 7:189–193, März 2008, ISSN 1476-1122.
- [17] Rowlinson, J. S. und B. Widom: *Molecular Theory of Capillarity*. Dover Publications, 2003, ISBN 0486425444.
- [18] Princen, H. M.: *Comments on effect of capillary liquid on force of adhesion between spherical solid particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 26(2):249, 1968, ISSN 0021-9797.
- [19] Bilder mit freundlicher Genehmigung durch Martin Brinkmann.
- [20] Bilder mit freundlicher Genehmigung durch Mario Scheel.
- [21] Scheel, Mario. Persönliche Kommunikation, 2008.
- [22] Kesten, H.: *The critical probability of bond percolation on the square lattice equals 1/2*. Communications in Mathematical Physics, 74:41–59, Februar 1980.
- [23] Ballesteros, H. G., L. A. Fernandez, V. Martin-Mayor, A. M. Sudupe, G. Parisi und J. J. Ruiz-Lorenzo: *Scaling corrections: Site percolation and Ising model in three dimensions*. Journal of Physics A: Mathematical and General, 32(1):1–13, 1999.
- [24] Lorenz, Ch. D. und R. M. Ziff: *Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the sc, fcc, and bcc lattices*. Phys. Rev. E, 57(1):230–236, Januar 1998.
- [25] Lorenz, Ch. D. und R. M. Ziff: *Universality of the excess number of clusters and the crossing probability function in three-dimensional percolation*. Journal of Physics A: Mathematical and General, 31(40):8147–8157, 1998.
- [26] Aste, T.: *Variations around disordered close packing*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(24):2361–2390, 2005.
- [27] Bernal, J. D., I. A. Cherry, J. L. Finney und K. R. Knight: *An Optical Machine for Measuring Sphere Coordinates in Random Packings*. Journal of Physics E—Scientific Instruments, 3(5):388–, 1970, ISSN 0022-3735.

-
- [28] Finney, J. L.: *Random packings and the structure of the liquid state*. PhD dissertation, Birbeck College, University of London, London, 1968.
- [29] Finney, J. L.: *Random Packings and the Structure of Simple Liquids. I. The Geometry of Random Close Packing*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 319:479–493, November 1970, ISSN 00804630.
- [30] Aste, T., M. Saadatfar, A. Sakellariou und T. J. Senden: *Investigating the geometrical structure of disordered sphere packings*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 339:16–23, August 2004.
- [31] Aste, T., M. Saadatfar und T. J. Senden: *Geometrical structure of disordered sphere packings*. Phys. Rev. E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 71(6):061302, 2005.
- [32] Aste, T.: *Volume Fluctuations and Geometrical Constraints in Granular Packs*. Phys. Rev. Lett., 96(1):018002, 2006.
- [33] Moukarzel, C. F.: *Isostatic Phase Transition and Instability in Stiff Granular Materials*. Phys. Rev. Lett., 81(8):1634–1637, August 1998.
- [34] Hales, Th. C.: *A proof of the Kepler conjecture*. Annals of Mathematics, 162(3):1063–1183, November 2005.
- [35] Onoda, G. Y. und E. G. Liniger: *Random loose packings of uniform spheres and the dilatancy onset*. Phys. Rev. Lett., 64(22):2727–2730, Mai 1990.
- [36] Clarke, A. S. und H. Jónsson: *Structural changes accompanying densification of random hard-sphere packings*. Phys. Rev. E, 47(6):3975–3984, Juni 1993.
- [37] Torquato, S., O. U. Uche und F. H. Stillinger: *Random sequential addition of hard spheres in high Euclidean dimensions*. Phys. Rev. E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 74(6):061308, 2006.
- [38] Brakke, K. A.: *The Surface Evolver*. Experimental Mathematics, 1(1):141–165, 1992.
- [39] Brakke, K. A.: *The surface evolver and the stability of liquid surfaces*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical physical and engineering sciences, 354(1715):2143–2157, September 1996.
- [40] Siek, J., L. Q. Lee und A. Lumsdaine: *The Boost Graph Library: User guide and reference manual*. Addison-Wesley, 2002.
- [41] Object Management Group: *UML 2.1.2*, November 2007. <http://www.omg.org/spec/UML/2.1.2/>, Unified Modeling Language 2.1.2.
- [42] Wells, D. und Ch. Young: *Ray Tracing Creations*. Waite Group, Juli 1993, ISBN 1878739271.