

Statistische Physik stochastischer Geometrien

Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Physik
der Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von
Uwe Brodatzki
aus Aschaffenburg

Juni 2003
WUB-DIS 03-5

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20050195

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20050195>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Physikalische Systeme und deren Morphologie	1
1.2	Kolloide	5
1.2.1	Entropie getriebene Systeme	5
1.2.2	Benetzung von Kolloiden in binären Flüssigkeiten	7
1.3	Topologie getriebene Systeme	10
I	Methode	13
2	Modell	15
2.1	Boolesche Kornmodell	15
2.2	Morphologische Maße	17
2.2.1	Minkowski-Funktionale	19
2.2.2	Satz von Hadwiger	22
2.3	Morphologischer Hamiltonian	24
3	Algorithmus	27
3.1	Einleitung	27
3.2	Berechnung der Minkowski-Maße via Additivität	29
3.3	Näherungsmethoden für geometrische Größen	30
3.4	Exakter Algorithmus in 2 Dimensionen	32
3.4.1	Volumen beliebig überlappender Körper	33
3.4.2	Minkowski-Funktionale überlappender Scheiben	35
3.4.3	Periodische Randbedingungen	37
3.5	Exakter Algorithmus in drei Dimensionen	39
3.5.1	Dimensionale Reduktion	40
3.5.2	Volumen überlappender dreidimensionaler Körper	40
3.5.3	Volumen überlappender polydisperser Kugeln	41
3.6	Erweiterung auf Ringscheiben	48

4 Programm	51
4.1 Implementation des exakten Algorithmus	51
4.1.1 Parallele Implementation	52
4.1.2 Serielle Implementation	54
4.2 Visualisierung	56
4.3 Performance im Vergleich	57
II Morphometrische Analysen	59
5 Mittelwerte und Schwankungen	61
5.1 Minkowski-Maße von Zufallsverteilungen	61
5.1.1 Monodisperse Scheiben	61
5.1.2 Polydisperse Scheiben	62
5.1.3 Monodisperse überlappende Scheiben mit <i>hardcore</i>	65
5.1.4 Verteilungen von Ellipsoiden und <i>sticks</i>	67
5.2 Schankungen der Minkowski-Maße	68
5.2.1 Fluktuationen im Gleichgewicht	69
5.2.2 Berechnung über Korrelationsfunktionen	70
5.2.3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble	72
5.2.4 Poissonverteilungen überlappender Scheiben, Messergebnisse	73
5.2.5 Überlappende Scheiben mit <i>hardcore</i> , Messergebnisse	74
6 Mittelwerte überlappender Ringscheiben	77
6.1 Einleitung	77
6.2 Monodisperse Scheibenringe	79
6.3 Polydisperse Scheibenringe	81
7 Punktprozesse korrelierter Kolloide	86
7.1 Datensätze	86
7.2 Verfahren	87
7.3 Auswertung der morphologischen Funktionen	88
III Morphologische Thermodynamik	93
8 Hochtemperaturnäherungen	95
8.1 Überlappende Körper	95
8.2 Störungsrechnung für überlappende Scheiben mit <i>hardcore</i>	96
8.3 Näherung 1.ter Ordnung	97
8.3.1 Flüssigkeiten, Kolloide	97
8.3.2 Mikroemulsion	99

8.4	Näherung 2.ter Ordnung	101
8.4.1	Flüssigkeiten, Kolloide	101
8.4.2	Mikroemulsion	102
8.5	Vergleichende Zusammenfassung	103
9	Simulationen	104
9.1	Metropolis Monte Carlo Verfahren	104
9.2	Periodische Randbedingungen und <i>finite size</i> Effekte	105
9.3	Relaxations- und Korrelationszeiten	106
9.4	Topologischer Hamiltonian	107
9.4.1	Anziehung und Abstoßung durch Mehrkörperwechselwirkungen	107
9.4.2	Gas-Flüssig Phasenübergänge	108
9.4.3	Flüssige Phase, Korrelationsfunktionen	109
9.4.4	Entropische Effekte: feste Phase, <i>remelting</i>	113
9.4.5	Vergleich mit Dichtefunktionaltheorie und Hochtemperaturnäherung	116
9.5	Volumen getriebene Systeme	119
9.5.1	Phasenverhalten des kolloidalen Systems	119
9.5.2	Morphologische Störungsrechnung	122
9.5.3	Minkowski-Maße der Kolloide oberhalb des kritischen Punktes	124
9.5.4	Phasendiagramm, Vergleich mit Hochtemperaturnäherung	125
	Zusammenfassung	127

Abbildungsverzeichnis

1.1	Poröses Medium	2
1.2	<i>Depletion force</i> in einem Kolloid-Polymer System	6
1.3	Benetzung von Kolloiden in binären Lösungen	8
1.4	Kolloidales System als überlappende Kugeln mit hartem Kern	9
1.5	Topologisch getriebenes System überlappender Scheiben	11
2.1	Boolesche Korn Modell	16
2.2	Forderungen an die Eigenschaften morphologischer Maße	17
2.3	Eulercharakteristik in zwei Dimensionen	19
2.4	Die Quadratur des Kreises	22
3.1	<i>Poisson</i> -Verteilung von 356 überlappenden Scheiben	28
3.2	356 <i>hardcore</i> Scheiben bei $T = \infty$ mit periodischen Randbedingungen	28
3.3	Vielfach überlappende Scheiben mit hartem Kern	30
3.4	Gitternäherung zur Bestimmung der Minkowski-Maße	31
3.5	Randstücke überlappender Körper in $d = 2$	33
3.6	Minkowski-Maße zweier überlappender Scheiben	36
3.7	Analytische Bestimmung Minkowski-Maße beliebig überlappende Körper $d = 2$	37
3.8	Konfigurationsrand überlappender Körper bei periodischen Randbedingungen	38
3.9	Fünf überlappende Kugeln	42
3.10	Nicht bedeckte Oberfläche einer Kugel	43
3.11	Sechs überlappende Kappen auf einer Kugeloberfläche	46
3.12	Vereinigungsmenge zweier Ringscheiben	48
3.13	Zwei überlappende polydisperse Ringscheiben	49
4.1	Simultane Konfigurationsänderungen in getrennten Raumbereichen	53
4.2	Clusterbildung bei überlappenden Scheiben	55
5.1	Minkowski-Funktionale <i>poisson</i> verteilter monodisperser Scheiben	62
5.2	Minkowski-Funktionale von Scheiben <i>poisson</i> verteilter Radien und Koordinaten	63
5.3	Vergleich von mono- mit polydispersen Scheiben	64
5.4	Punktprozess <i>poisson</i> verteilter polydisperser Scheiben	65
5.5	Minkowski-Funktionale für Scheiben mit hartem Kern bei $T \rightarrow \infty$	66

5.6	<i>Poisson</i> verteilte <i>sticks</i>	67
5.7	<i>Poisson</i> verteilte Ellipsen	67
5.8	Das Minkowski-Funktional $m_2(n_l)$ dünner Stäbe	68
5.9	Schwankungen im kanonischen und großkanonischem Ensemble	72
5.10	Gemischte Schwankungen im kanonischen und großkanonischem Ensemble . .	72
5.11	Schwankungen der Minkowski-Funktional überlappender Scheiben	73
5.12	Schwankungen für überlappende Scheiben mit hartem Kern	74
5.13	Polynomfits für Schwankungen der <i>hardcore</i> Scheiben	76
6.1	Näherung einer Ringscheibe durch konvexe Körper	78
6.2	Minkowski-Maße <i>poisson</i> verteilter monodisperser Ringscheiben	80
6.3	Vergleich monodisperser mit polydispersen Scheibenringen	82
6.4	300 <i>poisson</i> verteilte monodisperse Scheiben mit Löchern	84
6.5	300 <i>poisson</i> verteilte polydisperse Scheiben mit Löchern	84
6.6	1000 <i>poisson</i> verteilte polydisperse Scheiben mit polydispersen Löchern	85
7.1	Videomikroskopisch bestimmte Koordinaten eines kolloidalen Modellsystems .	87
7.2	Morphologische Funktionen eines zweidimensionalen Kolloidkristalls	90
7.3	Morphologische Funktionen Eulercharakteristik: fest, hexatisch, flüssig	90
7.4	Morphologische Funktionen Volumen Oberfläche: fest, hexatisch, flüssig	91
7.5	Morphologische Funktionen Eulercharakteristik langreichweitig: fest, hexatisch, flüssig	92
8.1	Phasendiagramm des Widom-Rowlinson Modelles	98
8.2	Phasendiagramm von Kolloiden und des Widom-Rowlinson Modelles	98
8.3	Mikroemulsion	100
8.4	HTN(O1) der Mikroemulsion in $d = 2$	101
8.5	HTN(O1) und HTN(O2) von überlappenden Scheiben und Kolloiden	102
8.6	HTN(O1) und HTN(O2) der Mikroemulsion	102
9.1	Zeitreihe $N(\text{sweeps})$ mit zugehöriger Korrelationsfunktion $c(\tau)$	106
9.2	Effektive Anziehung bei topologischem Hamiltonian	107
9.3	Effektive Repulsion bei topologischem Hamiltonian	107
9.4	<i>Snapshots</i> des Gas-Flüssig Phasenüberganges bei rein topologischem Hamiltonian	109
9.5	Phasenübergang erster Ordnung bei topologischem Hamiltonian	109
9.6	Phasendiagramm des rein topologischen Systems mit und ohne <i>hardcore</i>	109
9.7	<i>Snapshot</i> 1 aus der flüssigen Phase des topologischen Systems	111
9.8	<i>Snapshot</i> 2 aus der flüssigen Phase des topologischen Systems	111
9.9	2-Punktkorrelationsfunktion flüssige Phase <i>snapshot</i> 1	112
9.10	Korrelationsfunktion der Überdeckung der flüssigen Phase <i>snapshot</i> 1	112
9.11	2-Punktkorrelationsfunktion der flüssigen Phase <i>snapshot</i> 2	112

9.12	Korrelationsfunktion der Überdeckung der flüssigen Phase <i>snapshot 2</i>	112
9.13	Topologisches System nahe der kristallinen Phase	114
9.14	Hexagonales Gitter überlappender Scheiben	114
9.15	<i>Remelting</i> der hexagonalen Struktur in fluktuierende Würmer	115
9.16	Gepresstes hexagonales Gitter bei hohen Dichten	115
9.17	Hexagonales Gitter des topologischen Systems (DFT)	118
9.18	Vergleich Phasendiagramme Dichtefunktionaltheorie, Messergebnisse; $\mathcal{H} = M_2$	118
9.19	Isotherme des kolloidalen Systems bei $T = .355$	120
9.20	<i>snaps</i> des kolloidalen Systems beim Gas-Flüssig Phasenübergang	121
9.21	Kolloidales System am kritischen Punkt	121
9.22	Isotherme bei $\beta = 0$	123
9.23	<i>Isodensity curves</i> morphologischer Maße	124
9.24	Phasendiagramm des kolloidalen Systems	125

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Physikalische Systeme und deren Morphologie

Tautropfen an einem Spinnennetz, gemusterte Tierfelle, die Verteilung von Molekülen in Flüssigkeiten¹, Milch in Kaffee, Schäume oder auch Risse im ausgetrockneten Boden sind nur wenige Beispiele für komplexe räumliche Strukturen, d.h. Muster. Viele physikalische Eigenschaften der komplexen Systeme hängen dabei wesentlich von der Form und Konnektivität (Topologie) der Muster ab. Beispielsweise sind die Transporteigenschaften in porösen Medien von der Form und statistischen Verteilung der Poren bestimmt (s. Abb. 1.1 u. [Dul92,Rei92,SM02]). Die räumlichen Muster sind weder geordnet noch in einfacher Weise strukturiert. Die enorme Menge an räumlicher Information auch von fluktuierenden Systemen, wie z.B. einer Öl-Wasser Emulsion, muss daher auf relevante Ordnungsparameter reduziert werden, um die Muster und deren Übergänge quantitativ zu beschreiben, sowie Theorie und Experiment vergleichen zu können. Die mathematische Integralgeometrie stellt eine geeignete Familie morphologischer Maße zur Verfügung, welche in Beziehung zu verallgemeinerten integralen Krümmungen stehen (Kap. 2.2). Die sogenannten Minkowski-Maße beschreiben als Mengenfunktionale u.a. Größe, Form und Zusammenhangsverhältnisse von Domainen und ermöglichen eine Charakterisierung der komplexen Muster. Diese morphologischen Maße sind in der statistischen Physik vielfach genutzt worden [MS00], beispielsweise zur Beschreibung der Kinetik spinodaler Entmischungen [SM99,SM97], der Entnetzung dünner Flüssigkeitsfilme [JHM98], der Analyse großräumiger Strukturen im Universum [MBW94,Krü00], der statistischen Morphologie von Grenzflächen in Mikroemulsionen [LMW95] und der Perkolationsschwelle in Porösen Medien [MW91].

Die Energien der komplexen Systeme stehen oft in direktem Zusammenhang mit ihrer Morphologie. So kann z.B. die Freie Energie von Proteinen durch die zugängliche Oberfläche abgeschätzt werden [Cho74]. In der letzten Zeit wurde ein Hamiltonian für komplexe Flüssigkeiten vorgeschlagen (Kap. 2.3), der ausschließlich aus einer Linearkombination

¹Bier beispielsweise ist eine komplexe heterogene Mischung aus sowohl organischen als auch anorganischen Molekülen von niedrigem bis sehr hohem Molekulargewicht im Wasser. Faszinierende mikroskopische Fotografien des National High Magnetic Field Laboratory der Florida State University sehr vieler verschiedener Biersorten findet man im Internet unter <http://micro.magnet.fsu.edu/beershots>.

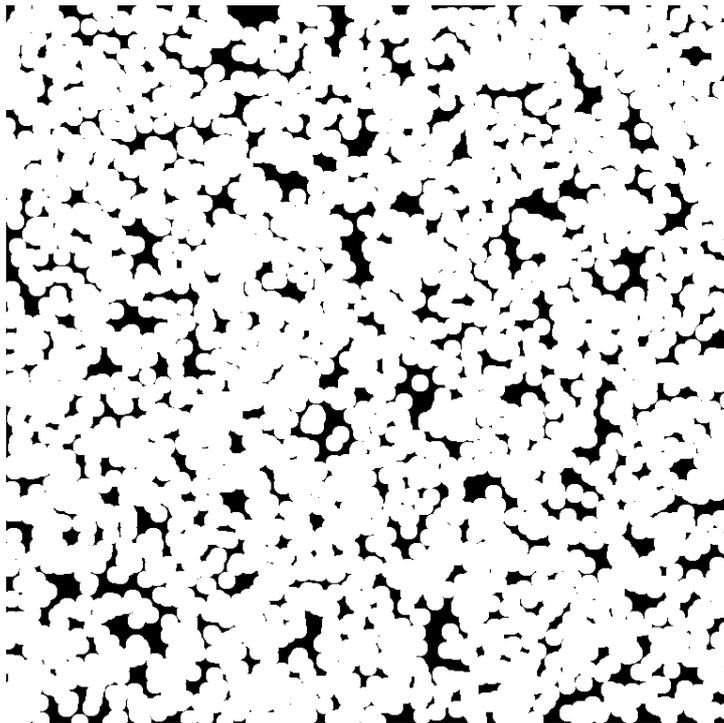


Abbildung 1.1: Poröse Medien, wie z.B. Sandsteine oder Metallschäume, können sehr gut durch Verteilungen überlappender geometrische Körper wie Scheiben und Kugeln dargestellt werden. Sinkt die Dichte der Körner (z.B. Sandkörner, weiß) unter einen bestimmten Schwellenwert, spannt sich ein unendlicher Cluster verbundener Poren (schwarz) durch das ganze System. Dieser Cluster ermöglicht nun den Flüssigkeitstransport, das Material wird durchlässig. Bei einem Metallschaum sind in diesem Bild die Farben vertauscht (weiße Poren), und die durch Gasblasen erzeugten Hohlräume (s. [BB98]) sind bereits durchlässig. Die Einsichten in den Zusammenhang der sogenannten Perkolationsschwelle mit der Form und statistischen Verteilung der überlappenden geometrischen Körper sind so auch bei vielen technischen Anwendungen, wie z.B. dem Leichtbau, wesentlich.

der $d + 1$ Minkowski-Maße besteht [Mec94, Mec96b, LMW95], dem allgemeinsten additiven Mengenfunktional [Had57]. Anwendung fand dieser u.a. bei theoretischen Betrachtungen von Mikroemulsionen (z.B. [LMW95, Mec94]).

Zur Näherung der räumlichen Strukturen ist besonders das Boolesche Kornmodell (Kap. 2.1), als ein Standardmodell stochastischer Geometrien geeignet. Überlappende geometrische Körper beliebiger Größe und Form, wie z.B. Stäbchen, Scheiben, Kugeln, Ellipsen oder Ellipsoiden modellieren die unterschiedlichsten Strukturen (s. Abb. 1.1,1.4,1.5). Ensembles von Körnern, die sich gegebenenfalls gegenseitig überlappen können, wurden vielfach für Pudermodelle [Sha80], kolloidale Suspensionen und Mikroemulsionen genutzt [Mec98b]. Selbst monoatomare Flüssigkeiten und ihre Phasenübergänge wurden mit Hilfe von überlappenden Kugeln untersucht [WR70, RFL59]. Das Boolesche Modell erlaubt die Anwendung von Methoden der räumlichen Statistik und der Integralgeometrie [SKM94, Mec98a].

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines neuen Algorithmus zur exakten Bestimmung der Minkowski-Funktionale im Booleschen Modell in 2 und 3 Dimensionen, welcher im ersten Teil der Arbeit im Kapitel 3 vorgestellt wird. Die parallele Implementierung des Algorithmus auf Supercomputern (Kap. 4.1.1), ermöglichte die Erzeugung, Visualisierung und genaue Analyse der stochastischen Geometrien sowie auch die Monte-Carlo Simulation fluktuierender, dynamischer oder im thermodynamischen Gleichgewicht befindlicher Systeme. Eine Erweiterung des Booleschen Modells ist hierbei gegeben durch Systeme überlappender Scheiben mit hartem Kern, welche insbesondere die Monte-Carlo Simulationen kolloidaler Suspensionen ermöglichte (Kap. 9.5.1). Nach der Optimierung und seriellen Erweiterung der Programme (Kap. 4.1.2), können diese auch auf allen leistungsfähigen *Workstations* genutzt werden. Neuere Programmteile betreffen polydisperse Mischungen von Scheiben, welche z.B. bei Systemen mit fluktuierenden Radien ein *Simulating Annealing* für poröse Medien gestattet. Auch erlauben neuere Programmteile die Visualisierung und Analyse von Systemen in nicht quadratischen Simulationsfenstern. Dies verbessert die Ausnutzung von Datensätzen realer Systeme, wie z.B. bei der Analyse eines Systems auf einer Wasseroberfläche schwimmender Kolloide (s. Kap. 7). Es ermöglicht zudem die Untersuchung von Systemen in eingeschränkten Geometrien, wie z.B. Spalten. Eine zusätzliche Erweiterung des Algorithmus (Kap. 3.6) war notwendig zur Bestimmung der Minkowski-Maße von überlappenden Scheiben mit Loch, die ich einfach als Ringscheiben bezeichnen möchte. Eine wichtige Anwendung ist hier u.a. die statistische Analyse von Punktmustern, wie z.B. der Verteilung von Galaxien im Universum, welche in der letzten Zeit erfolgreich mit Hilfe von überlappenden Scheiben oder Kugeln durchgeführt wurde (z.B. [Krü00, KMP⁺01]). Die überlappenden geometrischen Körper sind an den Koordinaten der Punkte zentriert, und die Minkowski-Maße der Gesamtkonfiguration werden bei größer werdender Ausdehnung der monodispersen Körper bestimmt. Bei den Ringscheiben findet man im Gegensatz zu vollen Körpern auch bei großen Radien keine vollständige Überdeckung durch die Vereinigungsmenge. Langreichweitige und höhere Korrelationen werden somit auch bei einer kleineren Anzahl von Punkten messbar.

Im zweiten Teil finden die entwickelten Algorithmen und Programme Anwendung bei morphometrischen Untersuchungen. Besondere Bedeutung kommt hier zunächst der Bestimmung der Mittelwerte und Schwankungen der Minkowski-Maße überlappender Körper zu. Die gemessenen Mittelwerte der *Poisson*-Verteilungen bestätigen für mono- und polydisperse Scheiben genauestens die theoretischen Vorhersagen (Kap. 5.1.1, 5.1.2), welche mit Hilfe integralgeometrischer Methoden ganz **allgemein** für Körper aus dem Konvexring (Kap. 2.2) in allen Dimensionen gemacht wurden [Mec94]. Sie dienen zugleich als wichtiger Test der entwickelten Algorithmen und Programme. Die in [Mec94] theoretisch bestimmten Schwankungen konnten durch die Messungen - ausgenommen den rein topologischen - alle bestätigt werden. Anlässlich dessen führten Korrekturen (vgl. [Mec01]) letztlich zu voller Übereinstimmung. Die gemessenen Mittelwerte und Schwankungen von *hardcore* Systemen sind analytisch nicht ermittelbar, und werden im Kap. 5.1.3 ausgeführt. Mit störungstheoretischen Metho-

den gefundene Näherungen der Mittelwerte (s. [BM01a]) stimmen jedoch bis zu mittleren Dichten (s. Kap. 9.5.2) gut überein. Die Schwankungen der Minkowski-Maße beschreiben wesentliche physikalische Eigenschaften thermodynamischer Systeme und sind im Experiment über die spezifische Wärme gut messbar (s. Kap. 5.2.1). Zudem werden die gemessenen Momente im dritten Teil der Arbeit (Kap. 8) für die Hochtemperaturnäherungen bis zur zweiten Ordnung benötigt. Im Kap. 6.2 schließlich erfolgt die Bestimmung der Minkowski-Maße *poisson*-verteilter mono- und polydisperser Ringscheiben. Die Ergebnisse stimmen wieder mit den analytischen Formeln aus [Mec94] überein, obwohl die Ringscheiben nicht zur geometrischen Klasse des Konvexringes gehören (s. Kap. 6.2). Die vorliegende Arbeit gibt daher Anlass zu einer allgemeineren mathematischen Formulierung. Erstmals in dieser Arbeit veröffentlicht ist die Analyse der Struktur von Punktmustern mit Hilfe von Ringscheiben. In Kap. 7 werden so Datensätze [ZLM99] von auf einer Wasseroberfläche schwimmenden Kolloiden ausgewertet. Durch diese morphologische Charakterisierung der Konfigurationen, also der Messung der Minkowski-Maße bei größer werdenden Ringscheiben, kann möglicherweise die Existenz der vermuteten [KT73, You79, NH79] flüssig-hexatischen Phase verifiziert werden. Die herkömmliche Methode durch Analyse von 2-Punkt und höheren Korrelationsfunktionen ist hier wegen der schlechten Statistik, bzw. der geringen Anzahl der Kolloide und Datensätze vollkommen aussichtslos. Eine weitere morphometrische Untersuchung zu realen Verteilungen von Bäumen ist noch nicht abgeschlossen.

Der dritte und letzte Teil der vorliegenden Arbeit widmet sich der morphologischen Thermodynamik komplexer Flüssigkeiten [Mec96b]. Durch den im Kap. 2.3 definierten morphologischen Hamiltonian werden mesoskopisch relevante Wechselwirkungen eingeschaltet. Die Systeme werden sowohl mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen (Kap. 9) als auch mit Hochtemperaturnäherungen bis zur zweiten Ordnung (Kap. 8) auf Phasenverhalten und Strukturbildung untersucht. Einen der zwei Schwerpunkte bilden hierbei Topologie getriebene Systeme, welche nachfolgend ausführlicher dargestellt werden (Einleitung Kap. 1.3). Die Energie der Konfiguration ist ausschließlich durch seine Topologie, bzw. der Eulercharakteristik bestimmt. Die erstmals innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen sehr verschiedenartige, oft bizarr anmutende Strukturen sowohl der flüssigen als auch der festen Phase. Die Einsichten in das System vertieft der zusätzliche Vergleich mit den Ergebnissen einer Dichtefunktionaltheorie für das System (Kap. 9.4.5), die Zeitgleich in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde [GM01]. Den zweiten Schwerpunkt bilden kolloidale Suspensionen, die im nächsten Abschnitt dieser Einleitung beschrieben werden. Die *hardcore* Erweiterung des Booleschen Modells stellt hier den entscheidenden Schritt dar zur direkten Abbildung der kolloidalen Systeme in einem morphologischen Modell komplexer Flüssigkeiten [BM01a]. Kolloidale Systeme wurden in der letzten Zeit zu einem immer wichtigeren Gegenstand der Forschung (s.u.). Das starke Interesse beruht dabei nicht zuletzt auf den vielfältigen Erscheinungsformen in der Natur und neueren industriellen Anwendungen der chemischen Nanotechnologie.

1.2 Kolloide

Kolloide sind im Prinzip mikroskopisch kleine Partikel im nm bis μm -Bereich, verteilt in einem homogenen Medium. Sie sind in der Milch, dem Blut, Nebel, Mayonaise, Malerfarben, Filtern, etc. zu finden, und sind gewissermaßen allgegenwärtig. Bei kleinsten Partikeln liegt ein großer Teil der Atome an der Partikeloberfläche, die mangels Bindungspartner sehr reaktionsfreudig sind. Z.B. wurden Dunstabzugshauben mit Nanometer großen Teilchen entwickelt, die Küchengerüche katalytisch zerlegen. Kolloide in Lösungen stabil zu halten, d.h. im wesentlichen das Zusammenkleben der Teilchen zu verhindern², wurde in der letzten Zeit zu einer mehr und mehr erfolgreichen wissenschaftlichen Disziplin. Zeitgleich entstand eine immer größer werdende Industrie der Nanotechnologie, die die Produktion exotischster Materialien ermöglicht. Beispielsweise werden künstlich erzeugte Kolloide - oft kugelförmige feste Polymer- oder Siliziummassen - mit einem elektrisch geladenen Schleier verhüllt, um eine irreversible Koagulation zu verhindern. Bei roten Blutkörperchen ist nach dem selben Prinzip die Außenhaut negativ geladen.

Trotz der Komplexität der Wechselwirkungen in kolloidalen Lösungen (siehe z.B. [Loe97]), teilen diese Eigenschaften einfacher atomarer oder molekularer Systeme, und dienen wegen der leichten experimentellen Handhabbarkeit oft als mesoskopisches Modell. Wie bei den mikroskopischen Systemen beobachtet man bei Kolloiden feste, flüssige und gasförmige Phasen. Vielfache experimentelle und theoretische Untersuchungen der flüssig-fest Phasenübergänge, führen mehr und mehr zu fundamentalen Einsichten, speziell auch bei den bemerkenswerten Ordnungsphänomenen zweidimensionalen Kolloidsysteme (z.B. [WBRL98]). Währenddessen erscheint der Gas-Flüssig Phasenübergang in seinen Mechanismen subtiler, und ist bislang weniger verstanden. Dieser soll in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden.

Eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für den Gas-Flüssig Phasenübergang ist eine anziehende Wechselwirkung, die durch die Kolloide allein nicht gegeben ist. Die folgenden zwei Unterkapitel erläutern die effektive Anziehung von Kolloiden in Lösungen mit höherwertigen Polymeren und von Kolloiden in binären Flüssigkeiten.

1.2.1 Entropie getriebene Systeme

Das Hinzufügen löslicher Polymere verursacht bei genügend hoher Konzentration eine effektiv anziehende und kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Kolloiden. Ein solches experimentell auf kritisches Verhalten untersuchtes System ist z.B. eine Lösung von ca. $20nm$ großen Siliziumkolloiden in Zyklohexan in der Anwesenheit von Polydimethylsiloxan-Polymeren mit dem Molekulargewicht von etwa 92000 [CPR00].

Jedes Kolloid mit Radius R_h (s. Abb. 1.2) ist umgeben von der sogenannten *depletion zone*, dem ausgeschlossenen Volumen (grau). Aufgrund ihrer eigenen effektiven Ausdehnung r_g ist dieser Raumbereich den Mittelpunkten der Polymerknäuel nicht zugänglich. Kommen sich zwei oder mehrere Kolloide nahe, verkleinert sich diese Zone um den Schnitt der Verei-

²Man denke beispielsweise an das sehr unangenehme Ausflocken von Milch.

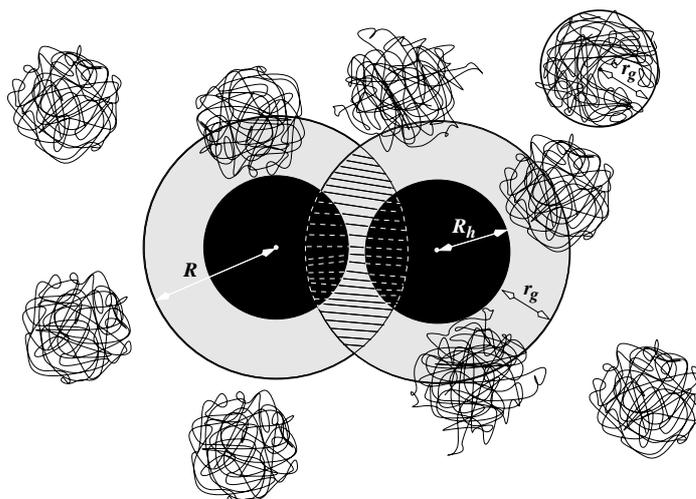


Abbildung 1.2: *Depletion force* in einem Kolloid-Polymer System. Höherwertige in Lösung befindliche Polymere mit effektivem Radius r_g , dem Gyrationradius, sind vom dem grau eingezeichnetem Raumbereich ausgeschlossen (*depletion zone*). Aufgrund der geringeren Anzahldichte der Polymere zwischen den Kolloiden, sinkt dort der osmotische Druck der auf die Oberfläche der Kolloide wirkt. Die um den Cluster räumlich fluktuierenden Polymere schieben nun die Kolloide zusammen. Dies führt zu einer effektiv anziehenden, kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Kolloiden.

nigung der überlappenden Kugeln mit Radius R (gestrichelt). Das zusätzliche frei verfügbare Volumen der Polymere vergrößert die Entropie S des Systems, und verkleinert so die Freie Energie $F = E - TS$. Dieser Mechanismus verursacht die effektive Anziehung der Partikel, die sogenannte *depletion force*. Die *depletion force*, bereits 1954 durch Asakura und Oosawa vorhergesagt [AO54, AO58], wurde erst in den letzten Jahren mit Hilfe von Lasern, Atomkraft-, Oberflächenkraft-Mikroskopen und anderen optischen Techniken nachgewiesen.

Theoretische Untersuchungen und Simulationen erfolgten bisher unter der Annahme von *depletion*-Paarpotentialen (z.B. [GHR83], [IOPP95] mit exp. Vgl. [LPP⁺92]). Dieser wird definiert über den osmotische Druck, linear Abhängig von der Anzahldichte der Polymere, der über die *depletion zone* (Abb. 1.2 grau) **zweier** sich nähernder Kolloide integriert wird. Bei dreidimensionalen Kolloiden findet man einen Gas-Flüssig Phasenübergang mit kritischem Punkt nur für große Polymere im Vergleich zu den Kolloiden. Der kritische Punkt verschwindet schließlich für $\frac{r_g}{R_h} < \frac{1}{3}$ (s. z.B. [PPL96]). Bei der Untersuchung der Gas-Flüssig Phasenübergänge sollten also Mehrkörperwechselwirkungen, d.h. Mehrfachüberlappungen des ausgeschlossenen Volumens berücksichtigt werden.

Mit dem im ersten Teil vorgestellten Programm (Kap. 4) ist es erstmals möglich das kolloidale System unter Einbeziehung aller Mehrkörperwechselwirkungen zu simulieren. Der *depletion*-Mechanismus wird dabei direkt auf das Boolesche Modell überlappender Scheiben abgebildet, wobei dieses durch den zusätzlichen *hardcore* erweitert wird. In Abb. 1.4 entsprechen den Kolloidteilchen den dort schwarz eingezeichneten Kernen und das ausgeschlossene

Volumen dem durch die weißen Ringe bedeckten Bereich. Der Hamiltonian des Kolloidsystems ist dann gegeben durch das bedeckte Volumen, dem ersten der Minkowski-Funktionale M_0 , und somit nur von der Morphologie der Konfiguration abhängig.

1.2.2 Benetzung von Kolloiden in binären Flüssigkeiten

Bei zwei thermodynamische Phasen α und β in der Nähe der Koexistenz, d.h. in der Nähe eines Phasenüberganges erster Ordnung, führt - ganz allgemein - die Anwesenheit eines eine der beiden Phasen bevorzugenden Substrates zu einzigartigen Benetzungseffekten (s. z.B. [Die88]). Im Regime der vollständigen Benetzung (*complete wetting*), nahe dem *bulk* kritischen Punkt, divergiert die Dicke der Benetzungsschicht $L_w \rightarrow \infty$ kontinuierlich bei der Annäherung $\alpha \rightarrow \beta$ an die *bulk* Koexistenz. Bei einer binären Flüssigkeit zweier Komponenten A und B bildet sich so eine sehr dicke, B -reiche Benetzungsschicht zwischen dem Substrat - beispielsweise einem Kolloid - und der A -reichen *bulk* Phase α . Das Clustern der Kolloide und damit das Ausbilden einer gemeinsamen Benetzungsschicht minimiert die Ausdehnung der im *bulk* nicht bevorzugten Phase β sowie der α - β Phasengrenzfläche (s. Abb. 1.3). Die Freie Energie der B -reichen Benetzungsschicht verursacht also eine effektiv attraktive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden. Dies führt zur Koagulation und eventuell zu einem Gas-Flüssig Phasenübergang der Kolloide.

Systematische Experimente [GM92, KM95, JK97] mit Kolloiden in einer nahe-kritischen binären Mischung von 2,6-Lutidine und Wasser zeigten, daß das Ausflocken der Kolloide als thermisch induzierter, reversibler Phasenübergang beobachtet werden kann. Theoretische Arbeiten zur Verteilung von Kolloiden in 2-Phasenlösungen konzentrierten sich zunächst auf allgemeine thermodynamische Betrachtungen über Benetzung und kapillare Kondensation (z.B. [DY92]). Jüngere Analysen und Computersimulationen erfolgten mit Ginzburg-Landau Modellen bei detaillierter Einbeziehung des Phasenüberganges erster Ordnung der binären Lösung [Loe95a, Loe95b, GIT98]. Die Kolloide wechselwirken nicht direkt, sondern koppeln durch die Bevorzugung einer Komponente an die Freiheitsgrade der binären Flüssigkeit.

Die theoretischen Untersuchungen und Simulationen in der vorliegenden Arbeit beruhen auf einem neuen effektiven Ansatz [BM01a], in welchem das kolloidale System und die binäre Flüssigkeit ausschließlich über die Dicke der B -reichen Benetzungsschicht koppeln. Diese hängt bei einem Kolloid einfach von der Temperatur und der Konzentration einer der beiden Komponenten der binären Flüssigkeit ab. Wie in dem im vorherigen Abschnitt dargestellten Kolloid-Polymer System, läßt sich dieses System exakt auf das erweiterte Boolesche Modell überlappender Kugeln mit hartem Kern abbilden (s. Abb. 1.3 r.u. und Abb. 1.4). Teilen sich zwei oder mehrere Kolloide Teile der Benetzungsschicht, ist diese insgesamt - wie das Volumen überlappender Kugeln - um deren gemeinsamen Schnitt verringert. Im Gegensatz zu früheren theoretischen Analysen (s.o.) erlaubt die Einfachheit des Modells die Untersuchung des Einflusses von Mehrkörperwechselwirkungen, wenn die Benetzungsschichten mehrerer Kolloide überlappen. Die Mehrkörperwechselwirkungen können nicht vernachlässigt werden, wenn die Benetzungsschicht L im Bereich des *complete wetting* sehr groß wird. Wächst die

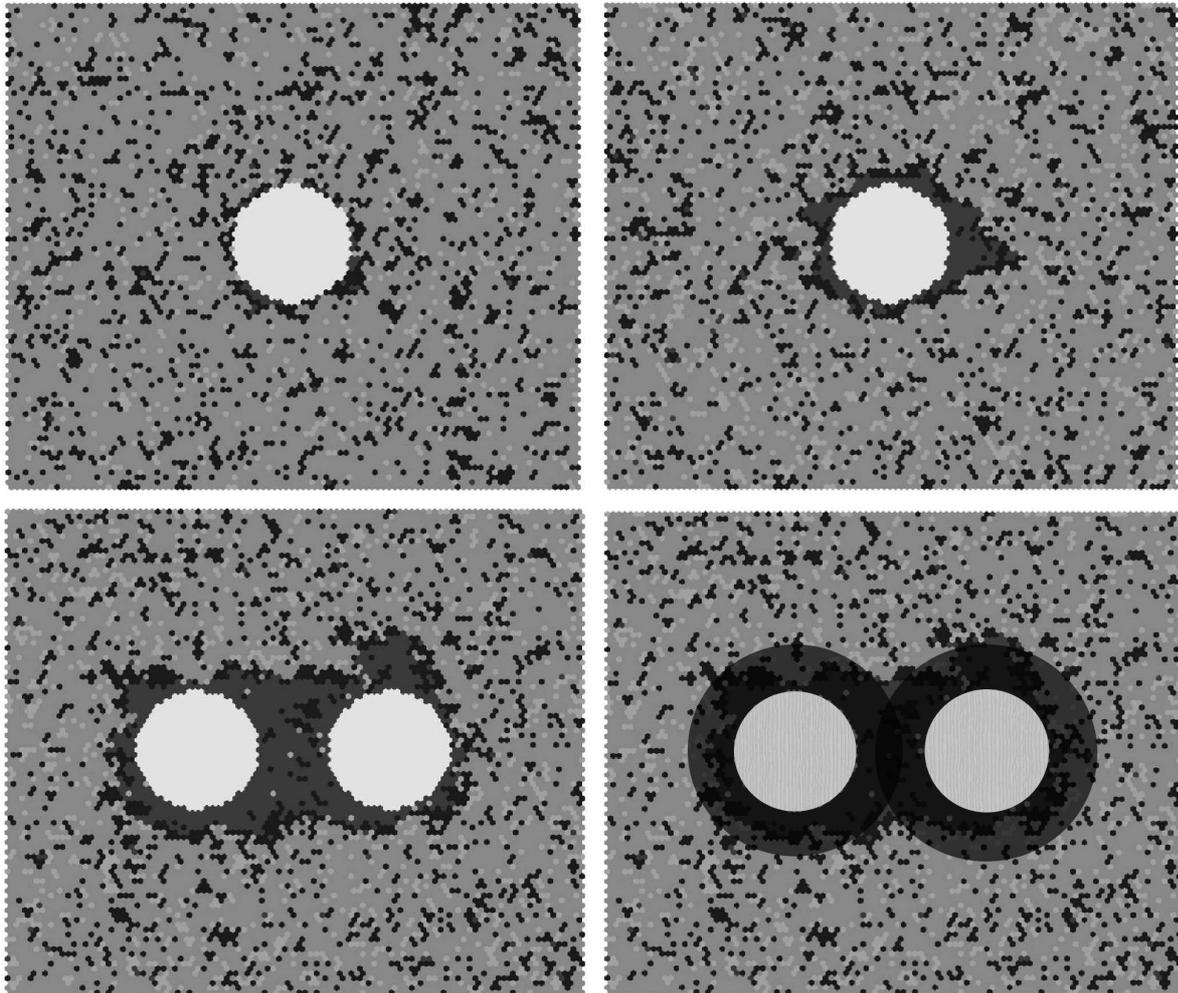


Abbildung 1.3: Illustration der Benetzung von zweidimensionalen Kolloiden in einer binären Flüssigkeit nahe dem *bulk* α - β Phasenübergang. Die Phase α der mit der Komponente A angereicherten Flüssigkeit ist hellgrau, und die B-reiche Phase β ist dunkelgrau dargestellt. Die Kolloide (weiß) adsorbieren an ihrer Oberfläche bevorzugt die Phase β . Außerhalb des *wetting*-Regimes bildet sich nur eine mikroskopische Schicht der Phase β an der Oberfläche eines Kolloides (l.o.). Eine dicke, im statistischen Mittel konzentrische Schicht, in der Größenordnung der Ausdehnung eines Kolloides bildet sich im Bereich der vollständigen Benetzung (r.o.). Nähern sich zwei oder mehr Kolloide an, überlappen die Benetzungsschichten der Kolloide (l.u.). Dies führt zu einer effektiv attraktiven und kurzreichweiten Wechselwirkung zwischen diesen. Die Freie Energie des Systems hängt von der Ausdehnung und Form der Benetzungsschicht ab, welche hervorragend durch überlappende Scheiben abgebildet werden kann (r.u.). Die Abbildungen o. und l.u. sind Visualisierungen in [GIT98] von Datensätzen aus Computersimulationen eines mikroskopischen Modelles von Lipid-Protein Wechselwirkungen [GSIM97].

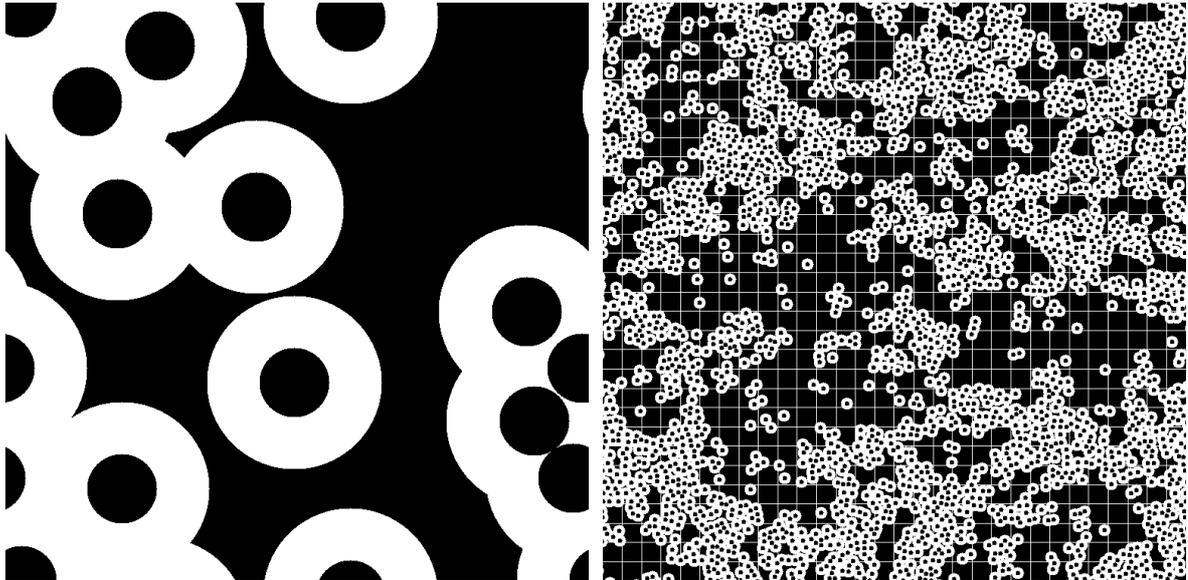


Abbildung 1.4: Kolloidale Systeme als überlappende Kugeln mit hartem Kern. Die Abbildung zeigt einen *snapshot* aus den mit morphologischen Hamiltonian durchgeführten Simulationen (Kap. 9.5.1). Eine Konfiguration harter kolloidaler Partikel (schwarz) in einer binären Flüssigkeit stabilisiert eine flüssige Benetzungsschicht (vgl. Abb. 1.3), dargestellt als weiße überlappende Scheibenringe. Bei einem Kolloid-Polymer-System dagegen (vgl. Abb. 1.2) entspricht die weiße Domäne der *depletion zone*, dem Raumbereich der den gelösten Polymeren nicht zugänglich ist. Die Freie Energie der Systeme und damit die Wechselwirkung zwischen den Kolloiden hängt in beiden Fällen von der Ausdehnung, Form und Konnektivität der räumlich komplexen und fluktuierenden Region der überlappenden Scheiben (weiß) ab. Die effektiv attraktive Anziehung zwischen den harten Körpern kann gegebenenfalls zu einem flüssig-flüssig Phasenübergang der harten Partikel führen. Die Vergrößerung links verdeutlicht, daß es sich dabei manifest um Mehrkörperwechselwirkungen handelt, da sich die Scheibenringe selbst bei mittleren Dichten oft vielfach überlappen. Eine wichtige Eigenschaft der Systeme ist dabei das Auftreten verschiedener Längenskalen. Die Kolloidcluster, d.h. die verbundenen weißen Domänen sind viel größer als der typischen Abstand der nächsten Nachbarn innerhalb der Cluster und als der Radius der Kolloide.

Dicke der Benetzungsschicht im Verhältnis zum *hardcore*- bzw. Kolloidradius zu Werten von $\frac{L}{R_h} > 0.732$ an, sind in einem zweidimensionalen Kolloidsystem bereits **Vierfach**überlappungen möglich.

Die thermodynamischen Eigenschaften des mesoskopischen Benetzungsfilmes hängen nur von seiner Morphologie ab, d.h. seinem Volumen, seiner Form und Konnektivität. Der Hamiltonian dieses Modells (s. Kap. 2.3) ist daher gegeben durch eine Linearkombination der additiven Minkowski-Maße der Konfiguration überlappender Kugeln, bzw. des gesamten Benetzungsfilmes (Abb. 1.4 weiß), und einem einfachen Hartkugel-Paarpotential der Kolloide (Abb. 1.4 schwarz).

1.3 Topologie getriebene Systeme

Widom und Rowlinson schlugen 1970 ein Boolesches Modell zur Untersuchung des Gas-Flüssigkeit-Phasenüberganges vor [WR70], eines der am Besten untersuchten Flüssigkeitsmodelle in der statistischen Physik. Sie betrachteten die Vereinigungsmengen zufällig verteilter, überlappender Kugeln, wobei die Energie einer Konfiguration durch das bedeckte Volumen gegeben war. Das Phasendiagramm zeigte ein 2-Phasen-Gebiet, dessen Existenz sogar bewiesen werden konnte [Rue71, CD74]. Andere Veröffentlichungen des vielfach untersuchten Modells betrafen beispielsweise geometrische Aspekte typischer Konfigurationen [Wid89].

Eine Erweiterung des Modelles ist das morphologische Modell komplexer Flüssigkeiten [Mec94, Mec96b]. Die Konfigurationen können nun durch Vereinigungsmengen verschiedenster geometrischer konvexer Körper gebildet werden (s. Abb. 5.6, 5.7). Der Hamiltonian, eine Linearkombination der Minkowski-Maße der Konfiguration, berücksichtigt zusätzlich die Oberfläche und ihre integrale Krümmungen (s. Kap. 2.2.1). Die integrale Gaussche Krümmung entspricht dabei bis auf eine Konstante der Eulercharakteristik, die in allen Dimensionen die Eigenschaften eines topologischen Ordnungsparameters hat (s. Kap. 2.2.1).

Eine Anwendung dieses Modells war z.B. die statistische Analyse von Zufallsflächen in Mikroemulsionen [LMW95] mit Hilfe eines phänomenologischen Gittermodelles. Bei einer Mischung von Öl und Wasser kann die Oberflächenspannung durch Zugabe von Amphiphilen verringert werden (z.B. Seife). In einem bestimmten Temperaturbereich entstehen erstaunlicherweise komplexe, stark verbundene, ineinanderfließende Domänen von Wasser in Öl und umgekehrt von Öl in Wasser, die Mikroemulsionsphase (s. Abb. 8.3). Zahlreiche Experimente³ zeigen die Existenz dieser bikontinuierlichen Struktur von thermisch fluktuierenden Öl- und Wasserkanälen. Die räumliche Struktur dieser Phase ergibt sich allein durch die mit Amphiphilen besetzte Grenzfläche, welche die homogenen Öl- und Wasserdomeinen voneinander trennt. Es genügt daher die morphologische Beschreibung z.B. nur der Wasserdomeine. Die Mikroemulsionsphase ist insbesondere charakterisiert durch die hohe Konnektivität der Domänen, also ihrer Topologie, die trotz der Fluktuationen im statistischen Mittel erhalten ist. Innerhalb der Untersuchung wurde daher besonders der Einfluß der Eulercharakteristik im

³z.B. Freeze-Fracture-Electron-Microscopy u.a. beschrieben in [JS87]

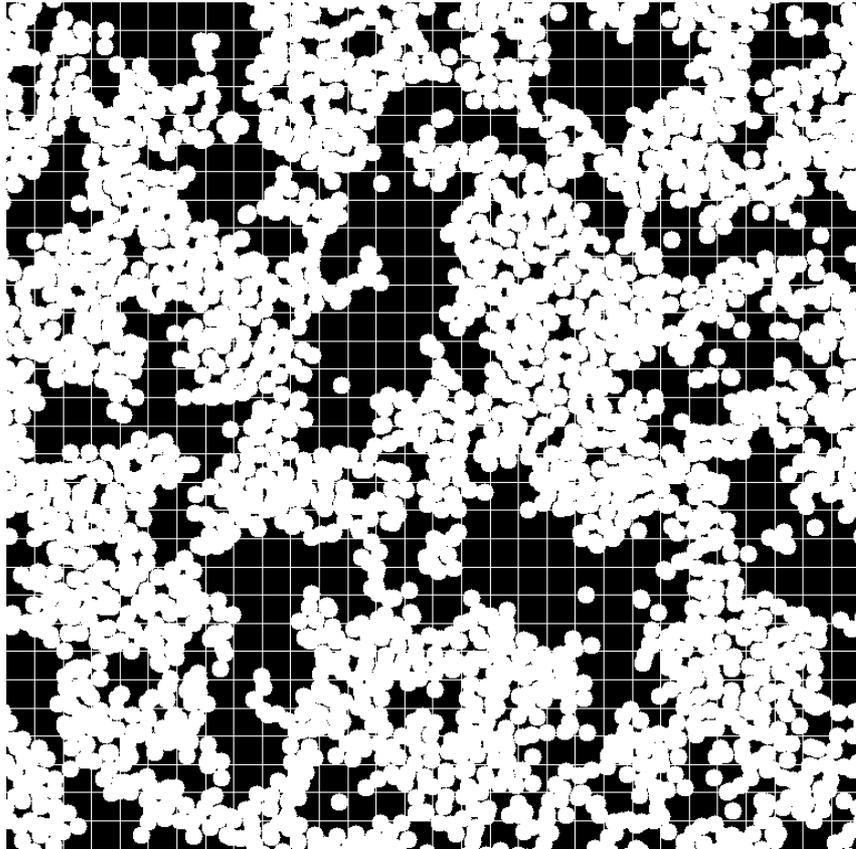


Abbildung 1.5: *Snapshot* aus den Simulationen des Booleschen Modells mit rein topologischem Hamiltonian $\mathcal{H} = \chi$ bei tieferer Temperatur und mittlerer Dichte. Die Ausbildung von Löchern verringert die Eulercharakteristik und somit die innere Energie des Systems. Dies treibt die Scheiben mehr und mehr auseinander, ohne daß diese sich voneinander trennen. Es entsteht eine bizarre Struktur von unendlich großen Clustern zusammenhängender Scheiben mit dazwischen befindlichen Freiräumen (Löchern) unterschiedlichster Größe.

Hamiltonian auf das Phasenverhalten des Systems analysiert.

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung von Topologie getriebenen Modellsystemen im Kontinuum. Die hier durchgeführten Hochtemperaturnäherungen im Booleschen Modell überlappender Kugeln und Scheiben lassen vermuten (Kap. 8.3.2), daß anders als in drei Dimensionen die Mikroemulsionsphase ausschließlich durch die Eulercharakteristik im Hamiltonian \mathcal{H} stabilisiert wird - ein zweiter kritischer Punkt findet sich nur für $\mathcal{H} = \chi$. Die erstmals für dieses Modell mit $\mathcal{H} = \chi$ durchgeführten Simulationen (3.ter Teil Kap. 9.4) können jedoch nicht das Auftreten einer Mikroemulsionsphase in zwei Dimensionen bestätigen. Innerhalb des Phasenraumes bei verschiedenen Dichten ρ und Temperaturen T zeigt das System aber eine erstaunliche Vielfalt und Verschiedenartigkeit thermodynamisch stabiler flüssiger und fester Strukturen. Die effektiv attraktive Zweikörperwechselwirkung⁴, führt

⁴Das Überlappen zweier Scheiben verringert die Eulercharakteristik um 1.

erwartungsgemäß zu einen Gas-Flüssig Phasenübergang. Die Analyse der Korrelationen der Bedeckung sowie der 2-Punktskorrelationsfunktionen zeigen jedoch auch bei höheren Temperaturen den Einfluß repulsiver Effekte (Kap. 9.4.3), die nur durch topologische Mehrkörperwechselwirkungen erklärt werden können (s. Kap. 9.4.1). Abbildung 1.5 verdeutlicht dies bei tieferen Temperaturen und mittleren Dichten. Die bevorzugte Ausbildung von Löchern auf allen Längenskalen treibt die Scheiben mehr und mehr auseinander, ohne daß diese den Kontakt zueinander verlieren. Tatsächlich zeigen die Simulationen für tiefe Temperaturen die Ausbildung einer festen hexagonalen Phase (s. Abb. 9.13), die im besonderen durch entropische Effekte stabilisiert wird. Erhöht sich der Druck des Systems schmilzt dementsprechend das hexagonale Gitter trotz gleichbleibender Anzahl von Löchern, d.h. gleicher Energie des Systems. Es entsteht eine neue, faszinierende flüssige Phase aus räumlich fluktuierenden Scheibenschlangen (Abb. 9.15,9.16).

Teil I

Methode

Kapitel 2

Modell

Zur Modellierung der komplexen räumlichen Strukturen ist das Boolesche Modell besonders gut geeignet. Die Domänenstruktur, z.B. von Öl in Wasser wird in diesem Modell mit Hilfe einer Vielzahl sich überlappender Körper genähert (Kap. 2.1).

Zur Charakterisierung und Beschreibung der so erzeugten stochastischen Geometrien stellt die mathematische Integralgeometrie die notwendigen Mittel zur Verfügung. Dies sind insbesondere die Minkowski-Funktionale, welche die Morphologie und Topologie der Strukturen quantifizieren. Die Minkowski-Maße und die wichtigsten Theoreme werden im Kapitel 2.2 dargestellt.

Die Minkowski-Maße bilden unter der Bedingung der Additivität ein vollständiges Ensemble von nur $d + 1$ Maßen in d Dimensionen. D.h. jedes additive Funktional ist durch eine Linearkombination von $d + 1$ Maßen in d Dimensionen darstellbar. Der so definierte Hamiltonian begründet damit eine allgemeine morphologische Thermodynamik, die im Kapitel 2.3 eingeführt wird.

2.1 Boolesche Kornmodell

Das Boolesche Modell (Keim-Korn-Modell) geht zunächst von einer zufälligen räumlichen Verteilung von Punkten x_i (Keime) innerhalb eines Gebietes Ξ aus (Poissonscher Punktprozess¹). An den Koordinaten x_i heften identische konvexe Körper K_i (Körner) gleichfalls zufälliger Orientierung (s. Abb. 2.1). Das Boolesche Kornmodell betrachtet also homogene Bereiche $\mathcal{A} = \cup_i K_i$ mit Körpern $K_i \in \mathcal{K}$ aus der Klasse \mathcal{K} der konvexen Körper. Die Klasse \mathcal{R} , die als Konvexring bezeichnet wird, ist dann definiert durch eine **endliche** Vereinigung der Körper aus \mathcal{K} , d.h.

$$\mathcal{A} \in \mathcal{R} \iff \mathcal{A} = \bigcup_{i=1}^N K_i \text{ mit } N < \infty, K_i \in \mathcal{K}. \quad (2.1)$$

Die Klasse \mathcal{R} beinhaltet auch die Leere Menge \emptyset .

¹Eine Einführung und einen Überblick zu Poissonschen Punktprozessen gibt [DVJ88].

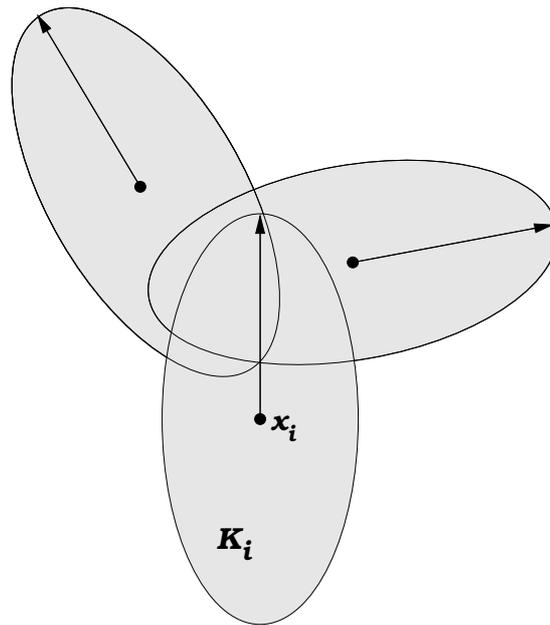


Abbildung 2.1: Das Boolesche Korn Modell: Konvexe Körper (Körner) K_i beliebiger Orientierung (Pfeile) und Koordinaten x_i bilden als Vereinigungsmenge $\mathcal{A} = \cup_i K_i$ (grau) komplexe Muster oder Domänen.

Die Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen zwei Beispiele so erzeugter, stochastischer Geometrien, bestehend aus überlappenden dünnen Stäbchen und Ellipsen. In beiden Fällen sind die Koordinaten und Orientierungen der Körper Poisson verteilt. Allein durch die Geometrie der verwendeten Körper K_i entstehen sehr unterschiedliche Strukturen. Bei den dünnen Stäbchen findet man aufgrund der zahlreichen Überschneidungen eine sehr stark zusammenhängende, vernetzte Struktur bei kleinem bedeckten Volumen. Eine Anwendung im Leichtbau ist denkbar. Der Vernetzungsgrad ist dabei einfach durch die Zahl der Schnitte bestimmt.² Bei den Ellipsen ist das bedeckte Volumen größer und führt bereits bei geringerer Dichte zur Ausbildung von Domänen, d.h. größerer zusammenhängender Bereiche vollständiger Bedeckung. Das Boolesche Modell ermöglicht die Modellierung der unterschiedlichsten Strukturen und Materialien. Bei Überlappung von kugelförmigen Körpern (z.B. Abb. 1.1) entstehen bei kleiner Dichte ρ vor allem zufällige isolierte Poren (weiß), während sich bei mittleren Dichten netzartige Strukturen bilden, die schließlich bei noch größeren Dichten zugunsten von invertierten Poren (schwarz) verschwinden. Die Anwendung in der Mineralogie (z.B. Graphiteinschlüsse in Eisen) und für poröse Materialien liegt nahe (s. z.B. [Rei92]). Interpretiert man den bedeckten Raumbereich als Wasser- und den unbedeckte als Ölphase (s. Abb. 1.5), eignen sich die überlappenden Kugeln auch zur Darstellung von Öl-Wasser Emulsionen (vgl. Einleitung Kap. 1.3).

² [BBA83] untersuchten ein System leitender dünner Stäbchen auf deren Perkolation kritisches Verhalten. Betreffend der Leitfähigkeit von Kontinuums- und Gittersystemen ergaben die Computeranalysen, dass diese derselben Universalitätsklasse angehören.

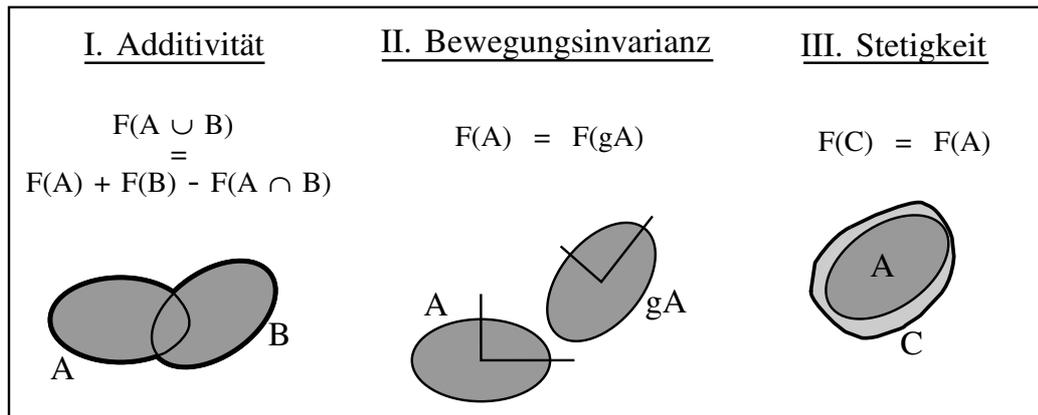


Abbildung 2.2: Forderungen an die Eigenschaften morphologischer Maße: Additivität, Bewegungsinvarianz und Stetigkeit sind als natürliche Eigenschaft einer Fläche F besonders anschaulich. Aber auch andere morphologische Maße, wie die Oberfläche oder die Eulercharakteristik teilen diese Eigenschaften.

Eine Erweiterung des Booleschen Kornmodelles stellt die Einführung eines zusätzlichen harten Kernes mit Radius R_h dar. Sie wird innerhalb dieser Arbeit insbesondere zur Modellierung kolloidaler Systeme genutzt (vgl. Kap. 1.2). Der Mindestabstand $2 * R_h$ der nicht überlappenden Kerne gestattet keine zufälligen Verteilungen der Koordinaten x_i . Im zweiten Teil dieser Arbeit, den morphometrischen Analysen, wird daher die Morphologie relaxierter *hardcore* Systeme gemessen (Kap. 5.1.3, 5.2.5) und mit *Poisson*-Verteilungen des reinen Booleschen Systems verglichen.

Durch die Wahl einfacher geometrischer Körper erlaubt das Boolesche Modell eine Auswertung der Morphologie mit Hilfe von Computern. Eine Möglichkeit ist die Näherung der räumlichen Struktur durch eine unterlegte Pixelstruktur. Jedes Pixel representiert dann einen konvexen Körper $K_i \in \mathcal{K}$, z.B. Quadrate in zwei Dimensionen. Das komplette Muster setzt sich dann aus diesen mikroskopischen Bausteinen zusammen (s. dazu Abb. 3.4). In dieser Arbeit erfolgten die Messungen und Simulationen des Booleschen Modelles jedoch mit einer analytischen Lösung (Kap. 3). Der hier neu entwickelte Algorithmus (s.a. [BM00]) erfaßt die Morphologie und Topologie des Systems ohne Näherung im Kontinuum.

2.2 Morphologische Maße

Bevor im nächsten Abschnitt die integralgeometrische Definition der Minkowski-Maße erfolgt, werden zunächst intuitiv notwendige Eigenschaften morphologischer Maße $\mathcal{W} : \mathcal{R} \rightarrow \mathbb{R}$ angegeben (s. Abb. 2.2):

- (i) **Additivität:** Die Morphologie der Vereinigung $A \cup B$ zweier Domänen $A, B \in \mathcal{R}$ ist die Summe der Morphologie der einzelnen Domänen abzüglich jener der Schnittmenge

$$\mathcal{W}(A \cup B) = \mathcal{W}(A) + \mathcal{W}(B) - \mathcal{W}(A \cap B) . \quad (2.2)$$

Berechnet man z.B. das Volumen zweier überlappender Domänen, stellt die Additivität sicher, daß der gemeinsame Schnittbereich nicht doppelt zu Buche schlägt.

(ii) **Bewegungsinvarianz:** Sei $g \in \mathcal{G}$ aus der Gruppe der Bewegungen in \mathbb{R}^d dann gilt:

$$\mathcal{W}(gA) = \mathcal{W}(A) . \quad (2.3)$$

Das morphologische Maß einer Domäne $A \in \mathcal{R}$ ist unabhängig von seinem Ort und seiner Orientierung.

(iii) **Stetigkeit:** Konvergiert³ die Reihe $K_n \rightarrow K$ mit $K_n, K \in \mathcal{R}$ dann gilt:

$$\mathcal{W}(K_n) \rightarrow \mathcal{W}(K) . \quad (2.4)$$

Bei der Approximation einer Domäne durch elementare geometrische Körper, wie z.B. Polyeder, sollen sich auch die Funktionale zur Quantifizierung der Morphologie angleichen. Dies ist u.a. für die physikalische Modellbildung realer Grenzflächen wichtig (vgl. Kap. 2.1).

Die prominentesten Vertreter morphologischer Maße, die offensichtlich die Bedingungen (i) bis (iii) erfüllen, sind in drei Dimensionen das Volumen V und die Oberfläche S einer Domäne sowie in zwei Dimensionen die bedeckte Fläche und die Randlänge. Weniger bekannt ist die Eulercharakteristik, die die Topologie einer Domäne klassifiziert (s. Abb. 2.3). Die Eulercharakteristik ist für konvexe Körper $K \in \mathcal{K}$ definiert durch die charakteristische Funktion:

$$\chi(K) = \begin{cases} 1 & : K \in \mathcal{K}, K \neq \emptyset \\ 0 & : K = \emptyset . \end{cases} \quad (2.5)$$

Die Definition wird durch die Additivitätsrelation (2.2) auf Vereinigungsmengen konvexer Körper erweitert [Had59]:

$$\chi(A \cup B) = \chi(A) + \chi(B) - \chi(A \cap B) . \quad (2.6)$$

Damit ist $\chi : \mathcal{R} \rightarrow \mathbb{Z}$ trivialerweise additiv sowie bewegungsinvariant und stetig im Sinne der Definitionen (2.3,2.4).

Da die Schnittmenge zweier konvexer Körper ebenfalls konvex ist (s. Abb. 2.2 1.), läßt sich die Eulercharakteristik einer zusammengesetzten Konfiguration durch wiederholte Anwendung der Additivitätsrelation berechnen (siehe Abb. 2.3). In zwei Dimensionen ist sie dann gleich der Differenz der Anzahl der verbundenen Komponenten $\#_c$ und der Anzahl der Löcher $\#_h$:

$$\chi(A) = \#_c - \#_h . \quad (2.7)$$

³Konvergenz im Sinne der Hausdorff-Metrik für Mengen

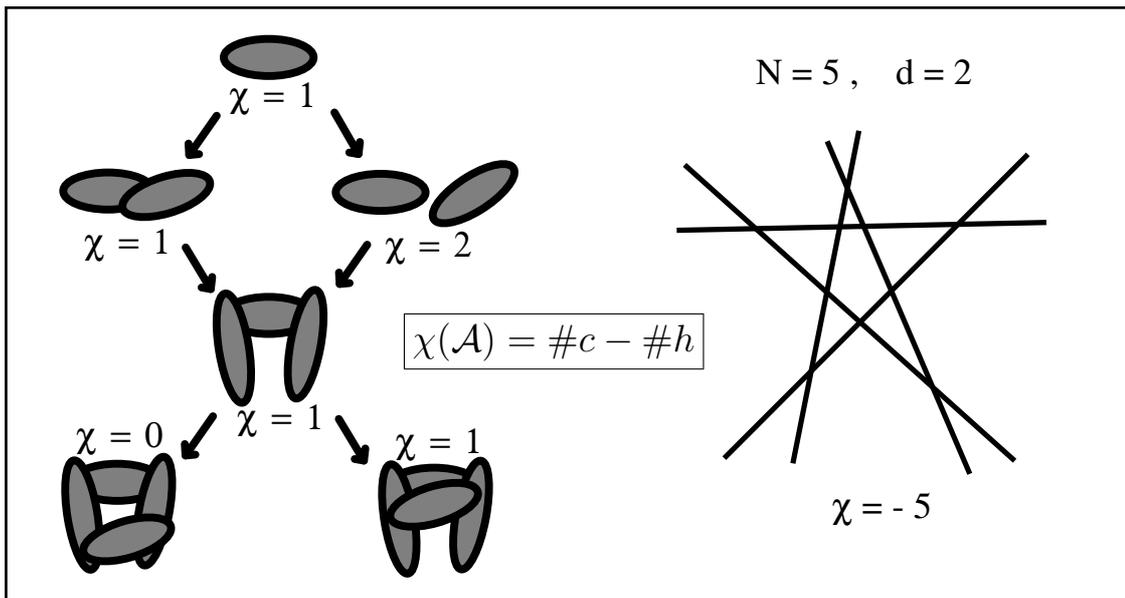


Abbildung 2.3: Eulercharakteristik für zusammengesetzte Konfigurationen in zwei Dimensionen: Die Additivitätsrelation (2.2) erlaubt eine schnelle Berechnung, da für jeden hinzukommenden Körper nur die Eulercharakteristik des Schnittes abgezogen werden muß. Sie ist dann gleich der Anzahl der Komponenten, d.h. der Zahl der zusammenhängenden Cluster, minus der Anzahl von Löchern, also den nichtbedeckten Bereichen, die vollkommen von bedeckten umschlossen sind.

Dies ist in 2 Dimensionen die Definition der Charakteristik von Euler-Poincare aus der algebraischen Topologie, mit welcher die Eulercharakteristik tatsächlich identisch ist [Hal88]. D.h. χ ordnet \mathcal{R} in Klassen verschiedener Geni.

Die Eulercharakteristik ist als topologische Größe invariant unter Homeomorphismen, wie z.B. Dehnungen oder Verzerrungen. Sie beschreibt daher wesentlich die Zusammenhängeverhältnisse (*Connectivity number*) einer räumlichen Konfiguration. U.a. spielt sie daher eine wichtige Rolle bei der Abschätzung von Perkolationschwellen.

2.2.1 Minkowski-Funktionale

Wie lassen sich sämtliche morphologische Maße, die den Bedingungen (2.2,2.3,2.4) genügen, finden? Dazu werden in diesem Kapitel in anschaulicher Weise die Minkowski-Maße aus der mathematischen Integralgeometrie eingeführt. Die für diese Arbeit wichtigsten Theoreme werden nachfolgend im Kap. 2.2.2 aufgeführt. Eine ausführlichere mathematische Beschreibung mit weiterführenden Literaturverweisen findet sich in [Mec94].

Die Integralgeometrie handelt von bewegten Körpern im Raum und von Integralen, die sich durch Bewegungen bilden lassen. Die Menge der Bewegungen im euklidischen Raum \mathbb{R}^d bilden eine Gruppe \mathcal{G} , die als Untergruppen die Menge aller Translationen \mathcal{T} und Rotationen \mathcal{D} enthält. Die Wirkung einer Bewegung $g \in \mathcal{G}$ (bzw. $t \in \mathcal{T}$, $r \in \mathcal{D}$) auf einen Körper B wird

durch gB (bzw. tB , rB) bezeichnet. Um ein Integral der Form

$$I_F(A, B) = \int_{\mathcal{G}} F(A \cap gB) dg = \int_{\mathcal{G}} F(A \cap B) dB \quad (2.8)$$

auszuführen, d.h. die Summe über alle Bewegungen zu bilden, muß das Maß dg , bzw. dB definiert werden. In der Integralgeometrie wird dazu das unter der Gruppe der Bewegungen invariante Haar-Maß (Bewegungsdichte) $d\mu$ verwendet: $F(A \cap gB)dg = F(A \cap B)d\mu(B)$. Die Bewegungsdichte $d\mu$ ist dann gegeben als das direkte Produkt der Translations- und der Drehdichte $dt dr$. Anschaulich gesehen erfolgt die Integration durch Verschiebung und Drehung von B , wobei diese Operationen den Körper nicht in sich selber überführen. Z.B. ist die Bewegungsdichte $d\mu(E_1)$ einer Geraden (1-dimensionale Ebene E_1) in zwei Dimensionen durch das Lebesgue-Maß $dx d\beta$ gegeben. Dabei wird integriert über die Translation senkrecht zur Geraden selber (dx) und über die Drehung der Geraden mit $0 \leq \beta \leq \pi$.

Die **Minkowski-Funktionale** $W_\nu(A)$, ($\nu = 0, \dots, d-1$) für Domänen $A \in \mathcal{R}$ werden über die Eulercharakteristik (2.5,2.6) definiert mit

$$\begin{array}{l} W_\nu(A) = \int \chi(A \cap E_\nu) d\mu(E_\nu) \\ W_d(A) = \omega_d \chi(A) \end{array} \quad (2.9)$$

E_ν bezeichnet dabei eine ν -dimensionale Ebene in \mathbb{R}^d . Für eine d -dimensionale Kugel B_R mit Radius R folgt: $W_\nu(B_R) = \omega_d R^{d-\nu}$. Dabei ist ω_d definiert durch das Volumen der Einheitskugel $V(B_{R=1})$: $\omega_d = \pi^{d/2} / \Gamma(1 + d/2)$, also insbesondere $\omega_1 = 2$, $\omega_2 = \pi$ und $\omega_3 = 4\pi/3$. Die sehr gebräuliche Normierung

$$M_\nu(A) = \frac{\omega_{d-\nu}}{\omega_\nu \omega_d} W_\nu(A), \quad \nu = 0, \dots, d \quad (2.10)$$

ergibt dann zum Vergleich: $M_0 = \frac{4\pi}{3} R^3$, $M_1 = \frac{\pi}{2} R^2$, $M_2 = \frac{2}{\pi} R$, $M_3 = \frac{3}{4\pi}$.

Die Minkowski-Funktionale sind durch ihre Definition (2.9) über die Eulercharakteristik ebenfalls additiv, bewegungsinvariant und stetig. Sie bilden in diesem Sinne eine vollständige Familie morphologischer Maße, da mit den $d+1$ Minkowski-Funktionalen erstaunlicherweise sämtliche Funktionale dieser Art gefunden sind (s. Kap. 2.2.2).

Hat ein Körper im Sinne der Differentialgeometrie eine glatte Oberfläche, so lassen sich $d-1$ lokale Krümmungsradien R_i definieren. Die Maße W_ν , $\nu \geq 1$, sind dann als Oberflächenintegrale

$$W_\nu = \frac{1}{\nu \binom{d}{\nu}} \int S_\nu \left(\frac{1}{R_1}, \dots, \frac{1}{R_{d-1}} \right) d\mathcal{O} \quad (2.11)$$

darstellbar [BF48]. S_ν bezeichnet die ν -te elementarsymmetrische Funktion und $d\mathcal{O}$ das $(d-1)$ -dimensionale Oberflächenelement. Speziell gilt

$$W_1 = \frac{1}{d} \int d\mathcal{O}, \quad W_2 = \frac{1}{d} \int H d\mathcal{O}, \quad W_d = \frac{1}{d} \int G d\mathcal{O} \quad (2.12)$$

mit

$$H = \frac{1}{d-1} \left(\frac{1}{R_1} + \dots + \frac{1}{R_{d-1}} \right) \quad , \quad G = \frac{1}{R_1 \dots R_{d-1}} \quad (2.13)$$

als Mittlerer und Gaußscher Krümmung. Aufgrund dieser Beziehungen können die Minkowski-Maße mit bekannteren geometrischen Größen wie dem Volumen V , der Oberfläche S und verallgemeinerten integralen Krümmungen identifiziert werden (s. Tab. 2.1). Das Oberflächenintegral der Gaußschen Krümmung ergibt dabei bis auf eine Konstante die d -dimensionale Eulercharakteristik $\chi^{(d)}$ aus der algebraischen Topologie. In zwei Dimensionen

d	M_0	M_1	M_2	M_3
1	L	$\chi^{(1)}/2$	-	-
2	F	$U/2\pi$	$\chi^{(2)}/\pi$	-
3	V	$S/8$	$H/2\pi^2$	$3\chi^{(3)}/4\pi$

Tabelle 2.1: Die Minkowski-Funktionale für d -dimensionale Körper können durch bekannte geometrische Maße ausgedrückt werden: L : Länge, F : Fläche, U : Umfang, V : Volumen, S : Oberfläche, H : integrale Mittlere Krümmung, $\chi^{(d)} = \chi(A^d)$ Euler-Charakteristik.

ist das Oberflächenintegral einfach ein Linienintegral (dl), und für die Gaußsche Krümmung gibt es nur einen lokalen Krümmungsradius R_1 :

$$\chi(A) = \frac{1}{2\pi} \int_{\partial A} \frac{1}{R_1} dl . \quad (2.14)$$

Für eine Scheibe B_R mit Radius R ergibt sich erwartungsgemäß $\chi(B_R) = 1$, als eine Komponente ohne Löcher in Übereinstimmung mit Gl. (2.7).

Nach geeigneten Grenzprozessen sind aber auch Konfigurationen mit nicht glattem Rand behandelbar. So haben ein Quadrat, eine Scheibe oder eine Ellipse beliebiger Größe die Eulercharakteristik $\chi = 1$, als je eine Komponente ohne Loch (s. Abb. 2.4). Sie sind durch Homeomorphismen ineinander überführbar. Bei der Ellipse mitteln sich entsprechend große und kleine (s. Abb. r.) lokale Krümmungsradien in der integralen Gaußschen Krümmung. Bei einem Quadrat mit abgerundeten Ecken liefern die Geraden mit $R_1 = \infty$ keinen Beitrag. Die abgerundeten Ecken tragen aber als Viertelkreise mit jeweils $\chi = \frac{1}{4}$ bei. Werden die Ecken immer kleiner und schärfer, ändert sich daran nichts, bis schließlich die Quadratur des Kreises diesen Grenzprozess beendet. Jeder Ecke des Quadrates kann so eine lokale Eulercharakteristik von $\chi = \frac{1}{4}$ zugewiesen werden.

Die Berechnung der Eulercharakteristik einer Konfiguration $A \in \mathcal{R}$ wird demnach durch die Aufsummation lokaler Krümmungen sowohl der glatten Ränder als auch der Eck- und Schnittpunkte überlappender Körper möglich. Dies wird innerhalb dieser Arbeit zur exakten Bestimmung der Topologie räumlicher Muster mit Computerprogrammen genutzt (Kap. 3).

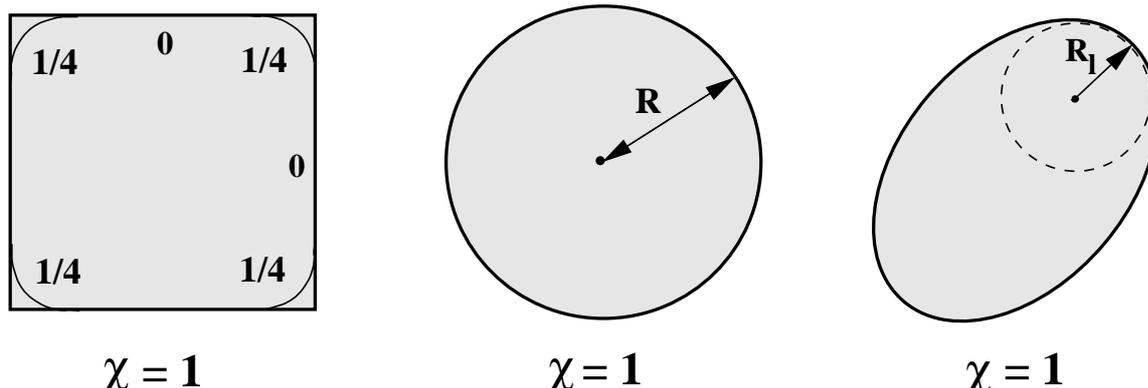


Abbildung 2.4: Die Quadratur des Kreises: Quadrate, Scheiben, Ellipsen, etc. beliebiger Ausdehnung haben als Komponenten ohne Loch jeweils die Eulercharakteristik $\chi = 1$. Bei glattem Rand ist diese bis auf den Faktor $\frac{1}{2\pi}$ gleich der integralen Gaußschen Krümmung (Gl. 2.14). Entsprechend mitteln sich bei der Ellipse große (s. r. $\frac{1}{R_1}$) und kleine Krümmungen. Bei einem abgerundeten Quadrat liefern die Geradenstücke keine Beiträge. Die abgerundeten Ecken bilden zusammen wieder einen Kreis. Nach einem geeigneten Grenzprozess trägt daher jede Ecke eines Quadrates lokal die Eulercharakteristik von $\chi = \frac{1}{4}$.

2.2.2 Satz von Hadwiger

Die Bedeutung der Integralgeometrie ist in einigen zentralen Sätzen begründet, die u.a. die Berechnung integralgeometrischer Größen wesentlich erleichtert. Das nun folgende zentrale Theorem der Integralgeometrie zeigt die Vollständigkeit der im letzten Kapitel definierten $d+1$ Minkowski-Maße.

Die Klasse \mathcal{M} der bewegungsinvarianten, additiven und stetigen Funktionale über \mathcal{K} bildet einen linearen Vektorraum, da mit $F, H \in \mathcal{M}$ auch eine beliebige Linearkombination $f \cdot F + h \cdot H \in \mathcal{M}$ in dieser Klasse liegt. Mit dem **Satz von Hadwiger** ist dieser Vektorraum $(d+1)$ -dimensional [Had57]:

Ist F ein bewegungsinvariantes, additives und stetiges Funktional, so gilt mit passenden reellen Koeffizienten h_ν :

$$F(A) = \sum_{\nu=0}^d h_\nu W_\nu(A) . \quad (2.15)$$

Mit den Minkowski-Maßen W_ν sind somit **alle** morphologischen Funktionale dieser Art gefunden. Im Sinne der Gleichungen (2.2,2.3,2.4) genügen diese zur vollständigen Beschreibung der Morphologie, d.h. der Ausdehnung, Form und Topologie, komplexer räumlicher Strukturen.

Kinematische Hauptformel

Das Integral $I_\nu(A, B) = \int_G W_\nu(A \cap gB) dg$ liegt sowohl als Funktional von A als auch von B in \mathcal{M} , da das Maß bewegungsinvariant, linear und stetig ist und W_ν in \mathcal{M} liegt. Aufgrund

des Satz von Hadwiger (2.15) läßt sich eine Darstellung

$$I_\nu(A, B) = \sum_{\mu, \lambda} c'_{\mu\lambda} W_\mu(A) W_\lambda(B) \quad (2.16)$$

mit Koeffizienten $c_{\mu\lambda}$ finden. Diese Koeffizienten können systematisch an konkreten Beispielen ausgerechnet werden und man erhält die **kinematische Hauptformel**:

$$\int_{\mathcal{G}} W_\nu(A \cap gB) dg = \sum_{\mu=0}^{\nu} \binom{\nu}{\mu} \frac{\omega_\nu \omega_{d-\mu} \omega_{d-\nu+\mu}}{\omega_\mu \omega_d \omega_{\nu-\mu} \omega_{d-\nu}} W_\mu(A) W_{\nu-\mu}(B) . \quad (2.17)$$

Für $\nu = 0$ wird die kinematische Hauptformel

$$\int_{\mathcal{G}} W_0(A \cap gB) dg = W_0(A) W_0(B) \quad (2.18)$$

besonders anschaulich und beschreibt die Faktorisierung des gemittelten Volumens des Schnittes in die Einzelvolumina der Körper. Ein erstaunlich Ergebnis, dessen Überprüfung durch elementare Integration schon für einfache Formen Seiten füllen würde. Weitere Spezialfälle sind die Faktorisierung der Oberfläche W_1 und der Euler Charakteristik χ :

$$\begin{aligned} \int W_1(A \cap gB) dg &= W_0(A) W_1(B) + W_1(A) W_0(B) \\ \pi \int \chi(A \cap gB) dg &= \sum_{\mu=0}^d \binom{d}{\mu} W_\mu(A) W_{d-\mu}(B) . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die kinematische Hauptformel, eine direkte Folgerung aus dem Satz von Hadwiger (2.15), kann u.a. zur Berechnung der Mittelwerte der Minkowski-Funktionale genutzt werden (s.u.).

Mittelwerte von Poissonverteilungen von Körpern des Konvexringes

Betrachtet werden Körper $K_i \in \mathcal{R}$, $i = 1, \dots, N$ aus dem Konvexring, deren Minkowski-Funktionale $M_\alpha(K_i)$ endlich sind. Die Zentren, oder ausgezeichnete Punkte der N Körper, werden in einem d -dimensionalen Kubus Ξ mit voneinander unabhängigen, zufälligen Orientierungen Poisson verteilt. Eine solche zufällige Konfiguration von Körpern bildet durch Überlappung eine Vereinigungsmenge

$$\mathcal{A}_N = \bigcup_{i=0}^N g_i K_i , \quad (2.20)$$

die den Raum überdeckt. Gesucht sind die Mittelwerte von $M(\mathcal{A}_N \cap D)$, wobei $D \subset \Xi$ ein konvexes Testgebiet (Fenster) bildet. Einer solchen Mittelung entspricht die Integration gegeneinander bewegter Körper. Sie kann daher mit integralgeometrischen Methoden, insbesondere durch Anwendung der kinematischen Hauptformel (2.17), berechnet werden. In dieser Arbeit sind die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale pro Volumen für den Grenzfall $D \rightarrow \infty$ besonders wichtig. Die Berechnung von K. Mecke [MW91] führt auf:

$$\begin{aligned} m_0(\rho) &= 1 - e^{-\rho m_0} , & m_2(\rho) &= (\rho m_2 - m_1^2 \rho^2) e^{-\rho m_0} , \\ m_1(\rho) &= \rho m_1 e^{-\rho m_0} , & m_3(\rho) &= (\rho m_3 - 3m_1 m_2 \rho^2 + m_1^3 \rho^3) e^{-\rho m_0} . \end{aligned} \quad (2.21)$$

Die Ergebnisse gelten in jeder Raumdimension d , wobei m_α das Mittel der einzelnen Körper, d. h. $m_\alpha = \langle M_\alpha(K_i) \rangle$, angibt. Die Mittelwerte dienen einer guten Überprüfung der in dieser Arbeit erstellten Algorithmen und Programme für überlappende Körper (Kap. 3,4). Im dritten Teil dieser Arbeit werden sie zudem bei den Hochtemperaturnäherungen von Morphologie getriebenen Systemen benötigt (Kap. 8).

2.3 Morphologischer Hamiltonian

In der statistischen Physik ungeordneter Systeme, insbesondere der von komplexen Flüssigkeiten, müssen im allgemeinen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Zwei Beispiele sind die effektive Anziehung von Kolloiden in Lösungen und die Struktur der Grenzflächen einer Öl-Wasser Emulsion (vgl. Kap. 1.2,1.3). Die Linearkombination der $d+1$ Minkowski-Funktionale M_ν , ist mit dem Satz von Hadwiger (2.15) das allgemeinste morphologische Funktional. Es dient nun zur Definition des allgemeinsten morphologischen Hamiltonian [Mec94, Mec96b, LMW95].

Einer Domäne \mathcal{A} wird der Hamiltonian $\mathcal{H}(\mathcal{A})$ zugeordnet, der nur von der Morphologie des Systems abhängt:

$$\boxed{\begin{array}{l} \mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{\nu=0}^d h_\nu M_\nu(\mathcal{A}) \\ \text{mit} \\ \mathcal{A} = \bigcup_{i=0}^N g_i K_i \in \mathcal{K} . \end{array}} \quad (2.22)$$

Die Konfiguration \mathcal{A} besteht dabei aus konvexen und kompakten, d.h. endlichen und abgeschlossenen Körpern $K_i \in \mathcal{K}$, innerhalb eines Kubus Ξ mit Volumen $V = L^d$. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ϱ der Zustände $\{\mathcal{A}\}$ im thermodynamischen Gleichgewicht ist mit dem Boltzmann-Faktor $e^{-\beta\mathcal{H}}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ gegeben durch

$$\boxed{\begin{array}{l} \varrho(\mathcal{A}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathcal{A})}}{Z} \\ \text{mit} \\ Z := \sum_{\{\mathcal{A}\}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathcal{A})} \Rightarrow \sum_{\{\mathcal{A}\}} \varrho(\mathcal{A}) = 1 . \end{array}} \quad (2.23)$$

Die Zustandssumme Z summiert hierbei über alle Zustände gewichtet mit dem Boltzmann-Faktor und liefert so die richtige Normierung. Sie enthält zugleich alle Informationen des Systems, so dass sich mit ihr alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems bestimmen lassen. So ist zum Beispiel die Helmholtz Freie Energie F gegeben durch:

$$-\ln Z(T, N, V) = \beta F(T, V, N) . \quad (2.24)$$

Mit dem Satz von Hadwiger (2.15) ist der Hamiltonian (2.22) unter der Bedingung der Additivität (Stetigkeit, Bewegungsinvarianz) der Allgemeinste und enthält trotzdem nur $d+1$ Energieparameter h_ν . Der Konfigurationsraum $\{\mathcal{A}\}$ beinhaltet Vielfachüberlappungen. Der

Hamiltonian berücksichtigt daher sämtliche Mehrkörperwechselwirkungen der K_i . Das morphologische Modell stellt eine Erweiterung des Widom-Rowlinson Modells auf alle additiven Minkowski-Maße in der Energie der Konfigurationen dar, wobei auch andere Formen als Kugeln berücksichtigt werden.

Für die attraktive Mehrkörperwechselwirkung bei Kolloiden in Lösungen ist die Annahme des Parameters $h_0 \neq 0$ sinnvoll, also einer Wechselwirkung proportional zum bedeckten Volumen der Benetzungsschicht (vgl. Kap. 1.2.2). Jedoch muss, wegen der Abstoßung der Kolloide untereinander, der Hamiltonian \mathcal{H} durch ein einfaches Paarpotential ergänzt werden (s.a. [BM01a]):

$$\mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{i \neq j=1} V(\vec{x}_i, \vec{x}_j) + \sum_{\nu=0}^d h_\nu M_\nu(\mathcal{A}) \quad (2.25)$$

mit

$$V(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \begin{cases} 0 & : |\vec{x}_i - \vec{x}_j| \geq D \\ \infty & : |\vec{x}_i - \vec{x}_j| < D . \end{cases} \quad (2.26)$$

D bezeichnet hier den Durchmesser und \vec{x}_k die Koordinaten der Kolloide.

Die Forderung der Additivität (2.2) des Hamiltonian ist sicherlich die einschränkendste Bedingung an ein physikalisches System. Betrachtet man aber die Körper als mesoskopische Bereiche einer homogenen Phase oder eines Aggregates von Molekülen, so sollte die Energie eines einzelnen Körpers eine Freie Energie sein, da Freiheitsgrade auf mikroskopischen Skalen bereits ausintegriert wurden. Sind keine langreichweitigen Kräfte vorhanden, d.h. die Wechselwirkung der Körper lokal, so kann man annehmen, dass die gegenseitige Beeinflussung der Körper nur in dem gemeinsamen Schnittbereich stattfindet. Der nichtüberlappende Anteil bleibt unbeeinflusst, so dass die Freie Energie eine additive Größe sein sollte. Für physikalische Modelle, bei denen die Körper mesoskopische Bereiche darstellen, ist somit die Forderung der Additivitätseigenschaft für die Energie, wie für jedes andere thermodynamische Potential, sinnvoll. Die Koeffizienten h_i können gegebenenfalls durch zugrundeliegende mikroskopische Theorien bestimmt sein.

Zur Berechnung thermodynamischer Mittelwerte müssen alle Konfigurationen berücksichtigt werden. Die Bildung der Zustandssumme erfolgt daher mit dem Produktmaß

$$d\nu(g_1, \dots, g_N) = \prod_{i=1}^N dg_i . \quad (2.27)$$

D.h. das Ensemblemittel über die Konfigurationen \mathcal{A} wird durch Integration über die Bewegung g_i der einzelnen Körper K_i gebildet. Die Integration erfolgt mit dem Haar Maß dg der Bewegungsgruppe \mathcal{G} (s. Kap. 2.2.1). Die Normierung von dg_i wird durch $\int dg_i = |\Xi| = V$ festgelegt, wobei die Integration über die Translationen auf das Gebiet des Kubus Ξ beschränkt

ist. Die Zustandssumme $Z(T, \mu, V)$ im großkanonischen Ensemble ist somit durch

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\mu N}}{N!} \int_{\mathcal{G}} e^{-\beta H} \frac{d\nu(g_1, \dots, g_N)}{m_0^N} \quad (2.28)$$

gegeben, wobei μ das chemische Potential mal der inversen Temperatur β bezeichnet. Ebenso sind im folgenden der Druck p und die Freie Energie $f := \frac{\beta F}{V}$ in Einheiten von β gegeben. Unter dieser Konvention gelten ganz allgemein folgende thermodynamische Relationen: Das großkanonische Potential $\Omega = -\beta^{-1} \log(Z)$, der Druck $p = -\beta \lim_{|V| \rightarrow \infty} \Omega/V$, die Dichte der Körper $\rho = \frac{\partial p}{\partial \mu}$, die Innere Energie $u = -\frac{\partial p}{\partial \beta} = \frac{\partial f}{\partial \beta}$ und die Freie Energie $f = -p + \mu \rho$ im thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$. Für $\beta = 0$ findet man durch Einsetzen in die Zustandssumme (2.28): $p = e^\mu / m_0$ und

$$f = \rho \log(\rho m_0) - \rho, \quad \beta = 0. \quad (2.29)$$

Der Ausdruck der freien Energie f entspricht dann genau dem eines idealen Gases. Die innere Energie $u := \frac{U}{V}$ ist mit

$$u = \sum_{\nu=0}^d h_\nu m_\nu(\rho), \quad \beta = 0, \quad (2.30)$$

durch die Mittelwerte stochastisch verteilter Körper $m_\nu(\rho)$ (2.21) gegeben. Die Ableitung der Inneren, sowie der Freien Energie im Grenzfall $\beta \rightarrow 0$ sind für die Hochtemperaturnäherungen in Kap. 8 notwendig.

Kapitel 3

Algorithmus

3.1 Einleitung

Überlappende Scheiben und Kugeln dienen bei vielen physikalischen Anwendungen als Standardmodell stochastischer Geometrien. Insbesondere spielt die Morphologie solcher Zufallsstrukturen eine wichtige Rolle zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften, da viele Phänomene wesentlich von der Form und Topologie der räumlichen Muster abhängen. Die Minkowski-Maße ermöglichen die vollständige Charakterisierung und Quantifizierung der komplexen Strukturen (Kap. 2.2). Im folgenden wird erstmals ein exakter Algorithmus zur Berechnung der Minkowski-Funktionale für überlappende Körper beliebiger Koordinaten und Orientierungen vorgestellt (s.a. [BM00], [BM02]). Die Methode ist numerisch äußerst robust, unabhängig von irgendwelchen statistischen Annahmen und liefert sowohl globale als auch lokale morphologische Informationen. Mit diesem neuen Algorithmus erfolgen die morphometrischen Untersuchungen im zweiten Teil dieser Arbeit und auch die Simulationen komplexer Flüssigkeiten im dritten Teil.

Zur Quantifizierung der Morphologie und Eigenschaften inhomogener Strukturen wurden in letzter Zeit verschiedene Korrelationsfunktionen, einschließlich von Nächste-Nachbar Verteilungsfunktionen, die in Beziehung zum Volumen und der Oberfläche des bedeckten Raumes stehen, berechnet [TLR90, Rei92, Tor94]. Für viele Anwendungen ist das Volumen und die Oberfläche von besonderem Interesse. Es zeigte sich jedoch, dass ebenso die Bestimmung verallgemeinerter Krümmungen (Kap. 2.2.1) von Bedeutung ist. Integrale Krümmungen fanden als Ordnungsparameter bei Phasenübergängen [Mec96a], zur Abschätzung von Perkolations-schwellen [MW91] und zur Charakterisierung verbundener fraktaler Cluster [MS00] Anwendung.

Bislang wurden Methoden für die bedeckte Fläche zweidimensionaler Scheiben sowie für das Volumen und die Oberfläche dreidimensionaler Kugeln entwickelt [WGH79, SR91, MBW94, RT95, SCDS97]. Jedoch war keine exakte Methode zur Berechnung beliebig geformter Körner verfügbar. Auch sind für diese keine Methoden zur Bestimmung der integralen Krümmungen, einschließlich der Eulercharakteristik, bekannt. Im folgenden wird ein effek-

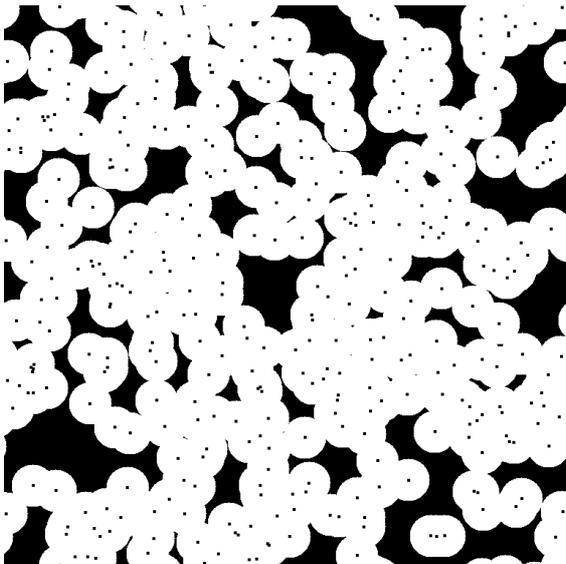


Abbildung 3.1: *Poisson-Verteilung* von 356 überlappenden Scheiben mit Radius $R=0.38$ (Boxlänge=1) und periodischen Randbedingungen: Die schwarzen Punkte zeigen nur die Zentren der beliebig überlappenden Scheiben. Eine Häufung der Zentren zeigt so eine starke Vielfachüberlappung der Scheiben an, bei der die Bestimmung der Minkowski-Funktionale über die Additivitätsrelation (s. Kap. 3.2) nicht mehr möglich ist. Die Hohlräume (schwarz) bestehen oft aus winzigen Filamenten, so dass Gitterapproximationen, insbesondere zur Bestimmung der Eulercharakteristik, keine genügend genauen Ergebnisse liefern (s. Kap. 3.3).

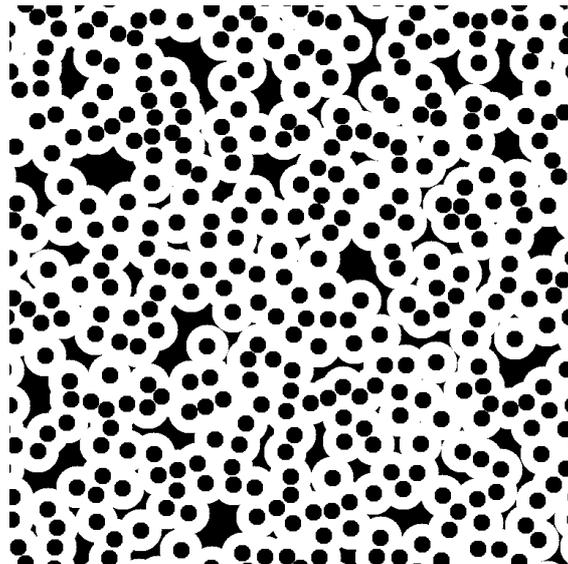


Abbildung 3.2: 356 *hardcore* Scheiben bei $T=\infty$ mit Radius $R=.038$ (Boxlänge=1) und periodischen Randbedingungen: Der Radius der harten Kerne ist durch $R_h = \delta * R$ mit $\delta = 0.4$ gegeben. Derartige Konfigurationen teilweise überlappender Kugeln modellieren z.B. ein Ensemble harter kolloidalen Partikel (schwarz), die von einer flüssigen Benetzungsschicht umgeben sind (weiß). Die Morphologie der räumlichen Struktur der Phasen bestimmt die Energie der Konfiguration, so dass in Monte-Carlo Simulationen ein effizienter und genauer Algorithmus zur Bestimmung der Minkowski-Funktionale benötigt wird.

tiver Algorithmus zur exakten Bestimmung der $d+1$ Minkowski-Maße dargestellt. Die mit diesem Algorithmus durchgeführten morphometrischen Messungen (Teil 2 Kap. 5,6) sind in exzellenter Übereinstimmung mit analytischen Resultaten [MW91, Mec01].

In Kapitel 3.4 wird der Algorithmus in zwei Dimensionen beschrieben. Wir zeigen, dass das zweidimensionale Volumen $M_0^2 = \cup_i K_i$ überlappender Körper K_i durch die Ausführung und Addition von Linienintegralen entlang allen Randstücken der Konfiguration bestimmt werden kann. Die Integranden sind dann gegeben durch eine einfache analytische Funktion, die nur von der Ausdehnung, der Orientierung und den Koordinaten der überlappenden Körper abhängt. Ähnliche Methoden wurden vorhergehend für zweidimensionale Scheiben entwickelt [WGH79, SR91, RT95]. Es waren jedoch keine exakten Methoden für beliebig geformte polydisperse Körper bekannt. Im Kapitel 5.1 werden Beispiele diskutiert. Die Mittelwerte $M_\nu(\rho)$ zufällig verteilter Körper der Dichte ρ werden mit dem neuen Algorithmus

berechnet und, wenn möglich, mit theoretischen Ergebnissen (Gl. 2.21) verglichen. Im Kapitel 5.2 veröffentlichen wir zum ersten mal gemessene mittlere Momente zweiter Ordnung, sowohl von vollständig überlappenden (*soft*) als auch von *hardcore* Scheiben.

Im Kapitel 3.6 wird der Algorithmus erweitert zur Berechnung aller Minkowski-Maße von überlappenden Scheiben mit Loch (Ringscheiben), welche ebenfalls Gegenstand der morphometrischen Untersuchungen im zweiten Teil dieser Arbeit sind (Kap. 6,7).

Im Kapitel 3.5 zeigen wir schließlich, wie der Algorithmus auf drei Dimensionen erweitert werden kann. Insbesondere wurde eine Methode zur Bestimmung der bedeckten Oberfläche vollständig überlappender Kappen entwickelt. Der Algorithmus wurde kürzlich für kosmologische Untersuchungen der nicht homogenen Verteilung von Galaxien im Universum genutzt [Krü00, KM01]. Die Methode kann offensichtlich zur Bestimmung der Oberfläche $S^3 = M_1^3 * 8$ vollständig überlappender Kugeln dienen. Wie bei den zweidimensionalen Körpern nutzt der Algorithmus dabei hauptsächlich den *Satz von Gauss*. Die geschickte zweifache Anwendung des *Satz von Gauss* führt dann auf die Bestimmung des dreidimensionalen Volumens M_0^3 (Kap. 3.5.3) überlappender polydisperser Kugeln. Ein anderer exakter Algorithmus für Konfigurationen von Kugeln wurde 1997 von S. Sastry et al. entwickelt [SCDS97]. Jedoch kann der hier vorgestellte Algorithmus, wie bei den zweidimensionalen Konfigurationen auf Systeme überlappender Körper beliebiger geometrischer Form angewendet werden. Das wird möglich durch die zweimalige Hintereinanderausführung des *Satzes von Gauss*, die das Problem auf die Ausführung von Integralen entlang den Schnittlinien der Körperpackungen reduziert. Allgemein wird durch die $d - 1$ -malige dimensionale Reduktion (s. Kap.3.5.1) sogar die Anwendung des Algorithmus auf Dimensionen $d > 3$ möglich.

3.2 Berechnung der Minkowski-Maße via Additivität

Die Minkowski-Funktionale $W_\nu(\mathcal{A})$ der Vereinigung $\mathcal{A} = \cup_{i=1}^N K_i$ konvexer Körper K_i können *straightforward* über die Additivitätsrelation (2.2) berechnet werden. Diese sind dann als Summe von Mehrfachüberlappungen darstellbar

$$W_\nu(\cup_i^N K_i) = \sum_i W_\nu(K_i) - \sum_{i < j} W_\nu(K_i \cap K_j) + \dots + (-1)^{N+1} W_\nu(K_1 \cap \dots \cap K_N) \quad , \quad (3.1)$$

was sofort aus der Gleichung (2.2) durch vollständige Induktion folgt. Die rechte Seite der Gl. (3.1) beinhaltet nur konvexe Domänen, da der Schnitt konvexer Körper ebenfalls wieder konvex ist. Zusammen mit der Definition von W_d (2.5,2.6) könnte so W_d in Computerprogrammen bestimmt werden. Für die anderen Minkowski-Maße $\nu < d$ wird das Verfahren selbst bei geringen Dichten ineffizient, wenn es zu Vielfachüberlappungen clusternder Körper kommt (s. Abb. 3.3). Selbst bei mehrfach verdeckten Körpern sind alle Schnittkombinationen zu bilden (Gl. 3.1 r.), d.h. es müssen sehr viele redundante und sich letztlich gegenseitig aufhebende Terme berechnet werden. Zudem finden sich für den Schnitt vielfach überlappender Körper im allgemeinen keine geschlossenen analytischen Formeln.

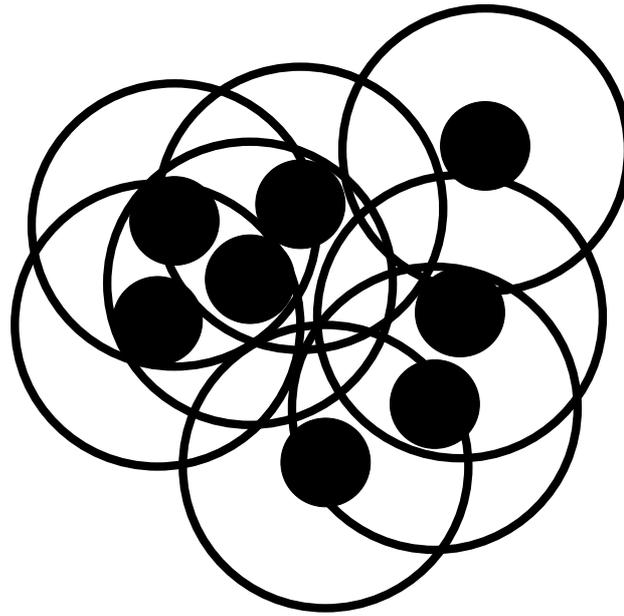


Abbildung 3.3: Eine typische Konfiguration teilweise überlappender Scheiben zeigt schon bei geringen Dichten Vielfachüberlappungen, so dass die Bestimmung der Morphologie über die Additivitätsrelation (2.2) nicht mehr durchführbar ist. Die analytische Bestimmung der bedeckten Fläche, der Randlänge und der Eulercharakteristik ist aber durch eine stückweise Parametrisierung der nicht verdeckten Randlinien möglich (s. Kap. 3.4).

Bei überlappenden Scheiben mit hartem Kern hängt der Überlappungsgrad vom Verhältnis $\delta = \frac{R_h}{R}$ des Scheibenradius R und des *hardcore* Radius R_h ab. Zwei Scheiben können überlappen für $\delta < 1$, drei für $\delta < \frac{\sqrt{3}}{2} \sim 0.866$ und vier für $\delta < \frac{1}{\sqrt{3}} \sim 0.577$. Ab $\delta < \frac{1}{4}$ findet man ein starkes Anwachsen der Zahl der möglichen Überlappungen: 7 Scheiben überlappen für $\delta < \frac{1}{2}$, 13 für $\delta < \frac{1}{2\sqrt{3}} \sim 0.289$ und sogar 19 für $\delta < \frac{1}{4}$. Die Anwendung der Additivitätsrelation zur Bestimmung der Minkowski-Maße bei *hardcore* Systemen ist daher im allgemeinen nicht sinnvoll. Für $\delta = 0.4$ bei einer Dichte von $\rho = 365$ zeigt die Abbildung 3.1 ein Beispiel, in dem Überlappungen von bis zu fünf Scheiben zu erkennen sind. Das System repräsentiert ein Ensemble im thermodynamischen Limit $T \rightarrow \infty$, also ein *hardcore* System nach genügend langer Relaxationszeit. Es ist sehr schwierig, die Minkowski-Funktionale des Schnittes von mehr als vier Scheiben zu berechnen. Auch bei den *hardcore* Systemen erfolgte daher die Berechnung der Minkowski-Funktionale nicht über die Additivitätsrelation (2.2,3.1), sondern ausschließlich mit dem im Kapitel 3.4 ausgeführten exakten Algorithmus. Nun folgend (Kap. 3.3) werden kurz alternative Näherungsmethoden diskutiert.

3.3 Näherungsmethoden für geometrische Größen

Traditionell wurden geometrische Größen mit Monte-Carlo Techniken numerisch bestimmt. Sie liefern jedoch schlechte Ergebnisse, wenn die Strukturen sehr klein sind, und eine hohe

Genauigkeit verlangt wird. Dies ist z.B. der Fall in dichten Systemen, in denen Hohlräume oft winzige Filamente aufweisen, wie es in den Abbildungen 3.1 und 3.2 deutlich zu erkennen ist. Die Versuche zur Näherung der Hohlräume durch Polygonzüge [SS92] und Kreise [Fed80] sind meist zu ungenau.

Gitternäherungen stellen oft einen praktischen Weg zur Bestimmung räumlicher Strukturen dar. Im Prinzip lässt sich nämlich jedes kontinuierliche schwarz-weiß Muster durch ein Netz von endlichen Gitterplätzen diskretisieren. Jede Gitterzellen ist dann entweder schwarz (leer) oder weiß (besetzt). Vorteile der Gitter- gegenüber den Kontinuumsmodellen ergeben sich dann aus der *straightforward* Implementation von meist effizienten und schnellen Algorithmen zur Bestimmung geometrischer Größen, wie den Minkowski-Funktionalen [LMW95, Mec96a, AKPM01].

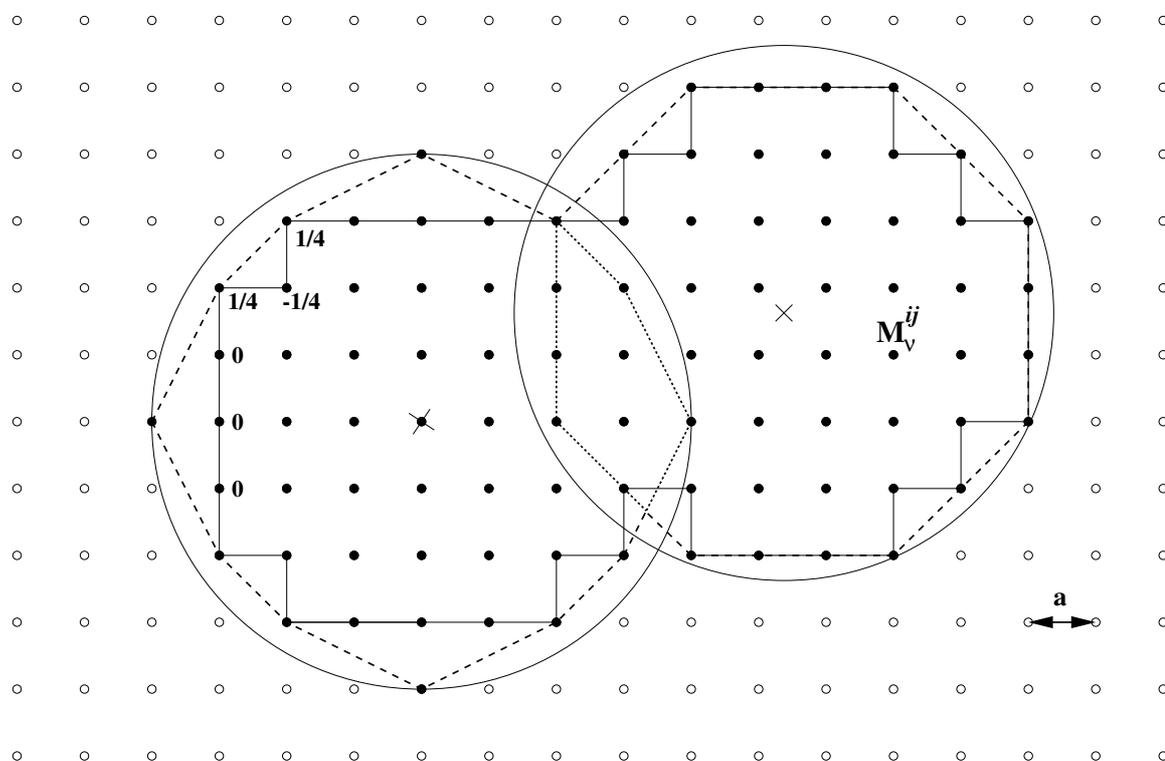


Abbildung 3.4: Bestimmung der Minkowski-Maße überlappender Körper durch ein unterlegtes Gitter in $d = 2$. Jedem Gitterplatz i, j werden lokale Minkowski-Maße M_v^{ij} , $\nu = 0 \dots d$ zugeordnet.

Die Abbildung 3.4 zeigt eine Implementation eines Gitteralgorithmus für überlappende Körper in $d=2$ [Bro97]. Einer Konfiguration $\mathcal{A} = \cup_{k=1}^N K_k$ aus N Körpern K_k mit kontinuierlichen Koordinaten (Kreuz) und Orientierungen wird ein diskretes Gitter $\{ij\}$ mit der Gitterkonstanten a unterlegt. Die bedeckte Fläche M_0 lässt sich dann durch die Anzahl der innerhalb der Körper liegenden Gitterplätze approximieren. Die Bestimmung der Randlänge $S = 2\pi M_1$ erfolgt hier durch die Erzeugung einer konvexen Hülle (gestrichelt). Im Falle des

quadratischen Gitters genügt die Anwendung des *Satz von Pythagoras*, um jedem Randgitterplatz lokal die Entfernung S^{ij} zum nächsten zuzuweisen. Die zunächst für jeden einzelnen Körper K_k gültigen Randpunkte, erhalten gegebenenfalls den Wert $S^{ij} = 0$, sofern sie bereits als Flächenpixel und gleichzeitig nicht als Randpunkt der anderen Körper bewertet wurden (eng gestr.). Bei der Bestimmung der Eulercharakteristik $\chi = \pi M_2$ ist eine konvexe Näherung für die Konvergenz des Verfahrens nicht notwendig [Bro97]. Die Abbildung zeigt den Rand einer dem Gitter angepaßten Näherung durch Quadrate (durchgezogen). Einem Eckpunkt wird dann entsprechend dem innen oder außen liegenden rechten Winkel der Wert $\chi^{ij} = \pm \frac{1}{4}$ zugewiesen (vgl. Abb. 2.4 in Kap. 2.2.1). Die Minkowski-Funktionale der gesamten Konfiguration ergeben sich nun durch Aufsummation über alle Gitterplätze:

$$M_\nu = \sum_{i,j} M_\nu^{ij} . \quad (3.2)$$

Für die bedeckte Fläche und den Rand einer Konfigurationen wird man mit einem solchen Verfahren gute Näherungswerte erhalten können¹. Bei sehr kleinen Hohlräumen, die unabhängig von ihrer Ausdehnung in der Eulercharakteristik χ mit -1 bewertet werden, muss aber die Gitterkonstante a viel kleiner als die Löcher selber gewählt werden, um noch eine ausreichende Genauigkeit im %-Bereich zu gewährleisten. Sehr viele kleine Hohlräume sind für dichte Systeme stochastisch verteilter Körper typisch (s. z.B. Abb. 3.1,3.2). Ein extremes Beispiel ist das gepresste hexagonale Gitter des topologisch getriebenen Systems überlappender Scheiben bei kalten Temperaturen, welches im dritten Teil der Arbeit mit Hilfe von Simulationen näher untersucht wird (Kap. 9.4). In der Abbildung 9.15 sind die kleinen Hohlräume, bzw. besser Löcher, in der Mehrzahl nicht mehr zu erkennen.

In diesen Fällen ist der hier entwickelte und in allen Minkowski-Maßen **exakte** Algorithmus (Kap. 3.4) auch in seiner Schnelligkeit bei weitem überlegen. Sie hängt bei diesem im wesentlichen linear von der Anzahl N der Körper K_k ab.

3.4 Exakter Algorithmus in 2 Dimensionen

Zugrunde gelegt wird eine Konfiguration $\mathcal{A}_N = \cup_{i=1}^N K_i$ von N überlappenden Körpern K_i . Die Körner K_i haben im allgemeinen nicht dieselbe Form und Ausdehnung. Unser Ziel ist die analytische Berechnung der Minkowski-Funktionale $M_\nu(\mathcal{A}_N)$ für $\nu = 0, 1, 2$. Betrachtet man beispielsweise die Abbildung 3.7, so wird unmittelbar klar, dass die Morphologie einer Konfiguration unzweideutig durch ihren Rand (dick) bestimmt ist. Es sollte daher möglich sein, alle Minkowski-Maße M_ν mit einer geeigneten Parametrisierung und den lokalen Krümmungen des Randes zu bestimmen.

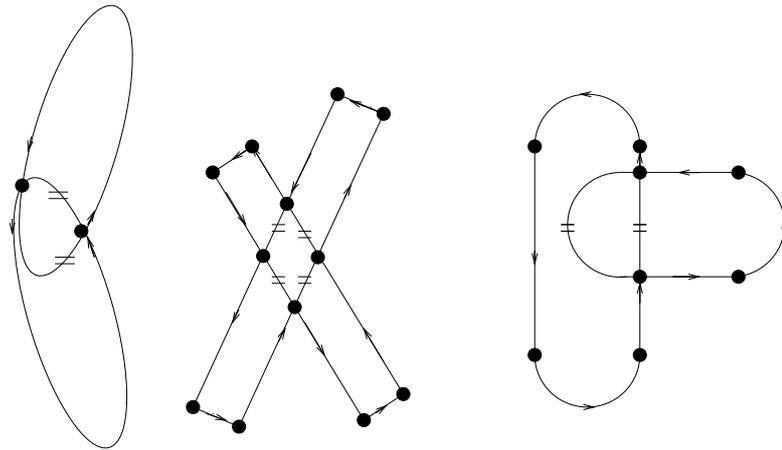


Abbildung 3.5: Randstücke überlappender Körper in $d=2$. Die Bestimmung aller $d+1$ Minkowski-Maße kann durch die Addition analytisch lösbarer Linienintegrale entlang verschiedener Randstücke, wie Strecken, Kreis- oder Ellipsenkurven, erfolgen.

3.4.1 Volumen beliebig überlappender Körper

Wir konzentrieren uns zunächst auf das zweidimensionalen Volumen M_0^2 , dessen Bestimmung mit Hilfe des *Satz von Gauss* möglich ist:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{F} d^d x = \int_{\partial V} \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dS . \quad (3.3)$$

$V \subset \mathbb{R}^d$ bezeichnet eine kompakte Teilmenge des \mathbb{R}^d mit einer glatten Oberfläche ∂V . Eine mathematische Definition ist z.B in [For84] gegeben. \mathbf{F} bezeichnet ein stetig differenzierbares Vektorfeld und $\mathbf{n} : \partial V \rightarrow \mathbb{R}^d$ die äussere Flächennormale von ∂V . Mit der Wahl $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{x}$ erhalten wir die gewünschte Beziehung für das Volumen $M_0(\mathcal{A})$:

$$d \cdot M_0^d(\mathcal{A}) = \int_{\partial \mathcal{A}} \mathbf{x} \cdot \mathbf{n} dS . \quad (3.4)$$

Eine Verallgemeinerung des *Satz von Gauss* [Kön64] bei nicht glattem Rand mit niederdimensionalen Singularitäten, wie z.B. Ecken oder Kanten, erlaubt die Aufteilung des Oberflächenintegrals auf die Bereiche jeweils glatten Randes $\partial \mathcal{A}_i$:

$$M_0^d(\mathcal{A}) = \frac{1}{d} \sum_i \int_{\partial \mathcal{A}_i} \mathbf{x} \cdot \mathbf{n} dS . \quad (3.5)$$

In der Abbildung 3.5 entsprechen die Teilränder $\partial \mathcal{A}_i$ den jeweils zwischen zwei *dots* (\bullet) liegenden Linien, sofern diese nicht durch andere Körper überdeckt sind ($=$). Mit Gl. (3.5) genügt also eine **stückweise Parametrisierung des Randes** $\mathbf{x}(t)$ bei gegebener Orientierung (\rightarrow in Fig. 3.5). Auf diese Weise gelingt die Bestimmung des Volumens beliebig geformter,

¹Eine Abschätzung ist in [Bro97] gegeben.

komplexer Konfigurationen, sofern sie von parametrisierbaren Randstücken begrenzt werden. Die äussere Flächennormale \mathbf{n} ist senkrecht zur Tangenten des Randes, d.h. sie ergibt sich durch Differentiation der Parametrisierung $\mathbf{x}(t)$:

$$\mathbf{n}(\mathbf{x}(t)) = \frac{1}{\left\| \frac{d}{dt} \mathbf{x}(t) \right\|} \begin{pmatrix} \frac{d}{dt} x_2(t) \\ -\frac{d}{dt} x_1(t) \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Das Oberflächenelement dS wird ebenfalls durch Differentiation berechnet:

$$dS = \left\| \frac{d}{dt} \mathbf{x}(t) \right\| dt. \quad (3.7)$$

Durch Einsetzen von (3.6,3.7) in (3.5) ergibt sich schließlich die folgende allgemeine Lösung für das zweidimensionale Volumen:

$$M_0^d(\mathcal{A}) = \frac{1}{d} \sum_i \int_{\partial \mathcal{A}_i} \begin{pmatrix} x_1^i(t) \\ x_2^i(t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{d}{dt} x_2^i(t) \\ -\frac{d}{dt} x_1^i(t) \end{pmatrix} dt. \quad (3.8)$$

Als Beispiel zeigt Abb. 3.5 Konfigurationen, deren Randlinien $\partial \mathcal{A}_i$ durch Geradenstücke und Kurven von Kreisen oder Ellipsen gegeben sind. Für diese ergeben sich die folgenden handlichen Formeln für die Beiträge $\int_{\mathcal{A}_i}$ in der Gl. (3.8). Die genutzten Parametrisierungen $\mathbf{x}(t)$ sind jeweils an zweiter Stelle angegeben.

Für eine Geradenstück ($-$) erhält man

$$\int_{-} dS = \left(x_1^{start} x_2^{end} - x_2^{start} x_1^{end} \right) \quad (3.9)$$

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}^{start} + (\mathbf{x}^{end} - \mathbf{x}^{start}) t, \quad 0 \leq t \leq 1,$$

für Kreiskurven (c)

$$\int_c dS = R^2 (t_{en} - t_{st}) + R [x_1^m (\sin t_{en} - \sin t_{st}) + x_2^m (\cos t_{st} - \cos t_{en})] \quad (3.10)$$

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}^m + \begin{pmatrix} R \cos t \\ R \sin t \end{pmatrix}, \quad t_{st} \leq t \leq t_{en},$$

für Kurven von Ellipsen (el), deren Halbaxe a genau auf der Koordinatenachse liegt,

$$\int_{el} dS = ab (t_{en} - t_{st}) + bx_1^m (\sin t_{en} - \sin t_{st}) + ax_2^m (\cos t_{st} - \cos t_{en}) \quad (3.11)$$

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}^m + \begin{pmatrix} a \cos t \\ b \sin t \end{pmatrix}, \quad t_{st} \leq t \leq t_{en},$$

und für Kurven einer beliebig orientierten Ellipse, die um den Winkel θ gegenüber der Koordinatenachse gedreht ist, findet man

$$\begin{aligned} \int_{el} dS = ab (t_{en} - t_{st}) &+ b (x_1^m \cos \theta + x_2^m \sin \theta) (\sin t_{en} - \sin t_{st}) \\ &+ a (x_2^m \cos \theta - x_1^m \sin \theta) (\cos t_{st} - \cos t_{en}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}^m + \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \cos t \\ b \sin t \end{pmatrix}, \quad t_{st} \leq t \leq t_{en}.$$

In den obigen Formeln indiziert m die Koordinaten der Mittelpunkte der zu den Kurven gehörenden Kreise oder Ellipsen (Gl. 3.10-3.12). Für eine Kreiskurve bezeichnet R den Radius, und für die Kurve einer Ellipse bezeichnen a and b die Längen der zugehörigen Halbachsen (Gl. 3.11,3.12).

Die Formeln lösen das schwierigste Problem der Berechnung des Volumens M_0 überlappender Körper beliebiger Form, Orientierung und Ausdehnung. Mit denselben Randparametrisierungen ist die Randlänge $S = 2\pi M_1$ einfach durch

$$M_1(\mathcal{A}) = \sum_i \int_{\partial \mathcal{A}_i} dS_i \quad (3.13)$$

gegeben sowie die Eulercharakteristik $\chi = \pi M_2$ mit Gleichung (3.16). Immer sind die Integranden so als einfache analytische Funktionen gegeben, die von den Parametern Ausdehnung, Orientierung und Koordinaten der Körper abhängen. Der Rechenaufwand des Algorithmus ist damit im wesentlichen von der Ordnung $\mathcal{O}(N)$ (s. Kap. 4.3). Im nächsten Kapitel 3.4.2 werden für das Beispiel überlappender Scheiben alle notwendigen Rechenschritte ausgeführt.

3.4.2 Minkowski-Funktionale überlappender Scheiben

Um die Darstellung zu vereinfachen erörtern wir das Verfahren zunächst für monodisperse Scheiben. Die Verallgemeinerung auf polydisperse Scheiben mit den dazu notwendigen zusätzlichen Rechenschritten ist implizit im Kapitel 3.6 für überlappende Ringscheiben enthalten.

Zu Ausführung der Integranden müssen zusätzlich die Parameter t_{st}^i und t_{en}^i , d.h. Start- und Endpunkt der glatten Randstücke $\partial \mathcal{A}_i$, bestimmt werden. Für zwei überlappende Scheiben (s. Abb. 3.6) mit Abstand D findet man

$$\begin{aligned} t_{st}^1 &= \arcsin \frac{D}{2R} & , & & t_{end}^1 &= 2\pi - t_{st}^1 \\ t_{st}^2 &= t_{st}^1 - \pi < 0 & , & & t_{end}^2 &= \pi - t_{st}^1 \end{aligned} \quad (3.14)$$

da die Parametrisierungsvariable t für Scheiben gleich dem Winkel α ist. Der Parameter t_{st}^2 für die rechte Scheibe ist negativ gewählt entsprechend der Ungleichung (3.10). Das Minkowski-Funktional $M_1 = \frac{U}{2\pi}$ ergibt sich einfach aus der Länge U der nicht überdeckten Randlinien der Scheiben (Abb. 3.6 fett):

$$M_1^{zwei} = \frac{U^{zwei}}{2\pi} = \sum_{i=1,2} \frac{R}{2\pi} (t_{en}^i - t_{st}^i). \quad (3.15)$$

Zur Bestimmung des Minkowski-Funktionals $M_2 = \frac{\chi}{\pi}$ beliebiger komplexer Konfigurationen (s. Abb. 3.7 o. 3.8), muss die lokale Eulercharakteristik χ_j^s (s. Kap. 2.2.1) der nicht bedeckten Schnittpunkte (\bigcirc in Fig. 3.6) bestimmt werden. Verallgemeinern wir entsprechend die

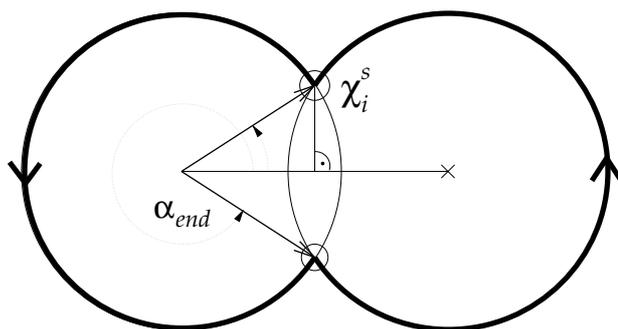


Abbildung 3.6: Minkowski-Maße zweier überlappender Scheiben: Die Schnittpunkte, wie z.B. $x_{end}^1 = x_m^1 + \cos(\alpha_{end})$, ergeben sich leicht durch den Abstand D und die Koordinaten \mathbf{x}_m^i der Mittelpunkte der Scheiben (Gl. 3.14). Der Parameter $t_{end} = \alpha_{end}$ und die Koordinaten der Scheiben genügen dann zur Bestimmung aller Minkowski-Maße $M_\nu, \nu = 0, 1, 2$ und insbesondere zur Bestimmung der lokalen Eulercharakteristik χ_i^s an den Schnittpunkten.

Gleichung (2.14) mit

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \sum_i \int_{t_{st}^i}^{t_{en}^i} k(\mathcal{S}) d\mathcal{S} + \sum_j \chi_j^s \quad (3.16)$$

- z.B. [Spi97] - erhalten wir für die Schnittpunkte von zwei sich schneidenden Scheiben

$$\chi_j^s = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{U_j^{two}}{2\pi r} \right) = \frac{1}{2} + \frac{t_{st}^{1j} - t_{en}^{1j}}{2\pi} \quad (3.17)$$

mit (2.7), (3.15) und $k(\mathcal{S}) = \frac{1}{r}$. Bezogen auf die Interpretation als lokale Krümmung (s. Abb. 2.4), kann χ_j^s auch als linear abhängig vom Schnittwinkel der Tangenten γ_j^s angegeben werden:

$$\chi_j^s = -\left(\frac{1}{2} - \frac{\gamma_j^s}{2\pi} \right). \quad (3.18)$$

Schließlich ergibt sich nun das Minkowski-Maß M_2 einer komplexen Konfiguration von Scheiben mit:

$$M_2 = \frac{\chi}{\pi} = \frac{M_1}{\pi r} + \frac{1}{\pi} \sum_j \chi_j^s = \frac{\sum^l t_{en}^l - \sum^m t_{st}^m}{2\pi^2} + \sum_j \frac{1}{2\pi} + \frac{t_{st}^{1j} - t_{en}^{1j}}{2\pi^2}, \quad (3.19)$$

$$t_{en}^l = t_{en}^{il} + \beta^l, \quad t_{st}^m = t_{st}^{im} + \beta^m, \quad i = 1, 2.$$

t_{en}^l, t_{st}^m bezeichnen die Parameter der **nicht** überdeckten Start- und Endpunkte der Kreisbögen (• in Fig. 3.7). Diese sind über die Gl. (3.14) durch zusätzliche Addition der Winkel β , die die Orientierung jeweils zweier Scheiben gegen die horizontale Koordinatenachse angeben, zu bestimmen (s. Abb. 3.7). Um die Minkowski-Maße M_1 und M_2 zu bestimmen, muss man also nur die Parameter $t_{en}^l, -t_{st}^m$ der Start- und Endpunkte der nicht überdeckten Kreisbögen sowie die lokalen Eulercharakteristiken χ_j^s der nicht überdeckten Schnittpunkte, die ebenso von den Parametern t_{en}^{1j}, t_{st}^{1j} (3.14) abhängen, addieren.

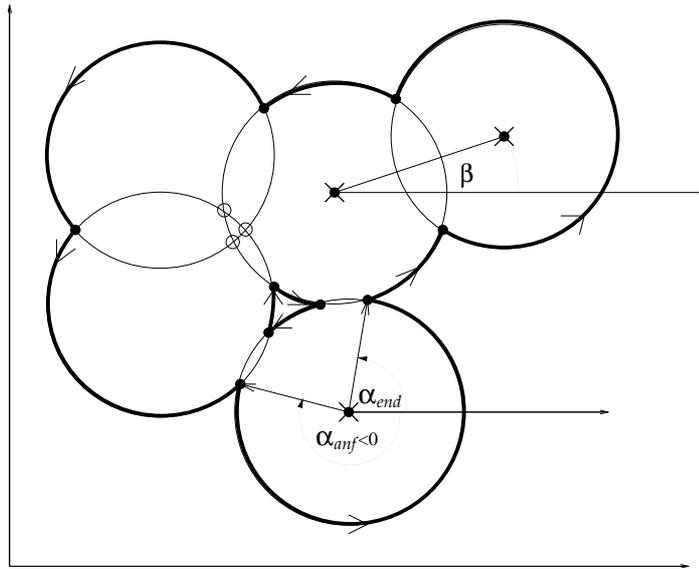


Abbildung 3.7: Die analytische Bestimmung aller Minkowski-Maße in $d = 2$, einschließlich des Volumens M_0^2 , ist durch stückweise Parametrisierung der nicht verdeckten Randstücke (fett) möglich.

Ebenso leicht erhalten wir durch einsetzen der obigen Parameter t_{en}^l, t_{st}^m in die Gleichung (3.10) das Minkowski-Maß M_0 , d.h. das zweidimensionale Volumen der überlappenden Scheiben:

$$M_0 = \sum_l r^2 t_{en}^l + r(x_1^l \sin t_{en}^l - x_2^l \cos t_{en}^l) - \sum_m r^2 t_{st}^m + r(x_2^m \cos t_{st}^m - x_1^m \sin t_{st}^m) . \quad (3.20)$$

Das gesamte Volumen ist gegeben als das der begrenzten Areale minus dem der Löcher. Man betrachte beispielsweise das kleine Dreieck in der Abbildung 3.7. Da wir in die Gleichung (3.5) die äussere Flächennormale \mathbf{n} (3.6) einzusetzen haben, erhalten wir automatisch das korrekte negative Volumen für das Loch. D.h. die äussere Flächennormale der drei Kurven, die das Dreieck bilden zeigt in das Loch selber.

3.4.3 Periodische Randbedingungen

Ist die Korrelationslänge kleiner als die Systemgrösse, können Randeﬀekte durch die Wahl von periodischen Randbedingungen ausgeschlossen werden. Die im Kapitel 5 dargestellten Messungen zeigen, dass dann alle Observablen $\langle O \rangle$ genau dieselben Werte wie in einem unendlich ausgedehntem System annehmen.

Die morphometrischen Analysen im zweiten Teil dieser Arbeit (Kap. 5,6) sowie die Simulationen im dritten Teil (Kap. 9), wurden mit einem quadratischen oder rechteckigen Testfenster ausgeführt. Zur Erzeugung periodischer Randbedingungen wurden geometrische Körper, die bei Kanten der Simulationsbox schneiden, dupliziert und zur gegenüberliegenden

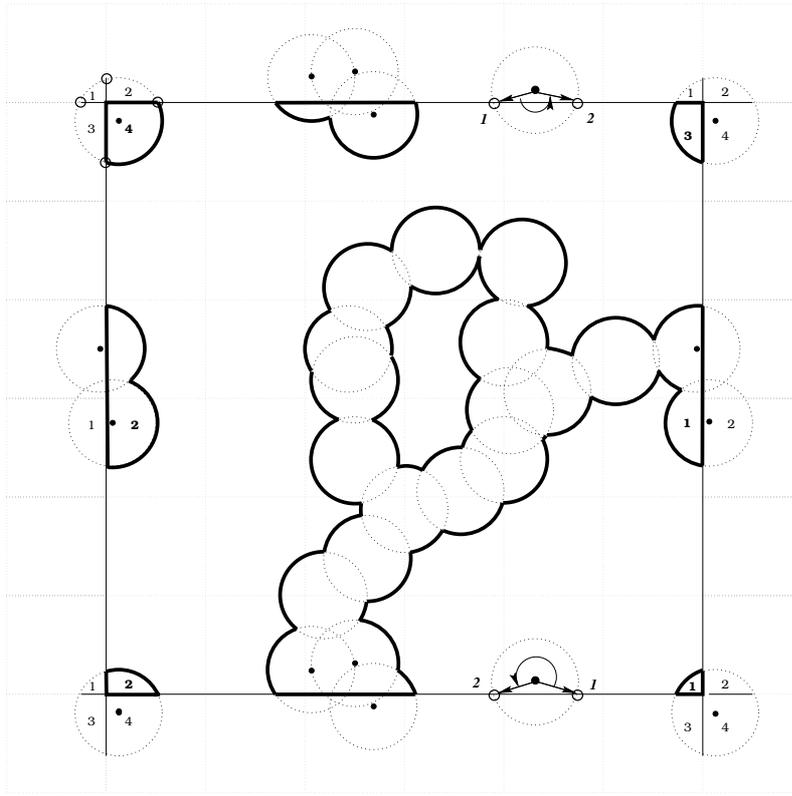


Abbildung 3.8: Konfigurationsrand $\partial\mathcal{A}$ überlappender Körper $\mathcal{A} = \cup_i K_i$ in $d = 2$ bei periodischen Randbedingungen (fett): Körper, die aus dem Simulationsfenster hinausragen, schauen auf der gegenüberliegenden Seite wieder herein. Zur Bestimmung des Volumens $M_0(\mathcal{A})$, werden die Körper entlang des Randes des Fensters abgeschnitten.

Seite verschoben (s. • Abb. 3.8). Für die Körper, die die Ecken schneiden, sind entsprechend zwei zusätzliche Kopien erforderlich.

Zur Berechnung der bedeckten Fläche $M_0^\square(\mathcal{A})$ innerhalb eines Rechteckes, werden die Körper entlang den Kanten zerschnitten. Der Rand der Konfiguration wird dann durch die Randstücke der überlappenden Körper und zusätzlich durch Geradenstücke gebildet (fette Linien Abb. 3.8). Die bedeckte Fläche $M_0^\square(\mathcal{A})$ ist dann mit Gl. (3.5) durch

$$M_0^\square(\mathcal{A}) = \frac{1}{2} \sum_i \int_{c_i} dS + \frac{1}{2} \sum_j \int_{-j} dS \quad (3.21)$$

gegeben. Der erste Term in (3.21) ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (3.20). Mit der Wahl der unteren linken Ecke als Ursprung des Koordinatensystems x_1, x_2 und der Normierung der Systemgröße $|\Omega| = 1$ liefern mit (3.9) nur Geradenstücke auf der rechten und oberen Kante Beiträge im zweiten Term:

$$\frac{1}{2} \sum_j \int_{-j} dS = \frac{1}{2} \sum_n (x_{1,n}^{st} - x_{1,n}^{en}) + \frac{1}{2} \sum_m (x_{2,m}^{en} - x_{2,m}^{st}). \quad (3.22)$$

n indiziert die nicht bedeckten Schnittpunkte der Körper mit der oberen Kante und m diejenigen mit der rechten Kante. Die Beiträge zum Volumen, die durch Oberflächenintegrale entlang dem bedeckten Rand der Kanten gegeben sind, sind also gleich der halben Länge der Bedeckung der oberen und der unteren Kante. Man beachte, dass $x_{1,n}^{st} > x_{1,n}^{en}$, da die Orientierung des Integrationsweges gegen den Uhrzeigersinn gewählt wurde.

Das Zerschneiden der Körper entlang den Kanten erlaubt also die Kalkulation des exakten Volumens der überlappenden Körper innerhalb der Simulationsbox. Der Mittelwert der Bedeckung in unserem eingeschränktem System ist dann gleich dem eines unendlichen Systems

$$\frac{\langle M_0^\square \rangle}{|\Omega|} =: m_0^\square = m_0^\infty, \quad (3.23)$$

sofern die Korrelationslänge klein ist.

Für die Minkowski-Maße m_1^\square und m_2^\square führt das Zerschneiden der Körper im Vergleich zum unendlichen System zu einem Anwachsen der Werte. Wir nutzen daher nur die Gleichung (3.19) mit zusätzlichen Parametern t_{en}, t_{st} nicht verdeckter Schnittpunkte, die auf nicht dublizierten Körpern liegen, aber durch den Schnitt mit dublizierten Körpern erzeugt wurden. Diese Methode ist äquivalent dazu, die Oberfläche und die Eulercharakteristik aller Körper, einschließlich der Dublizierten, zu berücksichtigen, jedoch nur innerhalb des Testfensters und so, als würden die Grenzlinien des Fensters nicht existieren. Wie beim Volumen M_0 in Gl. (3.23) ergibt sich daher wieder

$$\begin{aligned} \frac{\langle M_1^\square \rangle}{|\Omega|} &=: m_1^\square = m_1^\infty \\ \frac{\langle M_2^\square \rangle}{|\Omega|} &=: m_2^\square = m_2^\infty, \end{aligned} \quad (3.24)$$

unter der Bedingung einer kurzen Korrelationslänge.

3.5 Exakter Algorithmus in drei Dimensionen

Um das dreidimensionale Volumen und auch andere Funktionale beliebig geformter überlappender Körper zu bestimmen, wird nun eine neue Mehrschritt-Reduktionsmethode vorgeschlagen (Kap. 3.5.1). In jedem Schritt wird das Problem um jeweils eine Dimension reduziert, um mit Linienintegralen entlang den Schnittlinien der gepackten Körper zu enden (s. Abb. 3.9). Im Kapitel 3.5.2 wird die Zweischritt-Anwendung der Methode auf das Volumen M_0^3 allgemein angegeben und für überlappende polydisperse Kugeln im Kapitel 3.5.3 explizit ausgeführt. Praktischerweise führt die verwendete Parametrisierung der Schnittlinien der Kugelpackungen bei einfacher Einschnitt-Anwendung auch auf die Berechnung der durch überlappende Kappen bedeckten Kugeloberflächen (subsubsection), durch welche invers die Oberfläche $S^3 = 8M_1^3$ der polydispersen Kugelpackung gegeben ist. Ebenso können die restlichen verallgemeinerten Krümmungen M_2^3 und M_3^3 mit Hilfe der Schnittlinienparametrisierung bestimmt werden.

Durch die $d - 1$ -malige Anwendung der nun folgend erläuterten Reduktion ist sogar eine Erweiterung der Methode auf Dimensionen $d > 3$ möglich.

3.5.1 Dimensionale Reduktion

Gegeben sei eine beliebige skalare Funktion $g(\mathbf{x})$, wobei \mathbf{x} im d -dimensionalen Euklidischen Raum liegt. Wir blasen die Funktion zur Divergenz eines Vektorfeldes $\mathbf{G}(\mathbf{x})$

$$g(\mathbf{x}) =: \sum_{i=1}^d \frac{dG_i(\mathbf{x})}{dx_i} = \nabla \cdot \mathbf{G}(\mathbf{x}) \quad (3.25)$$

auf. Eine Möglichkeit ist es, die Komponenten von $\mathbf{G}(\mathbf{x})$ als die Stammfunktionen $\frac{1}{d} \int g(\mathbf{x}) dx_i =: G_i(\mathbf{x})$ von $g(\mathbf{x})$ zu definieren. Ein anderer Weg, den wir im folgenden kanonisch nutzen, ist über jeweils nur eine Stammfunktion gegeben:

$$G_i(\mathbf{x}) := 0 \text{ für } i = 1 \dots d - 1 \quad , \quad G_d(\mathbf{x}) := \int g(\mathbf{x}) dx_d \quad . \quad (3.26)$$

Mit dem **SvG** (3.3) können wir nun ein d -dimensionales Integral von $g(\mathbf{x})$ zu einem $d - 1$ -dimensionalen Oberflächenintegral reduzieren:

$$\int_{\mathcal{A}} g(\mathbf{x}) d^d x = \int_{\mathcal{A}} \nabla \cdot \mathbf{G} d^d x = \int_{\partial \mathcal{A}} \mathbf{G} \cdot \mathbf{n} dS \quad (3.27)$$

Im Kap. 3.4 nutzten wir dies bereits zur Bestimmung der bedeckten Fläche beliebig geformter Körper in zwei Dimensionen. \mathbf{n} bezeichnet wieder die äussere Flächennormale der $(d - 1)$ -dimensionalen Oberfläche $\partial \mathcal{A}$ der Menge $\mathcal{A} \subset \mathbb{R}^d$. Nach Wahl einer geeigneten Parametrisierung $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{y})$ der Oberfläche $\partial \mathcal{A}$ kann das Oberflächenelement dS in (3.27) berechnet werden und definiert so eine wieder skalare Funktion $h(\mathbf{y})$:

$$\int_{\partial \mathcal{A}} \mathbf{G} \cdot \mathbf{n} dS =: \int_{\tilde{\mathcal{A}}_{d-1}} h(\mathbf{y}) d^{d-1} y \quad , \quad (3.28)$$

deren Argument \mathbf{y} im $d - 1$ -dimensionalen Euklidischen Raum lebt.

Für die weitere Reduktion zu $d - 2$ Dimensionen nutzen wir rekursiv die obigen Gleichungen (3.25,3.26,3.27,3.28) mit der neuen Funktion $h(\mathbf{y})$, $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^{d-1}$ statt der Funktion $g(\mathbf{x})$ und für $d_{neu} = d - 1$. In dieser Art reduziert man $d - 1$ -mal die räumliche Dimension des Problems und endet schließlich mit einem normalen skalaren Lesbegue Integral einer Veränderlichen als Lösung eines d -dimensionalen Integrales des skalaren Feldes $g(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$ in der Gleichung (3.27).

3.5.2 Volumen überlappender dreidimensionaler Körper

Das Volumen $V(\mathcal{A})$ einer Konfiguration $\mathcal{A} = \sum_i \cup A_i$ von Körnern A_i ist durch Integration innerhalb des überdeckten Raumes gegeben: $V(\mathcal{A}) = \int_{\mathcal{A}} 1 d^3 x$. Wir wählen deshalb $g(\mathbf{x}) = 1$

als skalares Feld in der Gleichung (3.27) und erhalten so:

$$\begin{aligned} V_{\mathcal{A}} &= \int_{\mathcal{A}} \begin{pmatrix} dx_1 \\ dx_2 \\ dx_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ x_3 \end{pmatrix} d^3x =: \int_{\partial\mathcal{A}} h(\phi, \theta) d\phi d\theta \\ &= \int_{\partial\mathcal{A}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ x_3(\phi, \theta) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1(\phi, \theta) \\ n_2(\phi, \theta) \\ n_3(\phi, \theta) \end{pmatrix} dS(\phi, \theta) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Dies definiert eine skalare Funktion $h(\phi, \theta)$, die nur von den Variablen ϕ und θ abhängt, welche die Oberfläche der Konfiguration parametrisieren. Nutzt man die Reduktions-Methode des Kapitels 3.5.1 erneut und ersetzt $g(\mathbf{x})$ durch $h(\phi, \theta)$ in den Gleichungen (3.25,3.27) findet man

$$\begin{aligned} \int_{\partial\mathcal{A}} h(\phi, \theta) d\phi d\theta &= \int_{\partial\mathcal{A}} \begin{pmatrix} d\phi \\ d\theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ H_2(\phi, \theta) \end{pmatrix} d\phi d\theta \\ &= \int_{\partial(\partial\mathcal{A})} \begin{pmatrix} 0 \\ H_2(\phi(t), \theta(t)) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1(\phi(t), \theta(t)) \\ n_2(\phi(t), \theta(t)) \end{pmatrix} dS(t) \\ &=: \int_{\partial(\partial\mathcal{A})} k(t) dt = V_{\mathcal{A}} . \end{aligned} \quad (3.30)$$

Am Ende ist nur ein skalares Integral auszuführen, dessen Integrand $k(t)$ nur von der Variablen t abhängt, welche die Grenzlinie $\partial(\partial\mathcal{A})$ der Fläche $\partial\mathcal{A}$ parametrisiert.

In dieser Beschreibung wurde unterschlagen, dass die Oberfläche der gepackten Körper im allgemeinen aus vielen unterschiedlich geformten Flächenstücken besteht, die an den Schnittlinien zusammengefügt sind (s. z.B. Abb. 3.9). Auch können die Grenzlinien $\partial(\partial\mathcal{A})$ der Oberflächenstücke selber, also im wesentlichen die Schnittlinien der überlappenden Körper, sich in ihrer Form voneinander unterscheiden. Im allgemeinen ist es daher nötig, eine stückweise Parametrisierung der Oberfläche \mathcal{A} in einem ersten Schritt sowie eine stückweise Parametrisierung der Grenzlinien jedes Oberflächenstückes in einem zweiten Schritt vorzunehmen. Mit der Erweiterung (3.5) des **SvG**, die im Kapitel 3.4.1 erläutert wurde, ist somit die Lösung für das Volumen $V(\mathcal{A})$ konkret durch eine Summe vieler verschiedener Linienintegrale gegeben. Um die Vorgehensweise weiter zu verdeutlichen und einen funktionierenden Algorithmus im Detail anzugeben, wenden wir uns nun dem Ensemble überlappender polydisperser Scheiben zu.

3.5.3 Volumen überlappender polydisperser Kugeln

Zur Illustration und als Test des Zweischritt-Algorithmus, behandeln wir zunächst eine einzelne Kugel $K_{\mathcal{O}}$ mit Radius R . Aus Gl. (3.29) folgt direkt

$$V_{K_{\mathcal{O}}} =: \int_{\partial K_{\mathcal{O}}} h^0(\phi, \theta) d\theta d\phi = \int_{\partial K_{\mathcal{O}}} R^3 \cos^2\theta \sin\theta d\phi d\theta \quad (3.31)$$

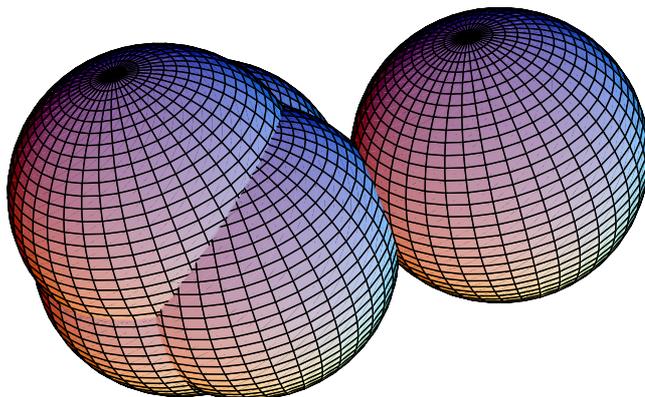


Abbildung 3.9: Fünf überlappende Kugeln: Die Minkowski-Maße, einschließlich des Volumens M_0 , überlappender Kugeln können durch die Ausführung von Linienintegralen entlang allen nicht verdeckten Schnittlinien zwischen den Kugeln exakt bestimmt werden.

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} R^2 \sin \theta \, d\theta d\phi ,$$

mit Benutzung sphärischer Koordinaten ϕ, θ , die die Oberfläche $\partial K_{\mathcal{O}}$ parametrisieren, und der Wahl des Ursprungs \mathcal{O} als Mittelpunkt \mathbf{x}_0 der Kugel. Der zweite Vektor im letzten Integral in Gl. (3.31) ist die Oberflächennormale $\mathbf{n}(\phi, \theta)$ und das Oberflächenelement ist kanonisch gegeben mit $dS(\phi, \theta) = r^2 \sin \theta$. Wir erhalten so ein normales *Lesbegue*-Integral in der ϕ, θ -Ebene.

Um die Reduktions-Methode das zweite mal zu benutzen, definieren wir wieder $H_1^0(\phi, \theta) := 0$ und bestimmen die Stammfunktion in θ

$$H_2^0(\phi, \theta) := \int h^0(\phi, \theta) \, d\theta = -\frac{1}{3} R^3 \cos^3 \theta \quad (3.32)$$

von $h^0(\phi, \theta)$. Zur Ausführung der Reduktion (3.30) nach dem Einsetzen von $\mathbf{H}^0(\phi, \theta)$ in diese Gleichung, muss entlang des Rechteckrandes $\partial K_{\mathcal{O}} := \{\phi, \theta \mid 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi\}$ integriert werden. Eine einfache stückweise Parametrisierung dieser Grenzlinien (s. Fig. 3.10) ist mit

$$\begin{aligned} (\phi_1(t), \theta_1(t)) &= (t, 0) & , & \quad 0 \leq t \leq 2\pi & ; & \quad \mathbf{n}_1 = (0, -1) \\ (\phi_2(t), \theta_2(t)) &= (2\pi, t) & , & \quad 0 \leq t \leq \pi & ; & \quad \mathbf{n}_2 = (1, 0) \\ (\phi_3(t), \theta_3(t)) &= (2\pi - t, \pi) & , & \quad 0 \leq t \leq 2\pi & ; & \quad \mathbf{n}_3 = (0, 1) \\ (\phi_4(t), \theta_4(t)) &= (0, \pi - t) & , & \quad 0 \leq t \leq \pi & ; & \quad \mathbf{n}_4 = (-1, 0) \end{aligned} \quad (3.33)$$

gegeben mit den zugehörigen äusseren Flächennormalen \mathbf{n}_i in der rechten Spalte. Die Oberflächenelemente für alle vier Parametrisierungen sind einfach mit $dS_i(t) = 1dt$ gegeben. Das

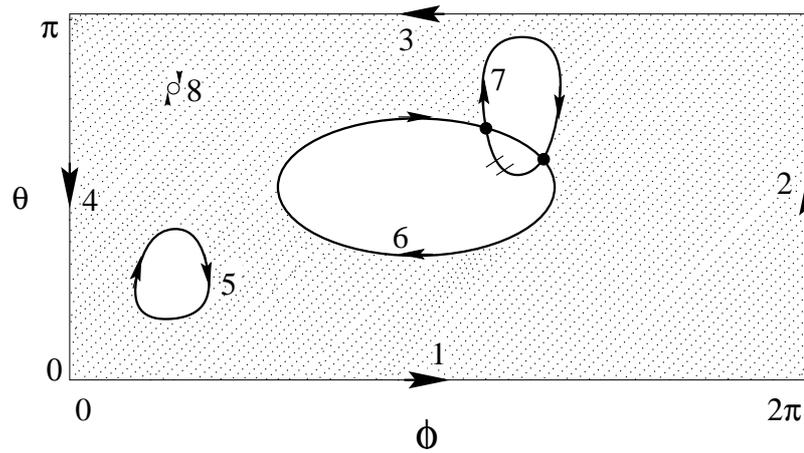


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der nicht bedeckten Oberfläche einer Kugel in sphärischen Koordinaten ϕ und θ (schraffiert). Die bedeckte Oberfläche (weiß) entsteht durch den Schnitt mit anderen Kugeln, die beim Überlappen kappenförmige Areale der Oberfläche herausstanzen. Durch geeignete Parametrisierungen der Grenzlinien (Pfeile) kann sowohl die nicht verdeckte Oberfläche als auch das Volumen von überlappenden Kugeln exakt bestimmt werden.

Volumen $V_{K_{\mathcal{O}}}$ wird nun berechnet mit

$$\begin{aligned}
 V_{K_{\mathcal{O}}} &= \sum_{i=1}^4 \int_{\partial_i(\partial K_{\mathcal{O}})} \mathbf{H}^0(\phi_i(t), \theta_i(t)) \cdot \mathbf{n}_i^0(t) dS_i(t) \\
 &=: \sum_{i=1}^4 \int_{\partial_i(\partial K_{\mathcal{O}})} k_i^0(t) dt =: \sum_{i=1}^4 V_{K_{\mathcal{O}}}^i,
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

wobei H_2^0 durch Einfügen der betreffenden Parametrisierung $\phi_i(t)$ und $\theta_i(t)$ aus Gl. (3.33) in die Gleichung (3.32) folgt. Als Beispiel setzen wir die erste Parametrisierung von (3.33) in (3.32) ein und erhalten:

$$V_{K_{\mathcal{O}}}^1 = \int_0^{2\pi} \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{1}{3}R^3 \cos^3 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} dt = \frac{2}{3}\pi R^3. \tag{3.35}$$

Analog folgen die anderen drei Beiträge $V_{K_{\mathcal{O}}}^2, V_{K_{\mathcal{O}}}^3, V_{K_{\mathcal{O}}}^4$ und man erhält den korrekten Wert für das Volumen einer Kugel:

$$V_{K_{\mathcal{O}}} = \sum_{i=1}^4 V_{K_{\mathcal{O}}}^i = \frac{2}{3}\pi R^3 + 0 + \frac{2}{3}\pi R^3 + 0 = \frac{4}{3}\pi R^3. \tag{3.36}$$

Genau auf dieselbe Art und Weise verfährt man zur Berechnung des Volumens $V_{\mathcal{B}}$ einer

Konfiguration $\mathcal{B} = \sum_{j=1}^n \cup K_j$ von n überlappenden polydispersen Kugeln K_j :

$$V_{\mathcal{B}_n} = \sum_{j=1}^n \int_{\widetilde{\partial K_j}} h_j(\phi, \theta) d\phi d\theta \quad (3.37)$$

mit

$$h_j(\phi, \theta) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c_{3j} + R_j \cos \theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} R_j^2 \sin \theta = c_{3j} R_j^2 \cos \theta \sin \theta + R_j^3 \cos^2 \theta \sin \theta .$$

Wieder erhalten wir die Funktion $h_j(\phi, \theta)$ über die sphärischen Koordinates in Gl. (3.29), wobei noch der Radius R_j und die Koordinaten \mathbf{c}_j jeder Kugel K_j zu berücksichtigen sind. Damit ist das Volumen $V_{\mathcal{B}}$ eine Summe von Oberflächenintegralen, die jeweils auf der nicht verdeckten Oberfläche $\widetilde{\partial K_j}$ jeder Kugel K_j auszuführen sind, was hier durch die Tilde indiziert sein soll. Der schraffierte Bereich in der Abbildung 3.10 illustriert schematisch die nicht verdeckte Oberfläche $\widetilde{\partial K_j}$ in der ϕ, θ -Ebene einer Kugel K_j . Um die zweite Reduktion (3.30) auszuführen, muss wieder das unbestimmte Integral von $h_j(\phi, \theta)$ bestimmt werden:

$$H_{2j}(\phi, \theta) := \int h_j(\phi, \theta) d\theta = \frac{1}{2} c_{3j} r_j^2 \sin^2 \theta - \frac{1}{3} r_j^3 \cos^3 \theta . \quad (3.38)$$

Nach der Ausarbeitung der stückweisen Parametrisierungen $(\phi_i(t), \theta_i(t))$ jeder Oberflächen-grenzlinie $\partial_i(\widetilde{\partial K_j})$, sind wir nun in der Lage jedes Oberflächenintegral durch eine Summe von m_j Pfadintegralen unter Anwendung der Gl. (3.30) zu ersetzen:

$$\begin{aligned} \int_{\widetilde{\partial K_j}} h_j(\phi, \theta) d\phi d\theta &=: \sum_{i=1}^{m_j} \int_{\partial_i(\widetilde{\partial K_j})} k_{ij}(t) dt \\ &= \sum_{i=1}^{m_j} \int_{\partial_i(\widetilde{\partial K_j})} \begin{pmatrix} 0 \\ H_{2j}(\phi_{ij}(t), \theta_{ij}(t)) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_1(\phi_{ij}(t), \theta_{ij}(t)) \\ n_2(\phi_{ij}(t), \theta_{ij}(t)) \end{pmatrix} dS_{ij}(t) . \end{aligned} \quad (3.39)$$

In der Abbildung 3.10 finden sich beispielsweise $m_j = 8$ Randstücke $\partial_i(\widetilde{\partial K_j})$ (fett mit \rightarrow) der nicht verdeckten Oberfläche (schraffiert) von K_j . Die Integration entlang der Grenze des Rechtecks liefert nur das Volumen $V(K_j) = \frac{4}{3} \pi R_j^3$ der betreffenden Kugel und wird daher in den folgenden Betrachtungen ignoriert. Die anderen nicht trivialen Integrationspfade innerhalb des Rechtecks (Fig. 3.10: 5,6,7,8) entsprechen den ϕ, θ Koordinates der auf der Oberfläche gelegenen Schnittlinien von K_j und sind im Uhrzeigersinn orientiert. Mit der Gleichung (3.40) folgt so automatisch die richtige Orientierung der Oberflächennormalen $\mathbf{n}_i(t)$, die dann in die Richtung der nicht schraffierten Löcher zeigen.

Aus der Gleichung (3.6) folgt die Oberflächennormale $\mathbf{n}_i(t)$ durch Ableitung

$$\mathbf{n}_i(t) = \frac{\bar{\mathbf{n}}_i(t)}{\|\mathbf{n}_i(t)\|} := \frac{\begin{pmatrix} d_t(\theta_i(t)) \\ d_t(-\phi_i(t)) \end{pmatrix}}{\|\mathbf{n}_i(t)\|} \quad (3.40)$$

der Parametrisierung. Dies führt auf

$$\mathbf{n}_i(t) dS_i(t) =: \mathbf{n}_i(t) \sqrt{l_i(t)} dt = \bar{\mathbf{n}}_i(t) dt \quad (3.41)$$

mit

$$\sqrt{l(t)} = \left\| \begin{pmatrix} d_t \phi_i(t) \\ d_t \theta_i(t) \end{pmatrix} \right\| = \| \mathbf{n}_i(t) \|, \quad (3.42)$$

Gl. (3.41) ist allgemein gültig bei allen Parametrisierungen $(\phi(t), \theta(t))$ in zwei Dimension und vereinfacht so die Linienintegrale. Die hier benötigten Parametrisierungen $(\phi_i(t), \theta_i(t))$ der auf der Oberfläche der Kugeln befindlichen Schnittlinien wurden in der Arbeitsgruppe von M. Krüger 2000 in seiner Diplomarbeit [Krü00] bestimmt und werden innerhalb des nächsten Abschnittes angegeben.

Überlappende Kappen und die Oberfläche von Kugelpackungen

Markus Krüger verwendete die Reduktions-Methode (Kap. 3.5.1), um die bedeckte Fläche $S(\mathcal{C}_{L_j} = \sum_{l=1}^{L_j} \cup C_l)$ von L_j überlappenden Kappen C_l auf einer Kugeloberfläche mit Radius R_j zu berechnen:²

$$\begin{aligned} S(\mathcal{C}_{L_j}) &= \int_{\mathcal{C}_{L_j}} R_j^2 \sin \theta d\phi d\theta = \int_{\mathcal{C}_{L_j}} \begin{pmatrix} d_\phi \\ d_\theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ -\cos \theta \end{pmatrix} R_j^2 d\phi d\theta \\ &= \int_{\partial \mathcal{C}_{L_j}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\cos \theta(t) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} d_t(\theta(t)) \\ -d_t(\phi(t)) \end{pmatrix} R_j^2 dt. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Damit ist auch die Oberfläche S einer Packung $\mathcal{B} = \sum_j \cup K_j$ polydispenser Kugeln K_j bestimmt:

$$S(\mathcal{B}) = M_1(\mathcal{B}) \cdot 8 = \sum_j 4\pi R_j^2 - \sum_j S(\mathcal{C}_{L_j}). \quad (3.44)$$

Die Grenzlinie ∂C_l einer einzelnen Kappe ist ein Kreis im dreidimensionalen Raum mit Radius $r_{C_l} =: r_j \sin \delta_l$, dessen zugehörige Ebene senkrecht zur $\hat{\phi}_l, \hat{\theta}_l$ Richtung in sphärischen Koordinates orientiert ist. Die Randstücke $\sum_{i=1}^{m_j} \partial_i \mathcal{C}_{L_j} := \partial \mathcal{C}_{L_j}$ der Kappenkonfiguration \mathcal{C}_{L_j} entsprechen genau denselben Linien auf der Oberfläche einer Kugel K_j , die durch den Schnitt mit anderen Kugeln K_l entstehen (s. Fig. 3.9):

$$\partial_i(\widetilde{\partial K_j}) = \partial_i \mathcal{C}_{m_j}. \quad (3.45)$$

²Die Oberflächennormale $\mathbf{n}(t)$ ist im Vergleich zu (3.40) mit umgekehrten Vorzeichen angegeben, da die Orientierung des Integrationsweges von M. Krüger im Uhrzeigersinn gewählt wurde (s. Abb. 3.11).

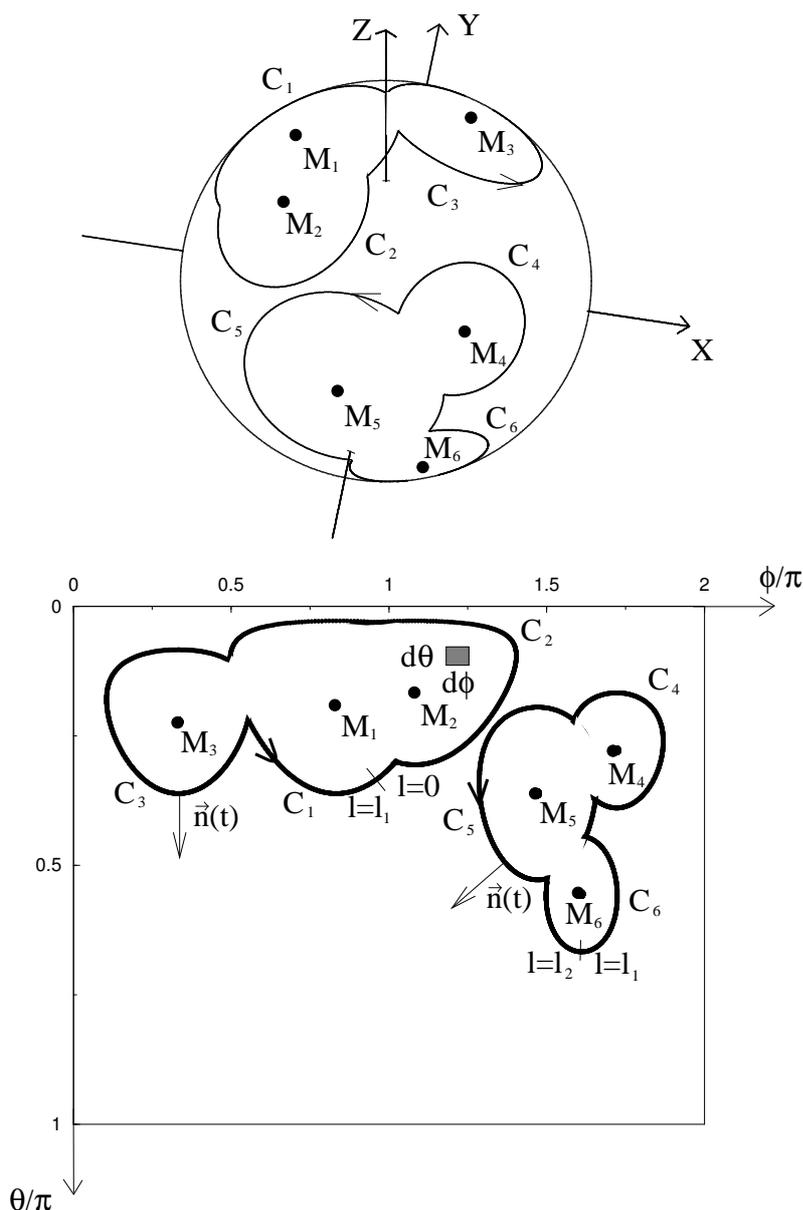


Abbildung 3.11: Sechs überlappende Kappen C_l auf einer Kugeloberfläche mit Mittelpunkten M_l sowohl in dreidimensionaler als auch in zweidimensionaler Darstellung in der ϕ, θ -Ebene. Die Kappen erscheinen in der sphärischen Darstellung je nach Breitengrad θ der Kugeloberfläche mehr oder weniger zu eiförmigen Körpern deformiert. Durch die Parametrisierung der Kappenränder $\theta(t), \phi(t)$ (fett mit Pfeilen) kann die Oberfläche der überlappenden Kappen und damit auch die Oberfläche $S = M_1 \cdot 8$ von Kugelpackungen (Gl. 3.44) im dreidimensionalen euklidischen Raum bestimmt werden. Sogar die exakte Bestimmung des Volumens M_0 von überlappenden polydispersen Kugeln ist durch diese Parametrisierung möglich.

Die Parameter der Kappen können deshalb als Funktion der Koordinaten $\mathbf{o}_j, \mathbf{o}_l$ von jeweils zwei sich schneidenden Kugeln definiert werden:

$$\begin{aligned}
 \hat{\phi}_{lj} &:= \arccos \frac{d_{1lj}}{d_{lj} \sqrt{1 - \frac{d_{3lj}^2}{d_{lj}^2}}} & d_{2lj} &\geq 0 \\
 \hat{\phi}_{lj} &:= 2\pi - \hat{\phi}_l & d_{2lj} &< 0 \\
 \hat{\theta}_{lj} &:= \arccos \left(\frac{d_{3lj}}{d} \right), \quad \delta_{lj} := \arccos \frac{r_j^2 - r_l^2 + d_{lj}^2}{2d_{lj}r_j}, & &
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

wie einfache geometrische Betrachtungen mit $\mathbf{d}_{lj} := \mathbf{o}_l - \mathbf{o}_j$ und $d_{lj} := \|\mathbf{d}_{lj}\|$ zeigen. Mit Hilfe der Gl. (3.46) können wir also die Parametrisierung der Ränder überlappender Kappen von M. Krüger [Krü00] für die hier benötigten Schnittlinien überlappender Kugeln übernehmen:

$$\begin{aligned}
\theta_{lj}(t) &= \arccos(\kappa_{lj}(t)) \\
\kappa_{lj}(t) &= \cos \hat{\theta}_{lj} \cos \delta_{lj} - \sin \hat{\theta}_{lj} \sin \delta_{lj} \cos t \\
\kappa'_{lj}(t) &=: d_t(\kappa_{lj}(t)) = \sin \hat{\theta}_{lj} \sin \delta_{lj} \sin t \\
\phi_{lj}(t) &= \hat{\phi}_{lj} \pm \arccos \frac{\cos \hat{\theta}_{jl} \sin \delta_{lj} \cos t + \sin \hat{\theta}_{lj} \cos \delta_{lj}}{\sin \theta_{lj}(t)} \\
&+ : t \in [0; \pi] \quad , \quad - : t \in [\pi; 2\pi] .
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Die Abbildung 3.11 zeigt dazu ein reales Beispiel von sechs überlappenden Kappen sowohl in dreidimensionaler als auch in zweidimensionaler Darstellung in der ϕ, θ -Ebene. Die Kappen erscheinen in der sphärischen Darstellung je nach Breitengrad θ der Kugeloberfläche mehr oder weniger zu eiförmigen Körpern deformiert, was sehr schön die nicht triviale Parametrisierung der Kappenränder $\theta(t), \phi(t)$ in Gl. (3.47) illustriert.

Man erinnere sich, dass nicht entlang der Teile der Kappenränder integriert werden darf, welche durch andere Kappen überdeckt sind (s. = in Abb. 3.10). Die notwendigen Ordnungsalgorithmen zur Auswahl der nicht verdeckten Ränder, die hier jeweils mit $\partial_i(\widetilde{\partial K}_j)$ gekennzeichnet sind, wurden in [Krü00] konkret in einem Computerprogramm realisiert.

Volumen von polydispersen Kugelpackungen: Lösung

Wir können schließlich eine geschlossene Formel für das Volumen $V_{\mathcal{B}}$ überlappender Kugeln K_j mit Radius R_j und der Mittelpunktskoordinate c_{3j} angeben. Dazu setzten wir die Gleichungen (3.38,3.40,3.41,3.46,3.47) in (3.39) ein und erhalten so die dort definierte Funktion $k_{ij}(t)$. Die Lösung für das Volumen ist dann als Summe einfacher *Lesbeque* Integrale von $k_{ij}(t)$ gegeben:

$$\begin{aligned}
V_{\mathcal{B}_n} &= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} \int_{t_{ij}^{\min}}^{t_{ij}^{\max}} k_{ij}(t) dt \\
&= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} \int_{t_{ij}^{\min}}^{t_{ij}^{\max}} H_{2j}(\phi_{ij}(t), \theta_{ij}(t)) \cdot (-d_t \phi_{ij}(t)) dt \\
&= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} H_{2j}(\phi_{ij}(t), \theta_{ij}(t)) \cdot (-\phi_{ij}(t)) \Big|_{t_{ij}^{\min}}^{t_{ij}^{\max}} \\
&\quad - \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} \int_{t_{ij}^{\min}}^{t_{ij}^{\max}} d_t (H_{2j}(\phi_{ij}(t), \theta_{ij}(t))) \cdot (-\phi_{ij}(t)) \\
&= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} \phi_{ij}(t) \left(\frac{1}{3} R_j^3 \kappa_{ij}^3(t) - \left(\frac{1}{2} c_{3j} R_j^2 (1 - \kappa_{ij}^2(t)) \right) \right) \Big|_{t_{ij}^{\min}}^{t_{ij}^{\max}} \\
&\quad - \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{m_j} \int_{t_{ij}^{\min}}^{t_{ij}^{\max}} \phi_{ij}(t) \left(c_{3j} R_j^2 \kappa_{ij}(t) \kappa'_{ij}(t) + R_j^3 \kappa_{ij}^2(t) \kappa'_{ij}(t) \right) dt .
\end{aligned} \tag{3.48}$$

t_{ij}^{min} und t_{ij}^{max} bezeichnen die Parametrisierung der Start- und Endpunkte der Schnittlinien. Es wird also summiert über alle $i = 1 \dots m_j$ Schnittlinien von jeder der $j = 1 \dots n$ Kugeln K_j . Man beachte, dass entlang jeder Schnittlinie zweimal integriert wird, und zwar für jede der beiden sie erzeugenden Kugeln separat.

3.6 Erweiterung auf Ringscheiben

Eine wichtige Erweiterung des Algorithmus in zwei Dimensionen (Kap. 3.4) ist durch die Bestimmung der Minkowski-Funktionale $M_\nu, \nu = 1 \dots d$ überlappender Ringscheiben D_j , d.h. von Scheiben K_j mit Löchern L_j , gegeben. Wie die Abbildung 3.12 verdeutlicht, ist eine solche Konfiguration $\mathcal{A}(\cup_j D_j)$ keineswegs durch die Vereinigungsmenge der Scheiben und der der Löcher gegeben:

$$\mathcal{A}_D := \sum_j \cup D_j \neq \sum_j \cup K_j \setminus \sum_j \cup L_j. \quad (3.49)$$

Natürlich ist dann auch die Berechnung des Volumens $M_0(\mathcal{A}_D)$ durch separate Anwendung des Algorithmus (Kap. 3.4.2) für Scheiben und Löcher unmöglich:

$$M_0(\mathcal{A}_D) \neq M_0(\sum_j \cup K_j) - M_0(\sum_j \cup L_j). \quad (3.50)$$

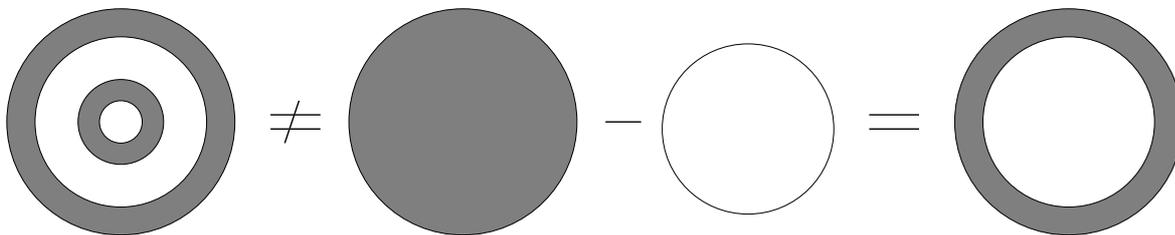


Abbildung 3.12: Die Vereinigungsmenge $\mathcal{A}(D_1 \cup D_2)$ einer großen und einer kleinen Ringscheibe ist links dargestellt (Zielscheibe). Ringscheiben sind Scheiben mit Löchern. Trotzdem ist das Volumen von \mathcal{A} nicht durch dasjenige der Vereinigungsmenge der zugehörigen Scheiben (2. v.l.) minus dem der Löcher (2. v.r.) zu bestimmen (r.).

Im Kapitel 3.4 wurde jedoch ganz allgemein gezeigt, dass die Minkowski-Funktionale M_ν überlappender Körner beliebiger Form und Orientierung exakt bestimmt werden können, sofern die Randstücke skalar parametrisierbar sind. Bei Ringscheiben ist dies einfach mit dem äusseren und inneren Kreis (Begrenzung des Loches) durch die Parametrisierung in Gl. (3.10) gegeben. Die Abbildung 3.13 verdeutlicht, dass mit geringen Erweiterungen der Algorithmen für überlappende Scheiben (Kap. 3.4.2) auch die Minkowski-Maße von überlappenden Ringscheiben \mathcal{A}_D bestimmt werden können.

Das Volumen $M_0(\mathcal{A}_D)$ ist wieder durch eine Summe von Linienintegralen gegeben (3.5), in deren analytische Lösung (Gl. 3.20) natürlich noch die verschiedenen Radien R_{K_j} und R_{L_j}

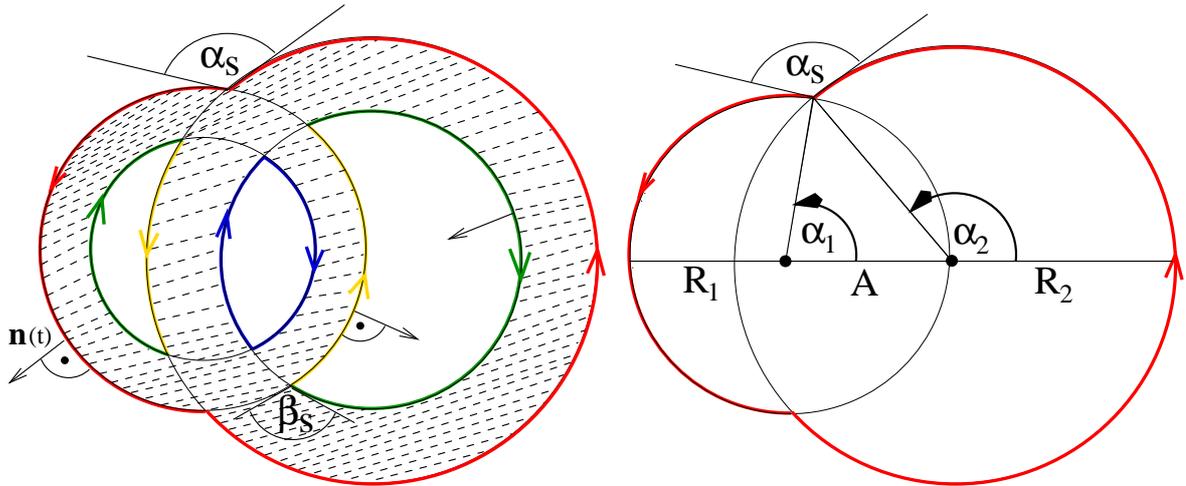


Abbildung 3.13: Zwei überlappende polydisperse Ringscheiben: das Volumen M_0 kann durch Integration entlang allen Randstücken bestimmt werden. Die Orientierung der Integrationspfade erfolgt bei den innen liegenden Randstücken (grün, blau) mit dem Uhrzeigersinn und führt so zu negativen Beiträgen entsprechend der Größe der Löcher. Die analytische Lösung der Linienintegrale hängt einfach von den Winkeln der Schnittpunkte ab (z.B. α_1, α_2), die elementargeometrisch bestimmt werden können (3.56). Die lokale Eulercharakteristik in den Schnittpunkten ist linear abhängig vom Schnittwinkel der Tangenten (z.B. α_s, β_s), die ebenfalls trivial von den Winkeln der Schnittpunkte abhängen (3.54).

der äusseren und inneren Kreise der Ringscheiben einzusetzen sind. Die Integration erfolgt auf den Randstücken der äusseren Kreise (Abb. 3.13 rot, gelb) gegen den Uhrzeigersinn und bei den inneren Kreise (grün, blau) mit dem Uhrzeigersinn. Mit der Definition der Oberflächennormale $\mathbf{n}(t)$ (Gl. 3.6) zeigt diese im Gegensatz zu den äusseren Kreisen bei den Inneren in die Löcher hinein. Die Volumenbeiträge für jeweils ein Loch sind dann automatisch mit negativem Vorzeichen versehen und man erhält das richtige Volumen mit:

$$M_0^2(\mathcal{A}_D) = \frac{1}{2} \sum_k \int_{\partial \mathcal{A}_k} \mathbf{x} \cdot \mathbf{n} - \frac{1}{2} \sum_l \int_{\partial \mathcal{A}_l} \mathbf{x} \cdot \mathbf{n} dS. \quad (3.51)$$

D.h. konkret, dass in den Programmen einfach die Linienintegrale der äusseren Randstücke (Index k) addiert und die der Inneren (l) subtrahiert werden.

Zur Berechnung der Oberfläche $S(\mathcal{A}_D) = 2\pi M_1(\mathcal{A}_D)$ muss natürlich nicht zwischen inneren und äusseren Randstücken unterschieden werden:

$$M_1(\mathcal{A}_D) = \sum_k \frac{R_k}{2\pi} (t_{en}^k - t_{st}^k) + \sum_l \frac{R_l}{2\pi} (t_{en}^l - t_{st}^l), \quad (3.52)$$

wobei die Parameter t_{st}, t_{en} der Start- und Endpunkte der Kreisbögen trivial aus den Winkeln der Schnittpunkte folgen (z.B. α_1, α_2 in Abb. 3.13). Sie werden weiter unten in der Gleichung (3.56) angegeben.

Mit Gleichung (3.18) ist die lokale Eulercharakteristik χ_s an den Schnittpunkten der

äusseren Kreise (rot) linear abhängig vom Schnittwinkel der Tangenten α_s (s. Abb. 3.13):

$$\chi_s = -\left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha_s}{2\pi}\right). \quad (3.53)$$

Der Schnittwinkel α_s ergibt sich elementargeometrisch aus den Winkeln α_1 und α_2 des Schnittpunktes:

$$\alpha_s = \alpha_1 - \alpha_2 + \pi, \quad (3.54)$$

so dass χ_s über (3.53) einfach durch

$$\chi_s = \frac{1}{2\pi}(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (3.55)$$

gegeben ist mit

$$\alpha_1 = \arccos \frac{R_1^2 - R_2^2 + A^2}{2AR_1} =: \arccos \frac{x_s}{R_1}, \quad \alpha_2 = \arccos \frac{x_s - A}{R_2}. \quad (3.56)$$

Die Gleichungen (3.54,3.55,3.56) gelten mit genau denselben Vorzeichen auch für die Schnittpunkte von zwei inneren Kreisen, d.h. dem Treffpunkt der blauen Randstücke in der Abbildung 3.13, wobei dann nur die äusseren Radien R_k durch die inneren R_l der Löcher ersetzt werden müssen. Ähnlich verfährt man bei den Schnittpunkten von einem äusseren und einem inneren Kreis (grün, gelb in Abb. 3.13) durch Einsetzen der jeweils betreffenden Radien. Die Gleichung 3.54 liefert wieder den Schnittwinkel der Tangenten, der in der Abbildung 3.13 mit β_s gekennzeichnet ist. Mit β_s ist die Eulercharakteristik des Schnittpunktes schon bestimmt, d.h. wir ersetzen die Gleichung (3.55) einfach durch

$$\chi_{s\beta} = -\frac{\beta_s}{2\pi}. \quad (3.57)$$

Mit Gleichung (3.16) und (3.52) erhalten wir nun die Eulercharakteristik $\chi(\mathcal{A}_D) = \pi M_2(\mathcal{A}_D)$ der überlappenden Ringscheiben mit

$$M_2(\mathcal{A}_D) = \sum_k \frac{1}{2\pi} (t_{en}^k - t_{st}^k) + \sum_l \frac{1}{2\pi} (t_{en}^l - t_{st}^l) + \frac{1}{\pi} \sum_m \chi_{s\alpha}^m + \frac{1}{\pi} \sum_n \chi_{s\beta}^n. \quad (3.58)$$

durch Integration über sämtliche lokalen Krümmungen.

Kapitel 4

Programm

Es folgt eine kurze Beschreibung zur Anwendung des analytischen Algorithmus (Kap. 3) in verschiedenen Computerprogrammen. Die Schnelligkeit des Verfahrens bei der Bestimmung der Minkowski-Funktionale ermöglichte auch die Monte-Carlo Simulation des Booleschen Modelles mit morphologischem Hamiltonian (Kap. 2.3), deren Ergebnisse im dritten Teil dieser Arbeit im (Kap. 9) vorgestellt werden. Zunächst erfolgte die Programmierung mit CM¹-FORTRAN, einer Erweiterung der Programmiersprache FORTRAN90 für Parallelrechner innerhalb des SIMD² Programmiermodelles (s. Kap. 4.1.1). Die Simulationen wurden anfangs mit der der theoretischen Physik in Wuppertal zur Verfügung stehenden Parallelmaschine CM5E durchgeführt, welche mit 32 Prozessorknoten und 128 Prozessoren Rechenleistungen im Gigaflop³-Bereich ermöglichte⁴. Parallel dazu konnte später eine Maschine gleicher Architektur mit ebenfalls 128 Prozessoren des Instituts für mathematische Maschinen beim Computerzentrum der Universität Erlangen genutzt werden. Die beiden Maschinen sind mittlerweile stillgelegt. Die ständig steigenden Rechenleistungen herkömmlicher *Workstations* und *Personal Computer* legten die serielle Optimierung und Erweiterung auf die allen Plattformen zur Verfügung stehenden Programmiersprache FORTRAN90 nahe (Kap. 4.1.2). Heutige Supercomputer, wie etwa der in Wuppertal installierte Alpha-Linux Cluster mit demnächst 1024 Knoten, sind nur noch entsprechend dem MIMD⁵ Standard programmierbar, bei dem jeder Knoten sein eigenes serielles Programm auszuführen hat. Die serielle Implementation bereitet somit die zukünftige Nutzung der Algorithmen auf heutigen Supercomputern vor.

4.1 Implementation des exakten Algorithmus

Durch die Implentation eines exakten Algorithmus hängt die Genauigkeit der Messwerte nur noch von der Genauigkeit des Computers selber ab. Sowohl bei den parallelen als auch den seriellen Programmen wurden alle Daten und Rechnungen mit doppelter Genauigkeit

¹Connection Machine

²Single Instruction Multiple Data

³floating point operations per second

⁴Maximal mögliche Rechenleistungen lagen bei etwa 1.9 Gigaflops bei vernachlässigbarer Kommunikation zwischen den Prozessoren (1992 bei Anwendungen der Quantenchromodynamik).

⁵Multiple Instructions Multiple Data

ausgeführt. Bei der Berechnung der Eulercharakteristik $\chi(\mathcal{A}) \in \mathbb{Z}$ werden in den Programmen die Krümmungen aller nicht verdeckten Randstücke und Schnittpunkte addiert, die im wesentlichen durch die Verwendung der arccos-Funktion berechnet werden (Kap. 3.4.2,3.6). Selbst bei mehreren 1000 überlappenden Körnern bei hohen Dichten, also bei etwa 50000 zu addierenden Krümmungsbeiträgen, ist die Summe $\chi(\mathcal{A})$ in *double precision* Darstellung bis auf 12 Stellen hinter dem Komma gleich dem wahren Integerwert. Dies belegt eindrucksvoll die Robustheit der implementierten Algorithmen und stellt einen guten Test auf Fehlerfreiheit in fast allen der etwa 50 Programmteile dar. Wird z.B. ein von anderen Körpern überdecktes Randstück fälschlicherweise berücksichtigt, fällt dies bei der Berechnung des Volumens M_0 und des Randes $S = 2\pi M_1$ meist nicht auf. Durch den nicht mehr ganzzahligen Wert der Eulercharakteristik $\chi = \pi M_2$ wird jedoch das Vorhandensein eines Fehlers im Programm offenkundig.

4.1.1 Parallele Implementation

Der *Satz von Gauss*, der zur Berechnung des Volumens in den Algorithmen herangezogen wird (Kap. 3.4.1,3.5.2), ist eigentlich nicht lokal anwendbar. D.h. erst nach Integration über den gesamten Rand $\partial\mathcal{A}$ erhält man das richtige Volumen $M_0(\mathcal{A})$. Trotzdem wird eine kleine Bewegung eines der geometrischen Körper K_j nur den eigenen Volumenbeitrag, also die addierten Linienintegrale $\sum_i \int_{\partial K_{j_i}}$ entlang des nicht verdeckten Randes von K_j selber, zusammen mit den Volumenbeiträgen der benachbarten Körper verändern. Die Energiedifferenz $\delta\mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{\nu=0}^d h_\nu \delta M_\nu(\mathcal{A})$ wird demnach lokal messbar, zumal die übrigen Minkowski-Maße $M_\nu, \nu > 0$ durch Integration und Summation verallgemeinerter lokaler Krümmungen (2.11,2.12) bestimmt werden. Nach geeigneter Raumaufteilung (*cells*) können daher mehrere Körper gleichzeitig bewegt und für jeden Raumbereich gesondert die Konfigurationänderungen entsprechend der lokalen Energiedifferenz (s. Kap. 9.1) bestätigt oder verworfen werden. Die Abbildung 4.1 zeigt dazu schematisch ein Beispiel mit monodispersen Scheiben. Die Simulationsbox ist vor jeder simultanen Änderung in Raumbereiche mit jeweils neun Zellen aufgeteilt. Die Änderungen in der Mittleren der neun Zellen betreffen die eigene und die acht Nachbarzellen. Die addierten lokalen Energieänderungen aller Scheiben innerhalb der neun Zellen bestimmen die Akzeptanz der Koordinatenänderung. Die Parallelisierung erfolgte daher nach einem erweitertem *cells to processors* Verfahren (s. [BLGJ⁺95]), in welchem im Prinzip die Simulationsfläche in kleinere nach der Ausdehnung der Körper skalierende Zellen aufgeteilt und in Zellverbänden den verschiedenen Prozessoren zugewiesen wird. Überlappungen zwischen den Scheiben gibt es dann nur innerhalb sowie zwischen benachbarten Zellen, wodurch unnötige Abstandsbestimmungen entfernt voneinander liegender Körper entfallen. So reduziert sich auch die Kommunikation zwischen den Prozessorknoten auf den Austausch von Daten an den Rändern der Zellverbände. Sie wächst dann nur linear mit der Systemgröße L .

Bei der Programmierung im SIMD Modell erfolgt die Synchronisation der Prozessoren nach jeder, für alle Prozessoren gleichlautenden Anweisung. D.h. erst wenn alle Prozessoren

äquivalenten MIMD Implementation von Lohmdahl *et al* [LB94]. Beide Simulationen wurden auf einer CM5E mit 32 Prozessorknoten bei hohen Teilchenzahlen vorgenommen. Es zeigte sich dort, dass die SIMD Methode derjenigen des MIMD Modelles um etwa einen Faktor 2.6 in der Rechenleistung unterlegen war.

Eine Übertragung des im vorliegenden Falle im SIMD Programmiermodell geschriebenen Programmes auf das MIMD Modell ist im wesentlichen möglich durch Kopie der SIMD Anweisungen in Unterprogramme für jeden Knoten, jedoch mit Abänderungen zur Berücksichtigung lokaler Zelldichten. Jeder der Prozessorknoten verfügt dann über sein eigenes Programm mit lokal zugehörigen Speicherbereichen. Zu dem wird der notwendige Austausch neuer Koordinaten von Körpern, welche sich in Randbereichen der den verschiedenen Knoten zugewiesenen Zellen befinden, durch sogenannte *message passing* Routinen vorgenommen werden müssen, mit denen auch die Synchronisation jedes einzelnen Prozessors völlig frei mit den anderen abgestimmt werden kann. Für eine möglichst einfache parallele Implementation des Algorithmus wurde zunächst auf das MIMD Verfahren verzichtet⁶. Die vorgenommene serielle Erweiterung ist als Vorstufe zur MIMD Implementation durchaus geeignet. Sie berücksichtigt natürlicherweise lokale Zelldichten und ist damit als Unterprogramm für jeweils einen Knoten verwendbar.

4.1.2 Serielle Implementation

Bei starken Fluktuationen ist eine gute *load balance* bei räumlicher Aufteilung der Simulationsbox auf die Prozessoren nicht zu erreichen. Z.B. können bei einem Phasenübergang erster Ordnung große Areale mit geringen Dichten solchen mit extrem hohen Dichten gegenüberstehen (s. Abb. 4.2). Räumlich flexible Lösungen, wie z.B. das *particles to processors mapping* (s. [TMB91]), führen zu einer aufwendigen und rechenintensiven Selbstorganisation (*Overhead*). Durch die Aufgabe der Lokalität wird zudem die *Performance* durch die nun notwendige Kommunikation zwischen allen Prozessoren dominiert. Ein serieller Algorithmus erscheint somit als die natürliche Wahl, da entsprechend den hier vorgestellten Algorithmen (Kap. 3.4,3.5,3.6) jeder der überlappenden Körper nacheinander abgearbeitet werden kann. Durch die ständig steigende Rechenleistung der Prozessoren wird in Kürze eine einzige *Workstation* mit seriellen Programm die morphologischen Untersuchungen und Simulationen des Booleschen Modelles genauso schnell durchführen wie vordem die CM5 mit 128 Prozessoren. Dabei schlägt zusätzlich die Vermeidung von *Overhead* zur Parallelisierung und die weitere Optimierung zu Buche.

Eine solche betrifft z.B. das Aussortieren überdeckter Schnittpunkte, bzw. der Start- und Endpunkte der Linienintegrale. Im seriellen Programm wird im Gegensatz zur vorherigen parallelen Implementation ein einmal überdeckter Schnittpunkt bei erneuter Überdeckung durch einen anderen Körper nicht ein weiteres mal eliminiert, was sich bei der SIMD Im-

⁶Das vorliegende SIMD Programm ist mit über 50 Unterprogrammen und etwa 6000 Zeilen bereits sehr umfangreich. Eine Erweiterung auf das MIMD Modell verursacht erfahrungsgemäß einen etwa dreimal längeren Programmcode.

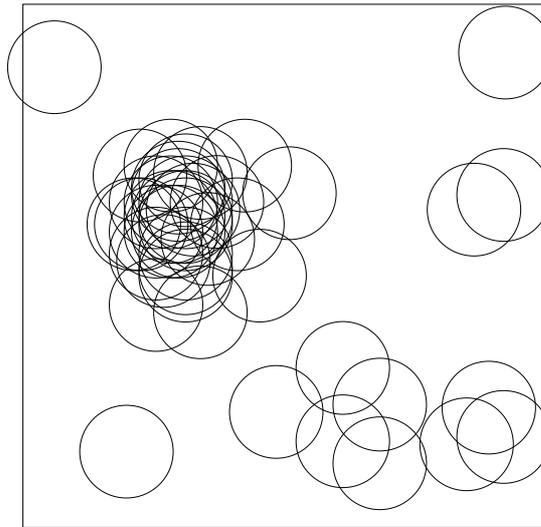


Abbildung 4.2: Clusterbildung bei überlappenden Scheiben: der Phasenraum des Booleschen Modelles mit morphologischen Hamiltonian beinhaltet nicht endliche Dichten. In einer parallelen Implementation ist die Realisierung einer guten *load balance* zwischen den Prozessoren nur mit einigem, die *Performance* mindernden Mehraufwand zu erreichen. Die serielle Implementation ist dagegen unproblematisch, da jeder der überlappenden Körper nacheinander abgearbeitet werden kann.

plementation wegen der für alle Prozessoren gleichlautenden Anweisungen nicht vermeiden lässt. Bei den häufig vorkommenden Mehrfachüberlappungen bedingt dies einen erheblichen Vorteil, der entsprechend in den zukünftigen MIMD Implementationen genutzt werden kann. Beispielsweise scheiterten so im SIMD Modell Versuche zur Simulation des Widom-Rowlinson Modelles (s. Kap. 1.3) wegen der extremen Clusterung der Körner (s. Abb. 4.2). Sie können nun mit dem seriellen Algorithmus erfolgversprechend wiederholt werden.

Bei den Simulationen sind zur Untersuchung der Strukturen und des Phasenverhaltens der Systeme (vgl. Kap. 9) und bei der Extrapolation von größer werdenden Systemen auf unendliche Systeme sehr viele Durchläufe bei vielen unterschiedlichen Temperaturen T , chemischen Potentialen μ oder Teilchenzahlen N erforderlich. Mit dem seriellen F90 Programm lassen sich diese auf mehrere herkömmliche *Workstations* und *Personal Computer* verteilen, was sicherlich als die einfachste Parallelisierung ohne jeglichen *Overhead* verstanden werden kann. Nicht unerwähnt bleiben sollte dabei die Kostenersparnis, die auch mit der enormen Konkurrenz der PC-Hersteller untereinander einhergeht. In vernetzten Systemen, wie sie in physikalischen Instituten und Organisationen zumeist üblich sind, wird durch Auslastung aller verfügbaren Arbeitsplatzrechner und Server meist eine große Rechenleistung ohne zusätzliche Kosten verfügbar. Bemerkenswert ist hier auch der Versuch der Europäischen Organisation für Teilchenphysik CERN über das Internet die Auslastung von Arbeitsplatzrechnern weltweit zu automatisieren (GRID⁷). Allerdings wird man derzeit bei den sehr rechenintensiven

⁷Nähere Informationen und Literaturhinweise sind über das Internet unter der URL <http://eu->

Simulationen überlappender Körper in drei Dimensionen (s. Kap. 4.3) noch nicht auf *Supercomputer* verzichten können.

4.2 Visualisierung

Eine unverzichtbare Hilfe, z.B. bei der Suche nach geeigneten Parametern T und μ in der Nähe eines vermuteten Phasenüberganges, sind Visualisierungen. Diese konnten bei der parallelen Implementierung mit Hilfe von bereits bestehenden CM-FORTRAN Bibliotheken direkt in den Programmcode integriert werden, so dass die dynamische Entwicklung in den Simulationen in Echtzeit auch visuell überprüft werden konnte. Sehr oft führte dies zum Abbruch, wenn ungünstige Startparameter oder auch ineffektive Routinen zur Konfigurationsänderung benutzt wurden. Bei sehr niedrigen Temperaturen (z.B. Abb. 9.13) wird beispielsweise eine zu große Verschiebung der Körper in der Regel verworfen werden, so dass das thermodynamische Gleichgewicht nicht in angemessener Zeit erreicht werden kann. Bei den höheren Temperaturen von flüssigen Phasen (z.B. Abb. 9.7) können dagegen Clusteralgorithmen, bei denen mehrere Körper eines Clusters gleichzeitig bewegt werden, sinnvoll sein, um die Relaxationszeit des Systems zu verkürzen.

Die Programmiersprache FORTRAN90 stellt entsprechende Visualisierungsroutinen nicht zur Verfügung. In der seriellen Implementation werden daher die Koordinaten, die Orientierung und die Ausdehnung der Körper in beliebig wählbaren Zeitabständen in einer Datei abgespeichert. Zur Visualisierung dieser Daten wurde ein JAVA Programm geschrieben, das während der Simulationen oder morphometrischen Untersuchungen Einblicke in das System gestattet. Messergebnisse, wie beispielsweise die Minkowski-Funktionale jeder Konfiguration, können zusätzlich eingeblendet werden. Der Datensatz ist im Grunde das äquivalent zu einem Film, der natürlich auch zu einem späteren Zeitpunkt angesehen werden kann. Bestimmte JAVA Module erlauben zudem die interaktive Bedienung, so dass Beispielsweise der Ablauf beliebig lange unterbrochen werden kann. Zukünftige Erweiterungen sind einfach integrierbar, wie etwa eine Möglichkeit den Film zu verlangsamen, um die Dynamik der sich verändernden Systeme im Detail zu betrachten.

Hervorzuheben ist zudem die universelle Portabilität des JAVA Programmes, da nach einmaliger *Compilation* das ausführbare Programm auf allen herkömmlichen Plattformen und Betriebssystemen lauffähig ist. Für Veröffentlichungen kann es sogar als sogenanntes *Applet* in beinahe unveränderter Form in *html*-Seiten untergebracht werden. Dadurch wird sich in Kürze jeder, der über einen handelsüblichen *Browser* verfügt, über das Internet interaktiv Einblicke in die Modellsysteme verschaffen können.

4.3 Performance im Vergleich

Wie schon im Kapitel 3.3 ausgeführt wurde, ist der Rechenaufwand zur Bestimmung der Minkowski-Funktionale bei Gitter- oder anderen Näherungsmethoden bei höherer Genauigkeit viel größer als bei der hier implementierten exakten Methode. Der Rechenaufwand ξ der exakten Methode skaliert im wesentlichen mit der Anzahl N der überlappenden Körper. Aufgrund der Vielfachüberlappungen entsteht zusätzlich ein von der normierten Dichte $n = \rho m_0$ abhängiger Faktor c_n , wobei m_0 das mittlere Volumen der Körpers bezeichnet. n gibt somit die mittlere Anzahl von Körpern innerhalb eines Raumvolumens der Größe der Körner selber an und damit gleichzeitig auch die mittlere Anzahl von Vielfachüberlappungen. Für jeden Körper K_j führt somit die Berechnung der Schnittpunkte zu einem Rechenaufwand der Ordnung $\mathcal{O}(n)$. Zusätzlich muss jeder gefundene Schnittpunkt auf die Überdeckung durch andere in der Nähe befindliche Körner geprüft werden, was maximal einen lokalen Rechenaufwand c_n der Ordnung $\mathcal{O}(n^2)$ bedeuten kann. Der Rechenaufwand skaliert daher insgesamt mit

$$\xi \sim c_n N \quad , \quad n < c_n < n^2 \quad . \quad (4.1)$$

Der Faktor c_n ist als direkte Folge des manifest Mehrkörperwechselwirkungen berücksichtigenden Modelles zu interpretieren.

In der jetzigen seriellen und der zukünftigen MIMD Implementation müssen einmal verdeckte Schnittpunkte nicht mehr auf Überdeckung durch andere Körper geprüft werden (vgl. Kap. 4.1.2). Bei sehr starker Überdeckung wird daher der Faktor c_n dann zwar deutlich größer sein als n , jedoch auch viel kleiner als n^2 . Beispielsweise bei einer *Poisson*-Verteilung von Körnern mit $n = 10$, also einer mittleren 10-fach Überdeckung des Raumes, ist $n^2 = 100$. Der Raum ist in der Regel vollständig überdeckt. Wie die Abbildungen 5.4, 5.2 (r.u.) aus den morphometrischen Untersuchungen des zweiten Teiles dieser Arbeit zeigen, ist dies aber in fast allen Raumbereichen auch schon bei Dichten $n > 5$ der Fall. Der lokale Rechenaufwand bei $n = 10$ skaliert daher nur mit $c_n = 10 \cdot 5 = 50$. Die serielle und die MIMD Implementation sind in diesem Falle der ehemals verwendeten SIMD Implementation bereits um einen Faktor 2 überlegen. Hinzu kommt im SIMD Modell der *Performance*verlust aufgrund der simultanen Synchronisation (s.o. Kap. 4.1.1) aller Prozessoren nach jeder gleichlautenden Answeisung (s.o. Kap. 4.1.1) mit etwa einem Faktor 2.5. Die serielle Implementation kann somit insgesamt der SIMD Implementation um einen Faktor 5 und mehr überlegen sein, wenn man zusätzlich Dichteschwankungen thermodynamischer Systeme, die die *load balance* zwischen den Prozessoren erschweren, berücksichtigt.

Als Beispiel betrachten wir abschließend ein System mit etwa $N = 5000$ überlappenden Körnern, einem sehr hohen Überlappingsgrad $n = 6$ (vgl. Abb. 5.4 r.u. mit $n \approx 6$, $N = 1000$) und etwa $f = 100$ Rechenschritten zur Ausführung des Algorithmus in 2 Dimensionen (vgl. Kap. 3.4) im seriellen Modell. Zur Berechnung der Minkowski-Maße sind dann nach den obigen Ausführungen etwa $\xi = c_n N f \leq 6 \cdot 6 \cdot 5000 \cdot 100 = 18000000$ *floating point* Operationen notwendig. Eine ältere *Workstation* mit etwa 100 Megaflops kann also mindestens fünf solcher Konfigurationen in nur einer Sekunde bewältigen.

Teil II

Morphometrische Analysen

Kapitel 5

Mittelwerte und Schwankungen

Mit dem ersten Kapitel des zweiten Teils dieser Arbeit beginnt die Auswertung der morphometrischen Analysen, welche den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Die Messungen erfolgten alle mit den im ersten Teil vorgestellten Algorithmen und Programmen. Es werden die mittleren Minkowski-Funktionale und deren Schwankungen von *Poisson*-Verteilungen sowohl voll überlappender Körper als auch von solchen mit *hardcore* ausgewertet. Die Mittelwerte spielen z.B. eine wichtige Rolle bei der Beurteilung von Percolationsschwellen (z.B. [MW91]), welche auch sehr stark von der Polydispersität der Körner abhängen [SM02]. Sie charakterisieren die verschiedenartigen Strukturen, die bei unterschiedlichen Dichten und durch die Wahl der geometrischen Form der Körper entstehen. Die erstmals gemessenen Schwankungen der Minkowski-Maße beschreiben wesentliche physikalische Eigenschaften thermodynamischer Systeme und sind im Experiment über die spezifische Wärme gut messbar (s. Kap. 5.2.1). Die gemessenen Mittelwerte und Schwankungen der *softcore* Systeme können im Gegensatz zu den *hardcore* Systemen mit analytisch exakten Ergebnissen verglichen werden und sind damit zugleich ein guter Test für die entwickelten Algorithmen und Programme. Umgekehrt dienen sie der Verifikation analytisch gewonnener Ergebnisse, was insbesondere bei den erstmals gemessenen Schwankungen überlappender Scheiben wichtig war. Diese können nur sehr aufwendig und damit fehleranfällig analytisch bestimmt werden (Kap. 5.2.2).

Des weiteren werden die Mittelwerte und Schwankungen im dritten Teil der Arbeit, den Untersuchungen zur morphologischen Thermodynamik, für die Hochtemperaturnäherungen bis zur zweiten Ordnung benötigt (Kap. 8).

5.1 Minkowski-Maße von Zufallsverteilungen

5.1.1 Monodisperse Scheiben

Für *poisson*verteilte überlappende Körner beliebiger Form können die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale pro Volumen $m_\nu(\rho)$ analytisch bestimmt werden (Gl. 2.21 Kap. 2.2.2). Die Resultate (2.21) gelten in allen Raumdimensionen d , und für zweidimensionale voll über-

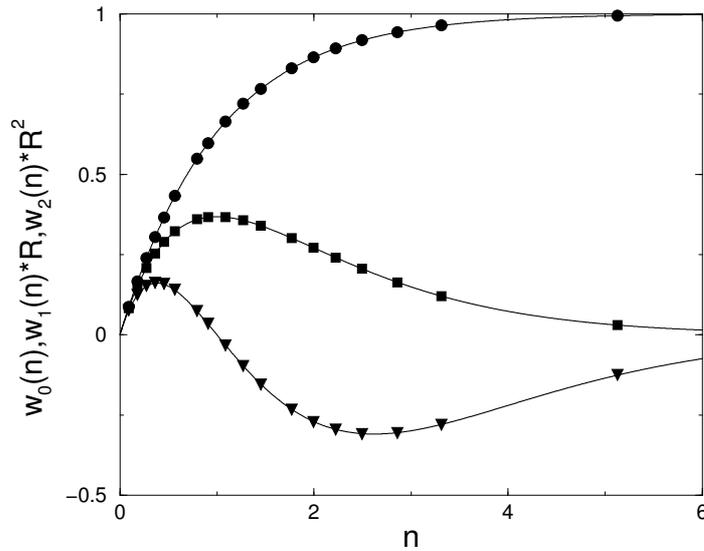


Abbildung 5.1: Die Minkowski-Funktionale *poisson*verteilter monodisperser Scheiben in dimensionslosen Einheiten: die Datenpunkte representieren unsere gemessenen Werte in einem endlichen quadratischen System (z.B. Abb. 3.1) mit periodischen Randbedingungen. Die Fehlerbalken sind jeweils kleiner als die Größe der Symbole selber. Die durchgezogenen Linien entsprechen den analytischen Ergebnissen (Gl. 5.1).

lappende Scheiben mit Radius R folgt einfach

$$w_0(n) = 1 - e^{-n}, \quad w_1(n) = \frac{1}{R} n e^{-n}, \quad w_2(n) = \frac{1}{R^2} (n - n^2) e^{-n}, \quad (5.1)$$

wobei $n = \rho M_0(B_R) = \rho \pi R^2$ die normierte Anzahldicke der Scheiben B_R^i bezeichnet. Wir erzeugten jeweils viele Ensembles bei gegebener Dichte n (z.B. $n=1,615$ in Abb. 3.1) durch Zufallsverteilungen der Koordinaten. Die Minkowski-Funktionale $W_\nu, \nu \leq 2$ jedes Ensembles wurden mit dem Algorithmus Kap. 3.4.2 exakt bestimmt und die Mittelwerte $w_\nu(\mathcal{A})$ gebildet. Wie im Kapitel 3.4.3 ausgeführt wurde, sind wegen der gewählten periodischen Randbedingungen und der kleinen Korrelationslänge beim Vergleich mit den analytischen Formeln (5.1) keine Randkorrekturen zu berücksichtigen. Wie die Abbildung 5.1 zeigt, stimmen die so gemessenen Mittelwerte perfekt mit den analytischen überein.

5.1.2 Polydisperse Scheiben

In die analytische Formeln für die Minkowski-Maße von *poisson*verteilten überlappenden Körnern (Gl. 2.21) sind bei polydispersen Systemen die Mittelwerte $m_\alpha = \langle M_\alpha(K_i) \rangle$ der Körner einzusetzen. Über den Mittelwertsatz der Integralrechnung ergibt sich für polydisperse Scheiben mit maximalem Radius R_{max} :

$$m_0 = \frac{1}{3} \pi R_{max}^2, \quad m_1 = \frac{1}{2} R_{max}, \quad m_2 = \frac{1}{\pi}, \quad (5.2)$$

wobei die unterschiedlichen Radien der Scheiben zwischen 0 und R_{max} gleichverteilt sein sollen.

Die Abbildung 5.2 zeigt dazu den Vergleich der gemessenen Minkowski-Funktionale eines einzigen Punktprozesses mit den analytischen Formeln. Bei diesem Punktprozess wurden die Koordinaten \mathbf{x}_i und Radien $R_i = c_i R_{max}$, $0 < c_i \leq 1$ von nur $N = 1000$ Teilchen initial mit einem Zufallsgenerator festgelegt und danach die Minkowski-Maße w_ν bei größer werdenden maximalem Radius R_{max} bestimmt. Das Verfahren illustrierende *snapshots* der Konfigurationen zeigt die Abbildung 5.4. Trotz der statistisch gesehen geringen Anzahl der Scheiben

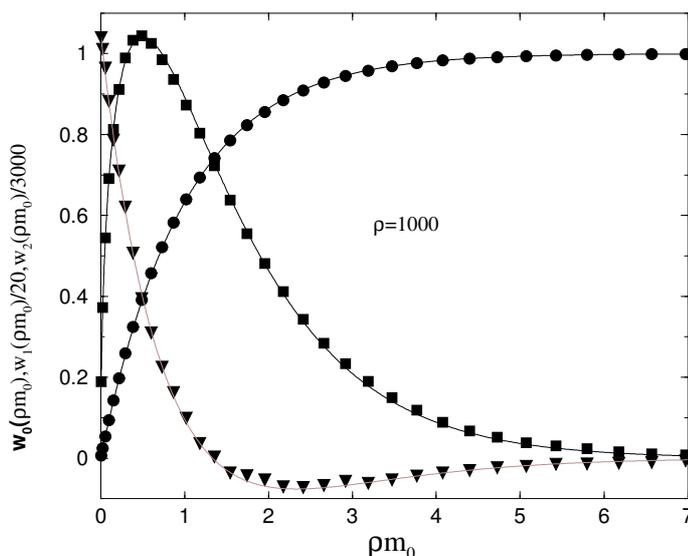


Abbildung 5.2: Minkowski-Funktionale von 1000 Scheiben *poisson*verteilter Radien und Koordinaten: Die Messwerte (Datenpunkte) stimmen den analytischen Ergebnissen (durchgezogen) hervorragend überein, obwohl nur ein einziges Ensemble von 1000 in der Größe skalierender polydisperser Scheiben ausgewertet wurde (*snapshots* s. Abb. 5.4).

sind die Messwerte des Punktprozesses in erstaunlich guter Übereinstimmung zu den analytischen Vorhersagen, was erneut die Robustheit der Minkowski-Funktionale im allgemeinen demonstriert. Man beachte bei der dimensionsbehafteten Auftragung der Minkowski-Maße in der Abbildung 5.2, dass für $m_0 \rightarrow 0$ die Eulercharakteristik $\chi(m_0) = \frac{1}{\pi} w_2(m_0)$ keineswegs verschwindet, da die Teilchenzahl N konstant ist und somit bei sehr kleinen Radien die Eulercharakteristik ($\chi \approx N$) einfach durch die Teilchenzahl gegeben ist.

Wir definieren einen mittleren Radius \bar{R} mit $m_0 =: \pi \bar{R}^2$ und erhalten durch Einsetzen von (5.2) für polydisperse Scheiben:

$$\bar{R} = \frac{1}{\pi} \sqrt{m_0} = \frac{R_{max}}{\sqrt{3}} . \quad (5.3)$$

Setzen wir \bar{R} und die Mittelwerte der Minkowski-Maße eines Körpers (Gl. 5.2) in die *Ma-*

sterformeln (2.21) ein ergibt sich:

$$w_0(n) = 1 - e^{-n}, \quad w_1(n) = \frac{1}{\bar{R}} \frac{\sqrt{3}}{2} n e^{-n}, \quad w_2(n) = \frac{1}{\bar{R}^2} \left(n - \frac{3}{4} n^2 \right) e^{-n}, \quad (5.4)$$

wobei $n = \rho m_0$ wieder die normierte Dichte bezeichnet. Die Umformung ermöglicht das Auftragen der Minkowski-Funktionale des Punktprozesses in dimensionslosen Einheiten und somit den direkten Vergleich der mittleren Maße polydisperser Scheiben mit den Maßen von monodispersen Scheiben (Gl. 5.1). Der Vergleich in der folgenden Abbildung 5.3 charakterisiert die Unterschiedlichkeit der Systeme. Bei den polydispersen Scheiben ist bei jeweils

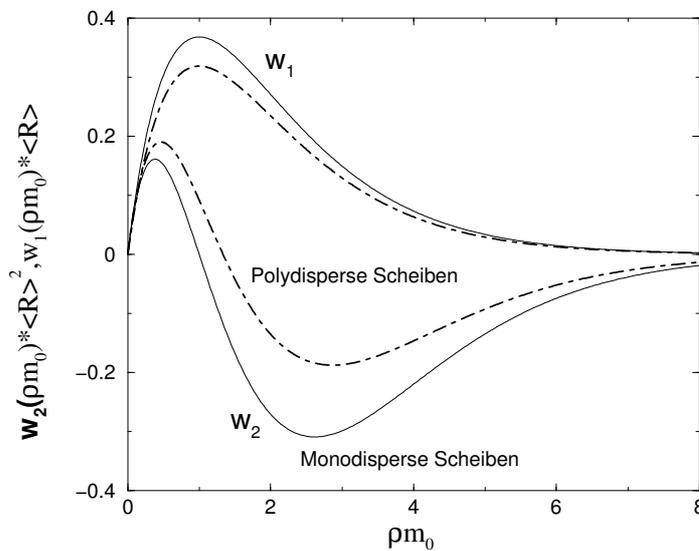


Abbildung 5.3: Vergleich der Minkowski-Maße von *poisson*verteilten mono- mit polydispersen Scheiben in dimensionslosen Einheiten: bei jeweils gleicher Bedeckung $w_0(\rho m_0)$ sind die morphologischen Maße der Systeme nicht ineinander überführbar. Dies charakterisiert die unterschiedliche Struktur und Topologie der Systeme. Entgegen der ersten Intuition ist bei den polydispersen Scheiben die Oberfläche $S = 2w_1$ und die Anzahl der Löcher - bei höheren Dichten ρm_0 gleich $-\chi = -\frac{1}{\pi}w_2$ - kleiner.

gleicher Überdeckung $w_0(\rho m_0)$ die Länge des nicht verdeckten Randes $S = 2w_1$ um einen Faktor $\frac{\sqrt{3}}{2} \approx 0.87$ unterdrückt. Das qualitative Verhalten unterscheidet sich nicht, das monodisperse System ist jedoch durch eine stets größere Oberfläche gekennzeichnet. Im Gegensatz zur Randlänge ist die Eulercharakteristik $\chi = \frac{1}{\pi}w_2$ der polydispersen Scheiben immer größer als die der Monodispersen. Das polydisperse System bildet also entgegen der Intuition deutlich weniger Löcher aus. Insbesondere ist der Nulldurchgang von χ zu etwas höheren Werten von ρm_0 verschoben. Dieser gibt eine gute Abschätzung der kritischen Perkolationsdichte ρ_c an, dem Schwellenwert bei dem sich ein zusammenhängender Cluster durch das gesamte System spannt ([Mec94], s. Abb. 5.4 u. vgl. Kap. 1.1 Abb. 1.1).

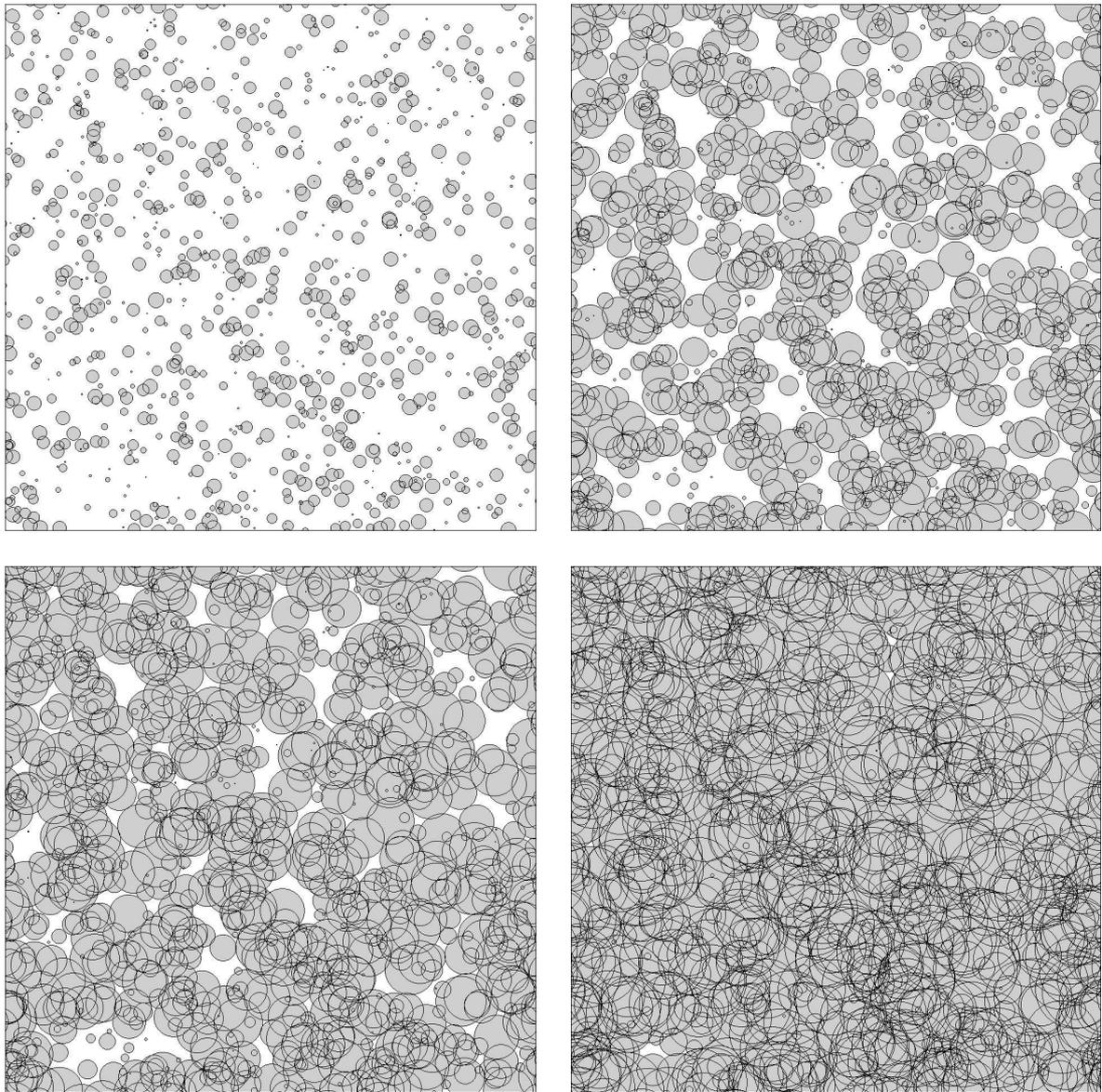


Abbildung 5.4: Punktprozess *poisson*verteilter polydisperser Scheiben mit periodischen Randbedingungen: das Ensemble von 1000 Scheiben skaliert in der Größe bei fester Gleichverteilung der Koordinaten im Raum und der Radien von 0 bis zu einem maximalen Radius R_{max} . Bei geringer Bedeckung $w_0(\rho m_0) = 0.198$ findet man $\chi = 678$ Inseln meist einzelner Scheiben oder kleinerer Cluster (l.o.). Bei $w_0(\rho m_0) = 0.742$ und etwa gleicher Anzahl von Komponenten und Löchern ($\chi = 3$) percoliert das System bereits (r.o.). Erst bei $w_0(\rho m_0) = 0.908742$ wird das Minimum der Eulercharakteristik mit nur $\chi = -69$ Löchern erreicht - deutlich weniger als bei monodispersen Scheiben (l.u.). Bei nahezu vollständiger Bedeckung $w_0(\rho m_0) = 0.9984$ sind immer noch $\chi = 10$ Löcher zu finden, obwohl der Raum im Mittel $\rho m_0 = 6.44$ -fach überdeckt ist. Die Löcher sind mit dem bloßen Auge meist nicht zu erkennen (r.u.).

5.1.3 Monodisperse überlappende Scheiben mit *hardcore*

Im Gegensatz zu voll überlappenden Körnern (s.o.) sind analytisch exakte Ergebnisse der Minkowski-Maße für *hardcore* Systeme nicht bekannt. Der exakten Bestimmung mit unse-

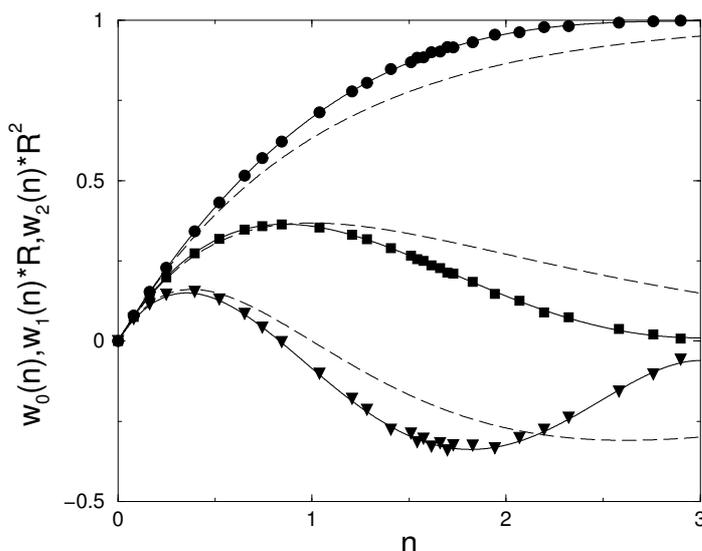


Abbildung 5.5: Minkowski-Funktionale für Scheiben mit hartem Kern (Radius R_h) bei $T \rightarrow \infty$ und $\delta = \frac{R_h}{R}$ in dimensionslosen Einheiten: Die Datenpunkte sind die gemessenen Mittelwerte des jeweils ausreichend lang relaxierten Systems mit periodischen Randbedingungen. Eine typische Konfiguration ist in Abb. 3.2 zu sehen. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole der Datenpunkte. Die durchgezogenen Linien sind die durch Regression angefitzten Polynomfunktionen der dritten (w_0) und vierten (w_1, w_2) Ordnung (Gl. 5.5). Die gestrichelten Linien zeigen zum Vergleich die analytischen Mittelwerte voll überlappender Scheiben.

rem Algorithmus kommt daher besondere Bedeutung zu, zumal die bestimmten Mittelwerte und Schwankungen für die Hochtemperaturnäherungen des kolloidalen Systems im Kapitel 8 benötigt werden. Bevor die Minkowski-Maße einer Konfiguration von *hardcore* Scheiben gemessen werden können, müssen die harten Kerne, wie in einem Hartkugelsystem auch, relaxiert werden. Um in das thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen, werden daher nacheinander alle Scheiben zufällig verschoben, sofern dadurch kein Überlapp der harten Kerne entsteht. Für jede Dichte ρ wurden mehr als 10000 solcher Schritte pro Teilchen ausgeführt, um danach in Abständen von etwa 100 Schritten die Minkowski-Maße zu bestimmen. Für $\delta = \frac{R_h}{R} = 0.4$, dem Verhältnis des *hardcore* Radius und des Scheibenradius R , und einer Anzahldichte von $\rho = 356$ zeigt die Abbildung 3.2 ein Beispiel. Das System repräsentiert mit periodischen Randbedingungen ein Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht für $T \rightarrow \infty$.

Die so bestimmten Mittelwerte w_ν für $\delta = 0.4$ und $T \rightarrow \infty$ werden in der Abbildung 5.1.3 erneut in dimensionslosen Einheiten dargestellt. Bis zu einer Dichte von $n = 3$ können die

Daten sehr gut durch Polynome maximal vierten Grades genähert werden:

$$\begin{aligned}
 w_0(n) &= .987 * x - .3265 * x^2 + .0361 * x^3 \\
 w_1(n) * R &= .9994 * x - .8626 * x^2 \\
 &\quad + .2432 * x^3 - .02211 * x^4 \\
 w_2(n) * R^2 &= .9422 * x - 1.747 * x^2 \\
 &\quad + .8417 * x^3 - .12210 * x^4 .
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Der Standardfehler der Polynomregression ist dabei kleiner als 10^{-3} . Die Ergebnisse werden erstmals in [BM00] veröffentlicht.

Obwohl das qualitative Verhalten der morphologischen Maße sich gegenüber den voll überlappenden Scheiben (Abb. 5.5 gestrichelt) nicht ändert, und sogar die lokale Maxima und Minima in etwa denselben Wert aufweisen, wachsen die quantitativen Unterschiede mit stärker werdender Dichte $n \nearrow 3$ an. Durch die harten Kerne ist der Raum bereits bei $n = 3$ nahezu vollständig bedeckt ($w_0 \rightarrow 1$), so dass sowohl die Ränder als auch die Eulercharakteristik viel schneller als bei den voll überlappenden Scheiben verschwinden ($w_1, w_2 \rightarrow 0$).

5.1.4 Verteilungen von Ellipsoiden und *sticks*

Wie bei den Scheiben können die Minkowsk-Funktionale $M_\nu, \nu = 0 \dots 2$ überlappender Körper in zwei Dimensionen durch Linienintegrale entlang des Randes der bedeckten Fläche exakt bestimmt werden (Kap. 3.4). Im Gegensatz dazu lässt sich die Eulercharakteristik

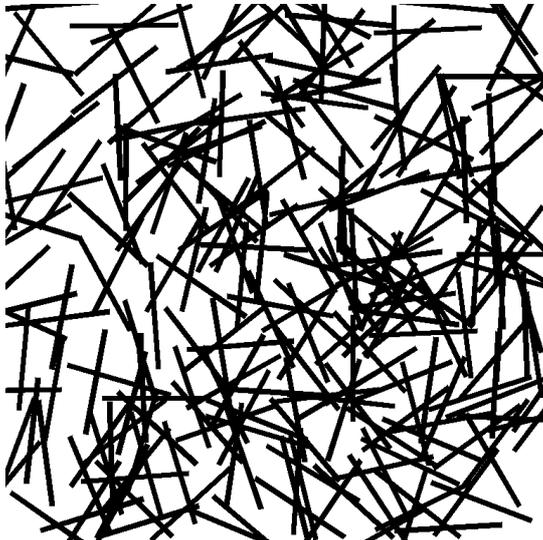


Abbildung 5.6: *Poisson*verteilte und zufällig orientierte dünne Stäbe mit periodischen Randbedingungen: der Grad der Vernetzung des morphologischen Systems hängt von der Anzahl der Schnittpunkte ab. Eine Anwendung des Modells im Leichtbau liegt nahe.

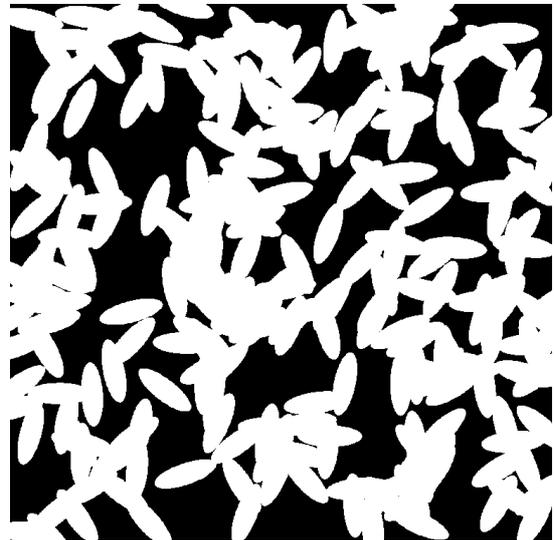


Abbildung 5.7: *Poisson*verteilte Ellipsen: auch bei den Ellipsen hängt der Vernetzungsgrad sehr stark von der Anzahl der Schnitte ab. Die vergleichsweise stärkere Bedeckung führt jedoch zur Ausbildung größerer Domänen mit kleinerer Oberfläche als bei den *sticks*.

$\chi(\mathcal{A}_N) = \pi M_2(\mathcal{A}_N)$ ausdehnungsloser dünner Stäbe durch die Anzahl N der *sticks* minus der Anzahl der Schnittpunkte bestimmen (Gl. 2.7 u. Abb. 2.3). Die Messung der Eulercharakteristik erfolgte daher durch Zählung der Schnittpunkte der *sticks* für verschiedene Ensembles mit periodischen Randbedingungen. Den Vergleich der Messung mit der analytischen Vorhersage:

$$m_2(n_l)l^2 = \frac{n_l}{\pi} - \frac{n_l^2}{\pi^2}, \quad (5.6)$$

welche sich direkt aus der Gleichung (2.21) ableiten lässt, zeigt die Abbildung 5.8. n_l ist definiert durch $n_l := \rho l^2$, wobei l die Länge der *sticks* bezeichnet, so dass die obige Relation (5.6) in dimensionslosen Einheiten gegeben ist.

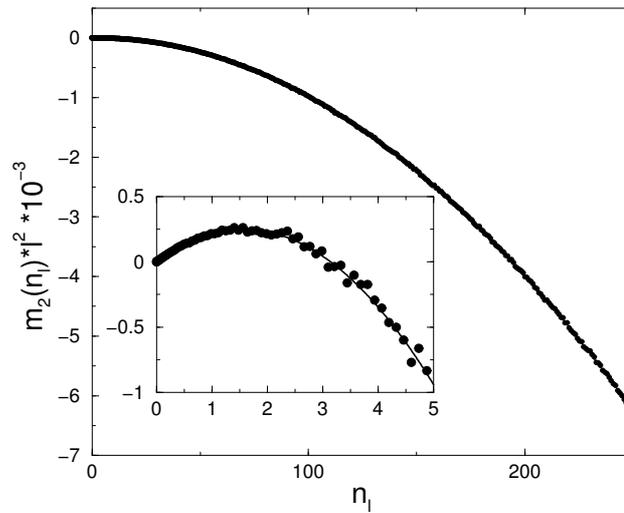


Abbildung 5.8: Das gemessene Minkowski-Funktional $m_2(n_l)$ (Datenpunkte) von verschiedenen Systemen *poissonverteilter* dünner Stäbe unter periodischen Randbedingungen. Die durchgezogene Linie ist durch die Masse der Datenpunkte nur in der Vergrößerung sichtbar und repräsentiert die analytische Vorhersage in Gl. (5.6).

5.2 Schwankungen der Minkowski-Maße

Für physikalische Anwendungen sind die Momente zweiter Ordnung

$$m_{\nu\mu}(\rho) := \frac{\langle M_\nu(\mathcal{A})M_\mu(\mathcal{A}) \rangle - \langle M_\nu(\mathcal{A}) \rangle \langle M_\mu(\mathcal{A}) \rangle}{|\Omega|} \quad (5.7)$$

von besonderem Interesse. Im Kapitel 8 des dritten Teils dieser Arbeit werden diese für Hochtemperaturentwicklungen des verallgemeinerten Widom-Rowlinson Modells von überlappenden Scheiben mit und ohne *hardcore* benötigt. Thermodynamische Größen wie die Spezifische Wärme oder Suszeptibilitäten stehen mit den Momenten zweiter Ordnung, d.h. den Schwankungen der Minkowski-Funktionale, in direktem Zusammenhang (Kap. 5.2.1) und sind im Experiment gut bestimmbar.

Die in kanonischen Systemen mit periodischen Randbedingungen erstmals gewonnenen Messergebnisse für überlappende Scheiben (Kap. 5.2.4) sind in voller Übereinstimmung mit analytischen Vorhersagen [Mec94, Mec01]. Ebenso wurden zum ersten mal die Schwankungen für *hardcore* Systeme bestimmt (Kap. 5.2.5), die nicht analytisch exakt berechnet werden können. Die Ergebnisse werden erstmals in [BM00] veröffentlicht.

5.2.1 Fluktuationen im Gleichgewicht

Wir betrachten ein kanonisches Ensemble (K) im thermodynamischen Gleichgewicht bei fester Temperatur T , dem Volumen V und festgehaltener Teilchenzahl N . Die Energie des Systems fluktuiert. Die kanonische Zustandssumme Z_K und die Verteilung ϱ_K sind dann mit

$$Z_K = Sp \exp^{-\beta \mathcal{H}_{VN}} \quad , \quad \varrho_K = \frac{\exp^{-\beta \mathcal{H}_{VN}}}{Z_K} \quad (5.8)$$

gegeben. Die Innere Energie U folgt dann durch partielle Ableitung der Freien Energie F_{TVN} mit:

$$\frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} = - \frac{\partial (\ln Z_K)}{\partial \beta} = \frac{Sp [\mathcal{H} \exp^{-\beta \mathcal{H}}]}{Sp [\exp^{-\beta \mathcal{H}}]} = \langle \mathcal{H} \rangle = U \quad . \quad (5.9)$$

Die Schwankungen der Energie $\langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle_{TVN}$ ergeben sich durch zweifache Ableitung der Freien Energie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \beta} &= - \frac{Sp [\mathcal{H}^2 \exp^{-\beta \mathcal{H}}]}{Sp [\exp^{-\beta \mathcal{H}}]} + \left(\frac{Sp [\mathcal{H} \exp^{-\beta \mathcal{H}}]}{Sp [\exp^{-\beta \mathcal{H}}]} \right)^2 \\ &= - \left(\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \right) = - \left\langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \right\rangle = - \langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle \quad . \end{aligned} \quad (5.10)$$

Ebenso ergibt sich die Spezifische Wärme C_{VN} durch partielle Ableitung

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial U}{\partial \beta} |_{VN} = -k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} |_{VN} = -k_B T^2 C_{VN} \quad (5.11)$$

mit der Definition

$$C_{VN} := T \frac{\partial S}{\partial T} |_{VN} = \frac{\partial U}{\partial T} |_{VN} \quad (5.12)$$

Mit (5.10,5.11) folgt schließlich allgemein:

$$\boxed{k_B T^2 C_{VN} = \langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle |_{VN}} \quad (5.13)$$

mit den Schwankungen $\langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle \sim V$ als extensive Größe. Für ein System mit morphologischem Hamiltonian $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{\nu=0}^d h_\nu M_\nu(\mathcal{A})$ erhalten wir mit $\frac{M_\nu}{V} =: m_\nu$ und (5.7)

$$\begin{aligned} C_{VN} &= \frac{V}{k_B T^2} \sum_{\mu, \nu=0}^d \langle h_\mu h_\nu (m_\mu - \bar{m}_\mu) (m_\nu - \bar{m}_\nu) \rangle \\ &= \frac{V}{k_B T^2} \sum_{\mu, \nu=0}^d h_\mu h_\nu m_{\mu\nu}^K(\rho, T) \quad . \end{aligned} \quad (5.14)$$

5.2.2 Berechnung über Korrelationsfunktionen

In der statistischen Physik stochastischer Geometrien sind Korrelationsfunktionen der Körperkonfigurationen von Bedeutung, da deren Fouriertransformierten als Strukturfunktionen in Streuexperimenten direkt messbar sind. Die Korrelationsfunktionen der Minkowski-Funktionale überlappender Scheiben können analytisch berechnet werden [Mec94, Mec01]. Die Integration über den Raum Ω derselben führt dann auf die Schwankungen $m_{\mu\nu}(\rho)$ (s.u.).

Betrachten wir zur Illustration das anschauliche Beispiel der Volumen-Volumen Korrelationen

$$S^{(2)}(\vec{x}, \vec{y}) = \langle \chi(\mathcal{A} \cap \vec{x}) \chi(\mathcal{A} \cap \vec{y}) \rangle, \quad (5.15)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Punkte \vec{x}, \vec{y} im bedeckten Gebiet $\mathcal{A} = \cup_{i=1}^N K_i$ liegen. Durch das Einsetzen von

$$\chi(\mathcal{A} \cap \vec{x}) = 1 - \prod_{i=1}^N (1 - \chi(K_i \cap \vec{x})) \quad (5.16)$$

in (5.15) erhalten wir nach wenigen Umformungen für *poisson*verteilte Körner K_i die auf die mittlere Bedeckung $\langle V \rangle$ normierte Korrelationsfunktion

$$\frac{S^{(2)}(\vec{x}, \vec{y})}{\langle V \rangle^2} = 1 + \frac{\left[1 - \frac{V(K_{\vec{x}} \cup K_{\vec{y}})}{V(\Omega)}\right]^N - \left[1 - \frac{V(K)}{V(\Omega)}\right]^{2N}}{\left(1 - \left[1 - \frac{V(K)}{V(\Omega)}\right]\right)^2} \quad (5.17)$$

mit

$$\frac{S^{(2)}(\vec{x}, \vec{y})}{\langle V \rangle^2} \rightarrow \frac{1}{\langle V \rangle} \quad \text{für } |\vec{x} - \vec{y}| \rightarrow 0 \quad (5.18)$$

im kanonischen Ensemble. Hierbei ist $V(K_{\vec{x}} \cup K_{\vec{y}})$, das Volumen zweier überlappender Scheiben, durch die Gleichung (5.24) mit $\vec{y} = \vec{0}$ gegeben. Die numerische Integration von $S^{(2)}$

$$\int_{\Omega} d\vec{x} \int_{\Omega} d\vec{y} \langle \chi(\mathcal{A} \cap \vec{x}) \chi(\mathcal{A} \cap \vec{y}) \rangle = \left\langle \int_{\Omega} d\vec{x} \int_{\Omega} d\vec{y} \chi(\mathcal{A} \cap \vec{x}) \chi(\mathcal{A} \cap \vec{y}) \right\rangle = \langle V^2 \rangle \quad (5.19)$$

führt schließlich auf die Schwankung der Bedeckung V :

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2. \quad (5.20)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Integration tatsächlich über den ganzen Raum Ω zu erfolgen hat, da der Nenner in der Gl. (5.17) rechts für $N < \infty$ auch bei $|\vec{x} - \vec{y}| > 2R$ nicht verschwindet.

Im thermodynamischen Limes $N, |\Omega| \rightarrow \infty$ bei gegebener Dichte $\rho = \frac{N}{|\Omega|}$ erhält man statt der kanonischen die großkanonische Korrelationsfunktion. Der Nenner in der Gl. (5.17) rechts verschwindet durch Grenzprozesse

$$\left(1 - \frac{a}{N}\right)^N \rightarrow e^{-a} \quad \text{für } N \rightarrow \infty \quad (5.21)$$

und es folgt insgesamt für die großkanonischen Schwankung der Bedeckung

$$\langle \Delta V^2 \rangle =: |\Omega| \int_{\Omega} d\vec{x} M_{00} = |\Omega| \int_0^{2R} d\vec{x} e^{-\rho V(K_{\vec{0}} \cup K_{\vec{x}})} - e^{-2\rho V(K)}. \quad (5.22)$$

Die Integration wird *de facto* nur bis zum Durchmesser $D = 2R$ der Scheiben durchgeführt.

Die von K. Mecke 1994 [Mec94] erstmals durchgeführten Berechnungen der Oberflächenkorrelationen im großkanonischen Ensemble ist wesentlich schwieriger und fehleranfälliger. Mit Hilfe der im Kapitel 5.2.4 vorgestellten Messergebnisse konnten tatsächlich Fehler korrigiert und die vollständige Übereinstimmung der theoretischen Vorhersage mit den Messdaten erreicht werden. Die berichtigte Herleitung und weiterführende Betrachtungen sind von K. Mecke in [Mec01] veröffentlicht. Die Schwankungen unabhängig verteilter Körner K können wie bei denjenigen der Bedeckung (5.22) durch Integrale krümmungsgewichteter Korrelationsfunktionen $M_{\nu\mu}^{\lambda_1\lambda_2}$ dargestellt werden:

$$m_{\nu\mu}(\rho) = \sum_{\lambda_1=1}^{\nu} \sum_{\lambda_2=0}^{\mu} \int_{\mathbb{R}} d\vec{x} M_{\nu\mu}^{\lambda_1\lambda_2}(\vec{x}). \quad (5.23)$$

Für Scheiben mit Radius R und Dichte ρ in zwei Dimensionen erhält man mit $V_K = \pi R^2$,

$$\bar{V}(\vec{x}) := V(K_{\vec{0}} \cup K_{\vec{x}}) = \pi R^2 + 2R^2 \arcsin \frac{|\vec{x}|}{2R} + R|\vec{x}| \sqrt{1 - \left(\frac{|\vec{x}|}{2R}\right)^2}, \quad (5.24)$$

und $\sin(\frac{\Phi}{2}) = \frac{|\vec{x}|}{2R}$ ($0 \leq \Phi \leq \pi$) die Korrelationsfunktionen ($\nu = 1, 2$):

$$\begin{aligned} M_{\nu 0}^{10}(\vec{x}) &= R^{2-\nu} \pi^{1-\nu} \rho e^{-2\rho V_K} - R^{2-\nu} \frac{\pi+\Phi}{2\pi^\nu} \rho e^{-\rho \bar{V}}, \\ M_{20}^{20}(\vec{x}) &= \frac{\rho^2 R^2}{4\pi^2} e^{-\rho \bar{V}} (4\pi\Phi + 4 + 4 \cos \Phi - 2(\pi - \Phi) \sin \Phi) - R^2 \rho^2 e^{-2\rho V_K} \\ M_{\nu\mu}^{11}(\vec{x}) &= R^{2-\nu-\mu} \left(R^2 \rho^2 \frac{(\pi+\Phi)^2}{4\pi^{\nu+\mu}} e^{-\rho \bar{V}} + \frac{\rho}{2\pi^{\nu+\mu} \sin \Phi} e^{-\rho \bar{V}} - \pi^{2-\nu-\mu} R^2 \rho^2 e^{-2\rho V_K} \right) \\ M_{2\mu}^{21}(\vec{x}) &= -R^{4-\mu} \rho^3 \frac{\pi+\Phi}{2\pi^{2+\mu}} e^{-\rho \bar{V}} (\pi\Phi + 1 + \cos \Phi - \frac{\pi-\Phi}{2} \sin \Phi) \\ &\quad - \frac{R^{2-\mu}}{2\pi^{2+\mu} \sin \Phi} \rho^2 e^{-\rho \bar{V}} (2\pi - \sin \Phi - (\pi - \Phi) \cos \Phi) + \pi^{1-\mu} R^{4-\mu} \rho^3 e^{-2\rho V_K} \\ M_{22}^{22}(\vec{x}) &= \left(\frac{R\rho}{\pi}\right)^4 e^{-\rho \bar{V}} (\pi\Phi + 1 + \cos \Phi - \frac{\pi-\Phi}{2} \sin \Phi)^2 + \rho^2 \left(\frac{\pi-\Phi}{2\pi^2}\right)^2 e^{-\rho \bar{V}} - (R\rho)^4 e^{-2\rho V_K} \\ &\quad + \rho^3 \frac{R^2}{2\pi^4 \sin \Phi} e^{-\rho \bar{V}} (2\pi - \sin \Phi - (\pi - \Phi) \cos \Phi)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \rho^2 R^2 \left(\frac{1}{\pi} - \frac{4}{\pi^3}\right) e^{-\rho V_K} \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_2). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Die Integrale der Korrelationsfunktionen (5.25) sind nicht analytisch lösbar. Die numerische Integration führt jedoch in beliebiger Genauigkeit auf die Schwankungen der Minkowski-Funktionale $m_{\nu\mu}$, die im nächsten Kapitel 5.2.3 sowohl für das kanonische als auch das großkanonische Ensemble in den Abbildungen 5.9, 5.10 gezeigt werden.

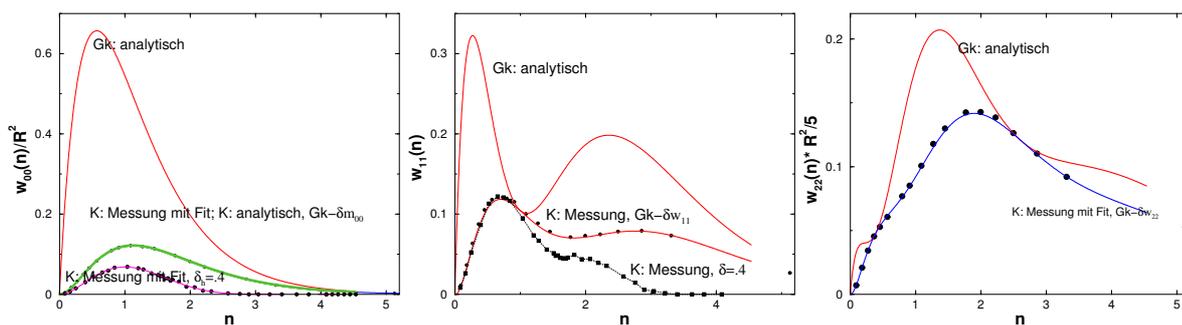


Abbildung 5.9: Schwankungen des kanonischen (K) und großkanonischen Ensembles (Gk) überlappender Scheiben im Vergleich: die Schwankungen voll überlappender Scheiben können jeweils analytisch bestimmt werden (Gk , $K = Gk - \delta w_{\nu\mu}$). Die Messdaten (\bullet) von *Poisson*-Verteilungen im kanonischen Ensemble stimmen vollkommen mit der analytischen Vorhersage überein (Kap. 5.2.4). Zusätzlich zeigen die gefüllten Quadrate die gemessenen Schwankungen eines *hardcore* Systems mit $R_h = \delta_h * R$ (s. Kap. 5.2.5). Die Schwankungen der Bedeckung w_0 und der Oberfläche $S = 2w_1$ des kanonischen Systems sind um ein vielfaches kleiner als beim Großkanonischen. Bei der Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$ ist der Effekt nicht so deutlich ausgeprägt. Der zusätzliche harte Kern verringert alle Schwankungen $w_{\nu\mu}$, außer derjenigen der Eulercharakteristik w_{22} (s. Abb. 5.12), noch weiter.

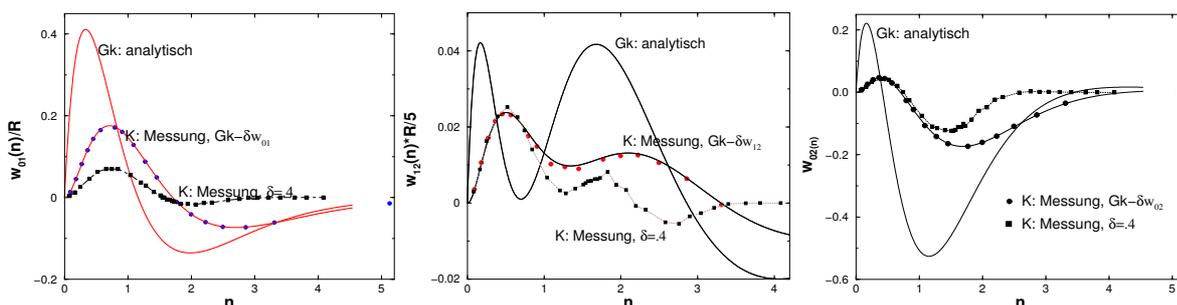


Abbildung 5.10: Gemischte Schwankungen überlappender Scheiben im kanonischen und großkanonischen Ensemble: Bezeichnungen und Symbole wie in Abb. 5.9. Wie bei den reinen Schwankungen $w_{\nu\nu}$ sind die kanonischen gegenüber den großkanonischen Schwankungen stark vermindert und die lokalen Extrema zu höheren Dichten n verschoben.

5.2.3 Kanonisches und großkanonisches Ensemble

Ganz allgemein gilt die folgende thermodynamische Relation zwischen der großkanonischen (GK) spezifischen Wärme $C_{V\mu}$ bei festem chemischen Potential μ und der kanonischen (K) spezifischen Wärme C_{VN} bei fester Teilchenzahl N :

$$C_{V\mu} := T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V\mu} = C_{VN} + \frac{T \left(\frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial T} \Big|_{VN} \right)^2}{\frac{\partial \mu(T, V, N)}{\partial N} \Big|_{VT}} \quad (5.26)$$

Für ein Ensemble $\mathcal{A} = \cup_i K_i$ beliebig geformter überlappender Körper K_i mit morphologischem Hamiltonian $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{v=0}^d h_v M_v(\mathcal{A})$ in d Dimensionen folgt dann mit (5.13) für die

Schwankungen:

$$m_{\mu\nu}^{Gk}(\rho, \beta) - m_{\mu\nu}^K(\rho, \beta) = \rho \frac{\partial m_{\mu}(\rho, \beta)}{\partial \rho} \frac{\partial m_{\nu}(\rho, \beta)}{\partial \rho} + \mathcal{O}(\beta^2). \quad (5.27)$$

Die Herleitung [Mec01] gelingt durch eine Entwicklung der Schwankungen in β unter Anwendung der kinematischen Hauptformel (2.17). Die Anwendung von (5.27) auf die Mittelwerte $m_{\nu}(\rho)$ (Gl. 2.21) von *Poisson*-Verteilungen ($\beta \rightarrow 0$) führt in $d = 2$ sofort auf

$$|\bar{R}^{\mu-1} \bar{R}^{\nu-1}| \delta w_{\mu\nu} := |\bar{R}^{\mu-1} \bar{R}^{\nu-1}| \left(w_{\mu\nu}^{Gk} - w_{\mu\nu}^K \right) = \pi n \exp^{-2n} t_{\mu} t_{\nu}, \quad (5.28)$$

$$t_0 = 1, \quad t_1 = 1 - n, \quad t_2 = 1 - 3n - n^2$$

in dimensionslosen Einheiten, wobei $n = \rho m_0$ wieder die normierte Dichte bezeichnet, und $\bar{R} := \frac{1}{\pi} \sqrt{m_0}$ durch das mittlere Volumen m_0 der einzelnen Körper definiert wird.

Mit den Gleichungen (5.22,5.23,5.25,5.28) sind sowohl die kanonischen als auch die großkanonischen Schwankungen $w_{\nu\mu}(n)$ für überlappende Scheiben analytisch bestimmt. Den Vergleich der Schwankungen zeigen die Abbildungen 5.9 und 5.10.

5.2.4 Poissonverteilungen überlappender Scheiben, Messergebnisse

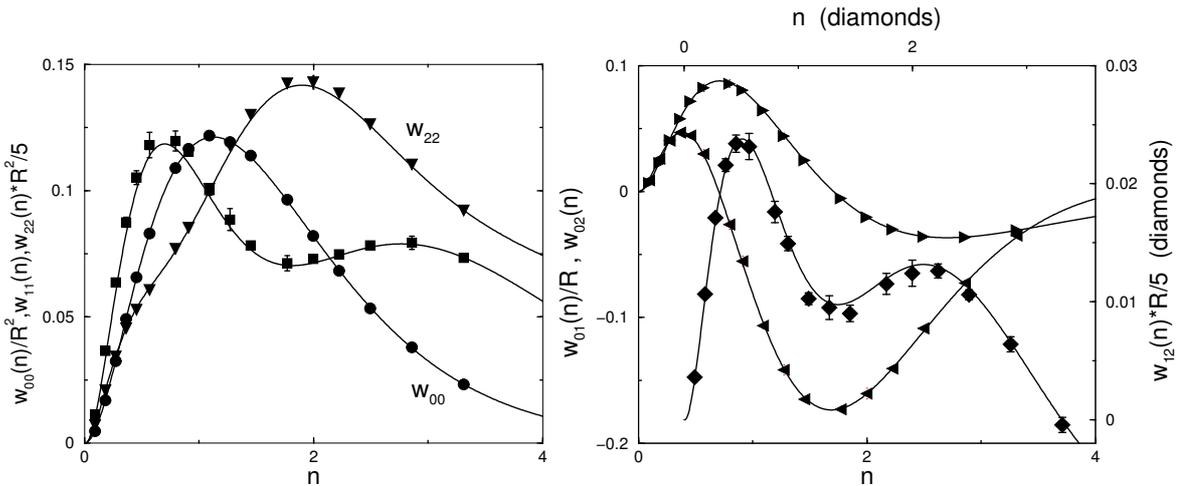


Abbildung 5.11: Schwankungen der Minkowski-Funktionale *poisson*verteilter überlappender Scheiben: die Datenpunkte sind die Messwerten eines endlichen Systems mit periodischen Randbedingungen im kanonischen Ensemble. Die durchgezogenen Linien representieren die analytischen Ergebnisse (Kap. 5.2.3,5.2.2). Die statistischen Fehler sind sehr klein, so dass Fehler des verwendeten Algorithmus (Kap. 3.4) erkennbar würden.

Die Messungen der Schwankungen erfolgten im kanonischen Ensemble mit periodischen Randbedingungen. Bei jeder Dichte n wurden etwa 20000 *Poisson*-Verteilungen erzeugt und die Schwankungen über die Minkowski-Maße (Gl. 5.7) der Konfigurationen bestimmt. Die Messdaten (Abb. 5.11) bestätigen glänzend die analytischen Vorhersagen (Kap. 5.2.3,5.2.2). Zudem stellen die Messungen erneut einen schwierigen Test der verwendeten Algorithmen und Programme dar.

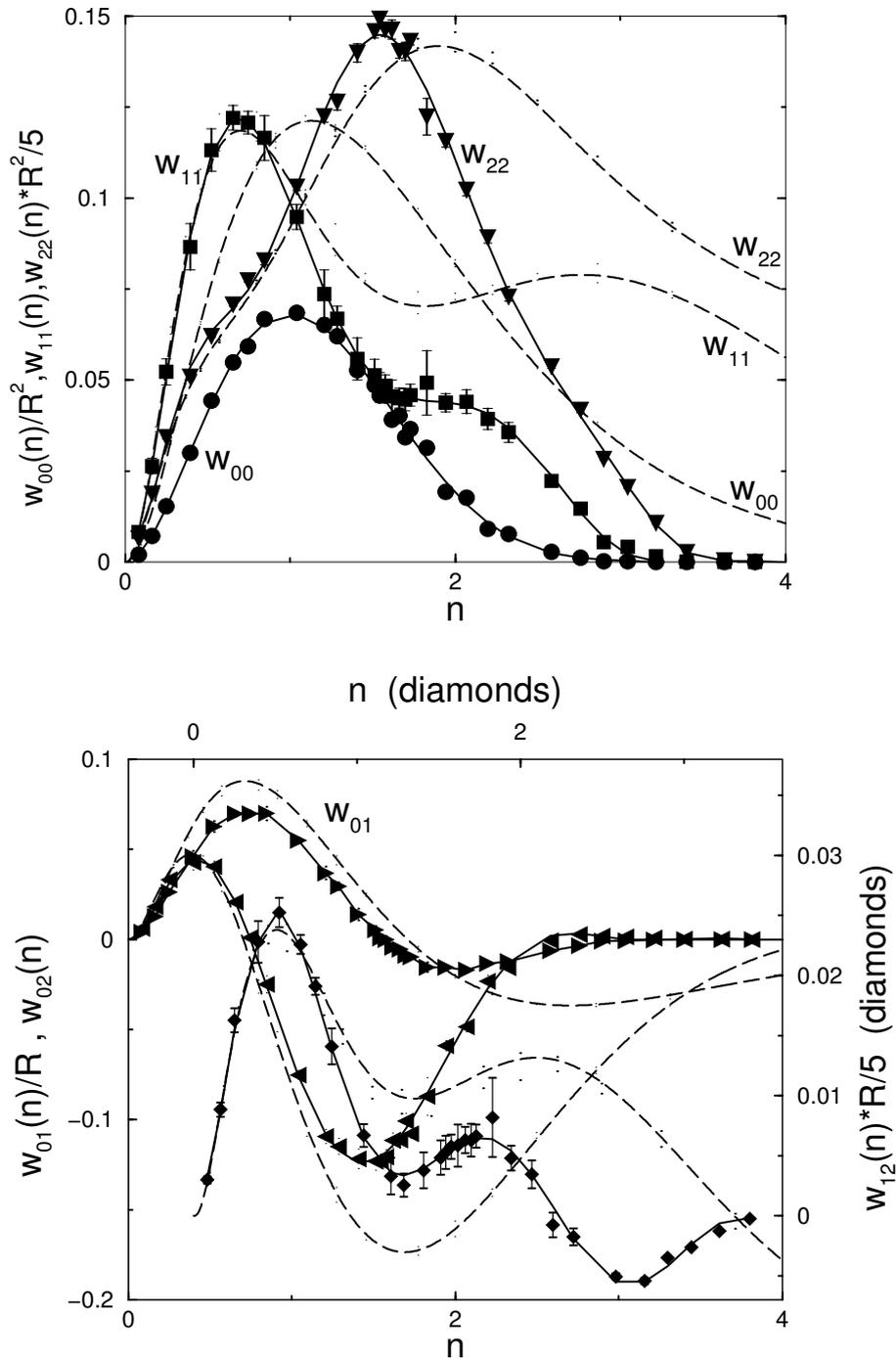
5.2.5 Überlappende Scheiben mit *hardcore*, Messergebnisse

Abbildung 5.12: Schwankungen für überlappende Scheiben mit hartem Kern: die Datenpunkte zeigen die Messwerte eines endlichen *hardcore* Systems ($R_h = 0.4 * R$) mit periodischen Randbedingungen. Zum Vergleich sind die analytischen Ergebnisse für voll überlappende Scheiben durch die gestrichelten Linien gegeben.

Im Gegensatz zu *poisson*verteilten vollüberlappenden Scheiben sind keine analytischen Ergebnisse für *hardcore* Systeme bekannt. Die Momente zweiter Ordnung charakterisieren wesentlich die thermodynamischer Eigenschaften der *hardcore* Systeme, wie z.B. den kolloidalen Suspensionen.

Die Messungen erfolgten ebenfalls im kanonischen Ensemble mit periodischen Randbedingungen. Bei jeder Dichte n wurden von etwa 10000 statistisch unabhängigen Konfigurationen die Minkowski-Funktionale bestimmt, wobei vor jeder Messung die harten Kerne ausreichend lange relaxiert werden mussten. Die Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse. Man stellt im Vergleich zu den Vollscheiben (gestrichelt) eine drastische Abnahme der Schwankungen bei größer werdender Bedeckung M_0 fest. Erstaunlicherweise ist das Maximum der Schwankungen der Eulercharakteristik $\frac{w_{22}}{\pi^2}$ beim *hardcore* System größer als bei den voll überlappenden Scheiben, d.h. man beobachtet bei dieser Dichte $n \approx 1.6$ im *hardcore* System eine sehr starke Fluktuation der Anzahl von Löchern.

Die Schwankungen des *hardcore* Systems werden im Kapitel 8.4.1 bei den Hochtemperaturnäherungen des kolloidalen Systems benötigt. Die Abbildung 5.13 zeigt die dazu durch fehlergewichtete Regressionen erstellten Polynomfits. Die harmlos anmutende Schwankung der Bedeckung $w_{00}(n)$ kann bis zu einer Dichte $n = 3.5$ sehr gut durch ein Polynom 10-ter Ordnung dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{w_{00}(n)}{R^2} &= .3285 n^2 - .3898 n^3 + .1129 n^4 + .04909 n^5 - .04351 n^6 \\ &+ .01287 n^7 - .001879 n^8 + .1302 * 10^{-3} n^9 - .30428 * 10^{-7} n^{10} . \end{aligned} \quad (5.29)$$

Bei der Schwankung der Eulercharakteristik $\frac{w_{22}}{\pi^2}$ ist sogar ein Polynom der 15-ten Ordnung notwendig:

$$\begin{aligned} w_{22}(n) \frac{R^2}{\pi^2} &= .53423 n^2 - 1.3897 n^3 + 1.3068 n^4 - .12960 n^5 - .51205 n^6 \\ &+ .21340 n^7 + .10727 n^8 - .11043 n^9 + .031380 n^{10} - .00035214 n^{11} \\ &- .00190713 n^{12} + .00048847 n^{13} - .000052896 n^{14} + 2.2212 * 10^{-6} n^{15} . \end{aligned} \quad (5.30)$$

Der Polynomfit ist bis zu einer Dichte von $n = 3.8$ gültig.

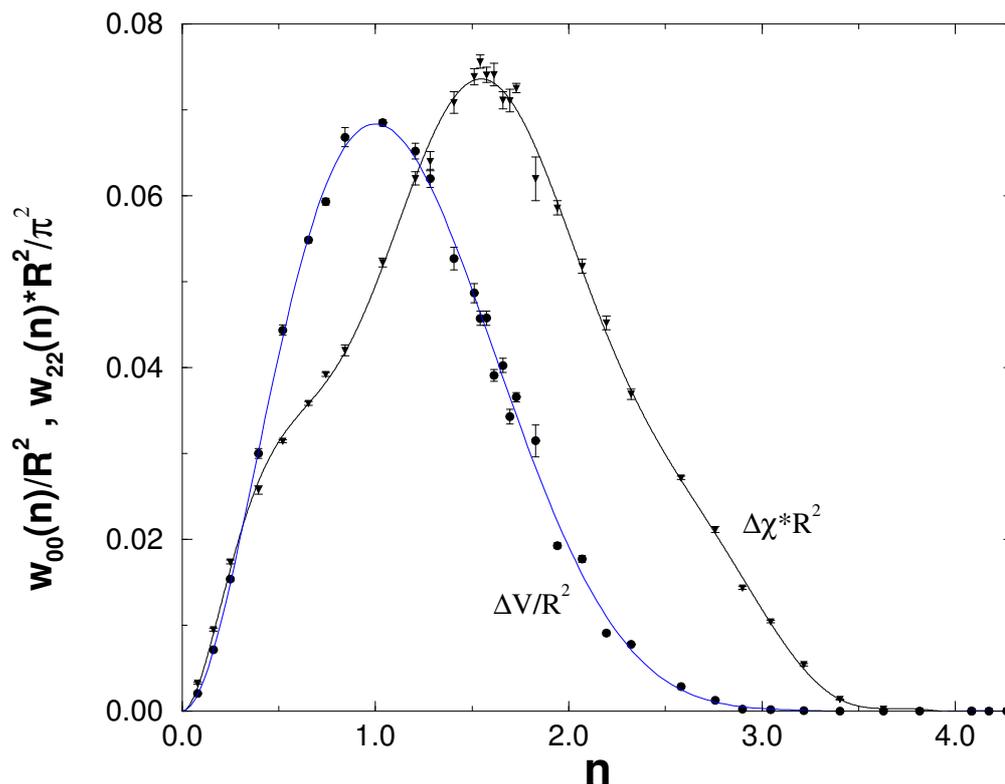


Abbildung 5.13: Polynomfits für Schwankungen der *hardcore* Scheiben: die Schwankungen für überlappende Scheiben mit hartem Kern können nicht analytisch berechnet werden. Für die Hochtemperaturnäherungen im Kapitel 8.4.1 müssen die Messdaten zu glatten Funktionen interpoliert werden. Es ergeben sich nicht triviale Polynome der 10-ten (w_{00}) und 15-ten (w_{22}) Ordnung.

Kapitel 6

Mittelwerte überlappender Ringscheiben

6.1 Einleitung

Eine wichtige Erweiterung des Booleschen Modells ist mit Konfigurationen überlappender Scheiben mit Loch, die hier einfach als Ringscheiben bezeichnet werden, gegeben. Die zusätzlich benötigten Algorithmen zur exakten Messung der Minkowski-Funktionale wurden im Kapitel 3.6 ausgeführt.

Das Boolesche Modell betrachtet Konfigurationen $\mathcal{A} \in \mathcal{R}$ aus dem Konvexring \mathcal{R} , d.h. **endliche** Vereinigungsmengen konvexer Körper $K_i \in \mathcal{K}$ (s. Kap. 2.1). Eine Ringscheibe D_i ist dagegen nicht konvex ($D_i \notin \mathcal{K}$) und kann auch nicht durch eine endliche Zahl vereinigter konvexer Körper gebildet werden ($D_i \notin \mathcal{R}$). Bei der analytischen Bestimmung der Mittelwerte der Minkowski-Maße überlappender Körper (s. Kap. 2.2.2) wurden ebenfalls Körper $K_i \in \mathcal{R}$ aus dem Konvexring vorausgesetzt, um die *kinematische Hauptformel* als direkte Folgerung des zentralen *Satz von Hadwiger* (Kap. 2.2.2) zur Lösung verwenden zu können. Wie in den beiden folgenden Kapiteln 6.2 und 6.3 dargestellt, stimmen die mit dem neuen Algorithmus (Kap. 3.6) bestimmten Mittelwerte wieder hervorragend mit den Werten der analytischen Formel (2.21) für Konfigurationen $\mathcal{A} \in \mathcal{R}$ aus dem Konvexring überein. Dies war zu vermuten, da eine Ringscheibe zwar nicht eine endliche Vereinigung konvexer Körper dargestellt, aber durch eine solche sehr gut genähert werden kann (Abb. 6.1). Die Messungen geben jedoch Anlass zu einer allgemeineren mathematischen Formulierung, die zusätzlich bestimmte Klassen nicht konvexer Körper berücksichtigt.

Ein wichtiger Grund den Algorithmus zur Bestimmung der Minkowski-Maße auf überlappende Ringscheiben zu erweitern, ist die Möglichkeit mit diesen höhere Korrelationen von Punktverteilungen \mathbf{x}_i auch bei geringer Statistik zu messen. Betrachten wir ein Ensemble \mathcal{B} monodisperser Scheiben B_R mit Radius R und den Koordinaten \mathbf{x}_i . Die Minkowski-Maße der Konfiguration \mathcal{B} lassen sich im Prinzip über die Additivitätsrelation mit der Gleichung (3.1)

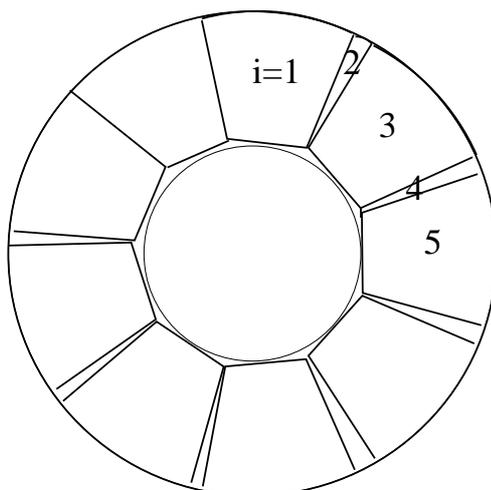


Abbildung 6.1: Näherung einer Ringscheibe D durch die Vereinigung konvexer Körper K_i : die Minkowski-Maße $M_0(\cup_i K_i), M_1(\cup_i K_i) \rightarrow M_0(D), M_1(D)$ konvergieren für $\cup_i K_i \rightarrow D$. Die Eulercharakteristik $\chi = \pi M_2$ ist konstant mit $M_2(\cup_i K_i) = M_2(D) = 0$.

bestimmen (Kap. 3.2). Für die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale folgt sofort

$$\langle \frac{1}{|\Omega|} W_\nu[\mathcal{B}] \rangle = \rho W_\nu(B_R) \quad (6.1)$$

$$-\frac{\rho^2}{2} \int_{\Omega} dr 4\pi r^2 W_\nu[B_R(0) \cap B_R(\vec{r})] g(r) \\ + \frac{\rho^3}{6} \int_{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} d\vec{r}' W_\nu[B_R(0) \cap B_R(\vec{r}) \cap B_R(\vec{r}')] g^{(3)}(\vec{0}, \vec{r}, \vec{r}') + \dots$$

mit den n -Punkt Korrelationsfunktionen $g^{(n)}$ (Def. s. Gl. 9.6,9.7). Mit den Minkowski-Funktionalen überlappender Körper sind also implizit alle Korrelationen ihrer Koordinaten erfasst. Bei den Mittelwerten von *Poisson*-Verteilungen sind die Korrelationsfunktionen $g^{(n)}$ einfach gleich 1. Der Vergleich der Minkowski-Maße realer Verteilungen, wie z.B. bei den Galaxien im Universum [Krü00] oder bei den schwimmenden Kolloiden des Kapitels 7, mit denen von *Poisson*-Verteilungen ist somit besonders aufschlussreich.

Um auch langreichweitige Korrelationen zu berücksichtigen, bieten sich vordergründig sogenannte Punktprozesse an (vgl. Kap. 5.1.2). Bei diesen werden die Minkowski-Maße überlappender Körper mit festen Koordinaten der zu untersuchenden Punktverteilung \mathbf{x}_i bei größer werdender Ausdehnung der Körper bestimmt. Jedoch führt dies bei vollen Körpern, wie z.B. Scheiben, meist schnell zu einer vollständigen Überdeckung des Raumes (s. z.B. Abb. 5.4) mit konstanten Minkowski-Maßen $\frac{M_0}{|\Omega|} = 1, M_1 = M_2 = 0$, so dass die langreichweitigen Korrelationen *de facto* nicht gemessen werden können. Ein Punktprozess mit skalierenden Ringscheiben ist dagegen durchaus geeignet diese auch bei sehr geringer Statistik, wie z.B. bei einem einzigen Ensemble von etwa 1000 korrelierten Kolloiden (vgl. Kap. 7), zu messen.

Bei den Ringscheiben findet man im Gegensatz zu vollen Körpern, abhängig von der Ringbreite, auch bei großen Radien keine vollständige Überdeckung durch die Vereinigungsmenge. Trotzdem testet bei einem Punktprozess mit Ringscheiben jede Scheibe den ganzen Raum der Simulationsbox Ω ab. Um noch weiter die Bedeckung $M_0(\cup_i \mathcal{D}_i)$ des Raumes bei größer werdendem Radius zu minimieren, kann man statt skalierenden Ringscheiben auch solche mit konstanter Ringbreite verwenden. Langreichweitige und höhere Korrelationen werden somit auch bei einer kleineren Anzahl von Punkten messbar.

Im folgenden werden die Minkowski-Funktionale von Punktprozessen mit Scheibenringen von *Poisson*-Verteilungen bestimmt (Kap. 6.2), um diese mit denen korrelierter Systeme vergleichen zu können. Sie dienen zugleich als guter Test für die erweiterten Algorithmen und Programme und bestätigen zugleich die Vermutung, dass die analytischen Mittelwerte für *poisson*verteilte Körner des Konvexringes $K_i \in \mathcal{R}$ (Gl. 2.21) auch für bestimmte Klassen von Körpern mit negativen Krümmungen des Randes, wie bei dem Innenring der Scheibe mit Loch (s. Abb. 6.1), richtig sein müssen.

6.2 Monodisperse Scheibenringe

Wir betrachten ein Ensemble überlappender monodisperser Ringscheiben mit innerem Radius $R_h = \frac{1}{2}R_a$ und äusserem Radius R_a (s. Abb. 6.4). Für die Minkowski-Maße m_ν einer einzelnen Ringscheibe ergibt sich leicht

$$m_0 = \pi(R_a^2 - R_h^2) = \frac{3}{4}\pi R_a^2, \quad m_1 = R_a + R_h = \frac{3}{2}R_a, \quad m_2 = 0. \quad (6.2)$$

Wir definieren einen mittleren Radius \bar{R} mit $m_0 = \pi\bar{R}^2$ und erhalten mit (6.2):

$$\bar{R} = \frac{1}{\pi}\sqrt{m_0} = \frac{\sqrt{3}}{2}R_a. \quad (6.3)$$

Setzen wir \bar{R} und die Minkowski-Maße eines Körpers (Gl. 6.2) in die ursprünglich nur für Körper des Konvexringes \mathcal{R} gültigen *Masterformeln* (2.21) ein, ergibt sich durch einfache Umformungen:

$$w_0(n) = 1 - e^{-n}, \quad w_1(n) = \frac{1}{\bar{R}}\sqrt{3}ne^{-n}, \quad w_2(n) = \frac{1}{\bar{R}^2}(-3n^2)e^{-n}, \quad (6.4)$$

wobei $n = \rho m_0$ wieder die normierte Dichte bezeichnet.

Die Umformung ermöglicht wieder das Auftragen der Minkowski-Funktionale in dimensionslosen Einheiten und somit auch den direkten Vergleich mit Systemen anderer geometrischer Körper. Die analytische Vorhersage der Minkowski-Maße (6.4) für unendliche Systeme wurden wieder mit Messungen von endlichen Systemen mit periodischen Randbedingungen verglichen. Die Datenpunkte eines einzigen *Poisson*punktprozesses von nur 1000 skalierenden Ringscheiben zeigt die Abbildung 6.2. Sie stimmen wie auch bei allen anderen Messungen von Ringscheiben hervorragend mit der analytischen Vorhersage (durchgezogen) überein. Die *Masterformeln* (6.4) gelten somit auch für überlappende Körper $D_i \notin \mathcal{R}$, die nicht durch

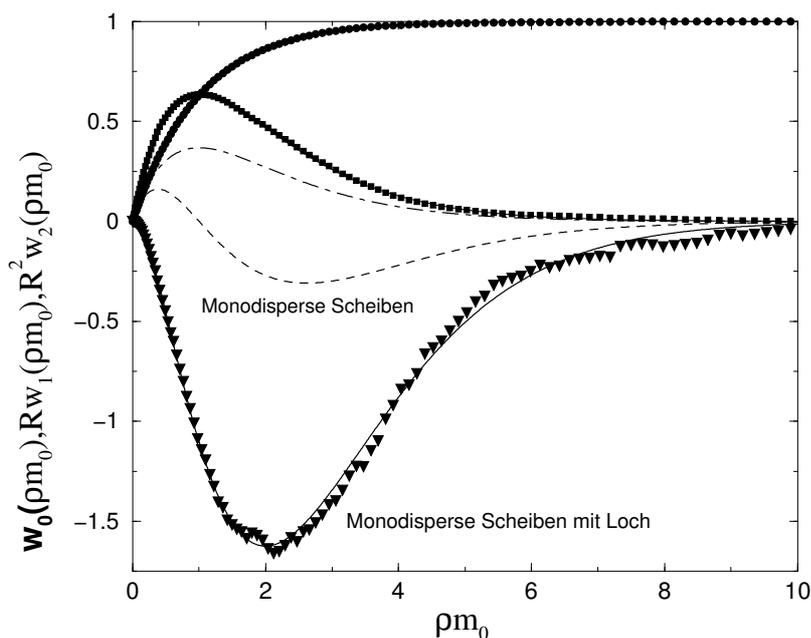


Abbildung 6.2: Minkowski-Maße *poissonverteilter* monodisperser Ringscheiben: die Datenpunkte representieren die Messergebnisse eines Punktprozesses von nur 1000 skalierenden Ringscheiben mit innerem Radius $R_h = \frac{1}{2}R_a$. Die analytische Vorhersage wird hervorragend bestätigt (durchgezogen). Zum Vergleich innenliegend die Maße monodisperser Scheiben bei jeweils gleicher Bedeckung $w_0(\rho m_0)$ (o.): w_1 *dotdashed*, w_2 *dashed*.

die endliche Vereinigung konvexer Körner $K_j \in \mathcal{K}$ gebildet werden können. Zugleich sind die Messungen ein guter Test für die erweiterten Algorithmen und Programme (Kap. 3.6). Die Messungen unterstreichen erneut die Robustheit der Minkowski-Maße durch die erstaunlich gute Selbstmittelung bei Systemen sehr geringer Statistik.

In der Abbildung 6.4 sind zum Vergleich zusätzlich die Minkowski-Maße w_1 und w_2 monodisperser Scheiben bei jeweils gleicher Bedeckung $w_0(\rho m_0)$ in dimensionslosen Einheiten aufgetragen. Die nicht verdeckte Randlänge $\frac{S}{|\Omega|} = 2w_1(n)$ ist bei den Ringscheiben einfach um einen Faktor $\sqrt{3} \approx 1.732$ größer. Die Systeme unterscheiden sich nicht qualitativ in $\frac{S}{|\Omega|}(n)$, da das Überlappen der Körper den jeweils gleichen relativen Anteil an Randlänge vernichtet. Beim Vergleich der Eulercharakteristik $\frac{\chi}{|\Omega|}(n) = \frac{1}{\pi}w_2(n)$ ist der Unterschied extrem durch eine Proliferation von Löchern bei den Scheibenringen mittlerer Dichte. (s.a. Abb. 6.4). Obwohl bei vereinzelt Körpern sich die Eulercharakteristik durch das Loch nur um 1 ändert, und so das Maximum von $\bar{R}^2 w_2(\cup_i D_i^n)$ verschwindet, zeigt das Ringscheibensystem im Minimum eine mehr als 6-fach höhere Anzahl von Löchern gegenüber dem Minimum des Scheibensystems. Es ist leicht zu einer geringeren Dichte verschoben.

6.3 Polydisperse Scheibenringe

Wir betrachten ein Ensemble überlappender polydisperser Ringscheiben mit innerem Radius $R_h = \frac{1}{2}R_a$ und äusserem Radius R_a (s. Abb. 6.5). Die äusseren Radien R_a sind dabei wie bei den polydispersen Scheiben (Kap. 5.1.2) zwischen 0 und R_{max} gleichverteilt. Für die Mittelwerte $m_\alpha = \langle M_\alpha(D_i) \rangle$ der polydispersen Ringscheiben D_i findet man nun:

$$m_0 = \frac{1}{4}\pi R_{max}^2, \quad m_1 = \frac{3}{4}R_{max}, \quad m_2 = 0. \quad (6.5)$$

Analog den polydispersen Scheiben definieren wir einen mittleren Radius \bar{R} für polydisperse Scheibenringe durch $m_0 =: \pi\bar{R}^2$ und erhalten mit (6.5):

$$\bar{R} = \frac{1}{\pi}\sqrt{m_0} = \frac{R_{max}}{2\pi}. \quad (6.6)$$

Wir setzen erneut \bar{R} und die Mittelwerte eines Körpers (6.5) in (2.21) ein und erhalten die analytische Lösung:

$$w_0(n) = 1 - e^{-n}, \quad w_1(n) = \frac{1}{R} \frac{3}{2} n e^{-n}, \quad w_2(n) = \frac{1}{R^2} \left(-\frac{9}{4}n^2\right) e^{-n}. \quad (6.7)$$

Schließlich berechnen wir noch die Mittelwerte $w_\nu(n)$ einer komplexen Mischung zweifach polydisperser Ringscheiben (s. Abb. 6.6). Und zwar sind die äusseren Radien R_a^i der Ringscheibe D_i wieder zwischen 0 und R_{max} gleichverteilt und die inneren Radien R_h^i jeweils zwischen 0 und R_a^i . Dazu werden zwei Gleichverteilungen $0 \leq g_1^i \leq 1, 0 \leq g_2 \leq 1^i$ unabhängig voneinander durch Zufallsgeneratoren gewonnen. Die Radien sind dann mit

$$R_a^i = g_1^i R_{max}, \quad R_h^i = g_2^i R_a^i \quad (6.8)$$

festgelegt.

Durch die Unabhängigkeit der Verteilungen g_1 und g_2 folgt durch zweifaches ineinandergeschachteltes Mitteln:

$$m_0 = \frac{2}{9}\pi R_{max}^2, \quad m_1 = \frac{3}{4}R_{max}, \quad m_2 = 0. \quad (6.9)$$

Analog den einfach polydispersen Scheiben definieren wir wieder einen mittleren Radius \bar{R} durch $m_0 =: \pi\bar{R}^2$ und erhalten mit (6.9):

$$\bar{R} = \frac{1}{\pi}\sqrt{m_0} = \frac{\sqrt{2}}{3}R_{max}. \quad (6.10)$$

Mit (6.9,6.10) in (2.21) folgen wieder die mittleren Minkowski-Maße w_ν :

$$w_0(n) = 1 - e^{-n}, \quad w_1(n) = \frac{1}{R} \frac{9}{4\sqrt{2}} n e^{-n} \approx \frac{1}{R} 1.59 n e^{-n}, \quad w_2(n) = \frac{1}{R^2} \left(-\frac{81}{32}n^2\right) e^{-n}. \quad (6.11)$$

Die analytischen Vorhersagen der Minkowski-Maße (6.7,6.11) wurden wie bei den monodispersen Ringscheiben (6.4) mit Messungen von endlichen Systemen mit periodischen Randbedingungen verglichen. Die Abbildung 6.3 zeigt die Ergebnisse in einem abschließenden Vergleich.

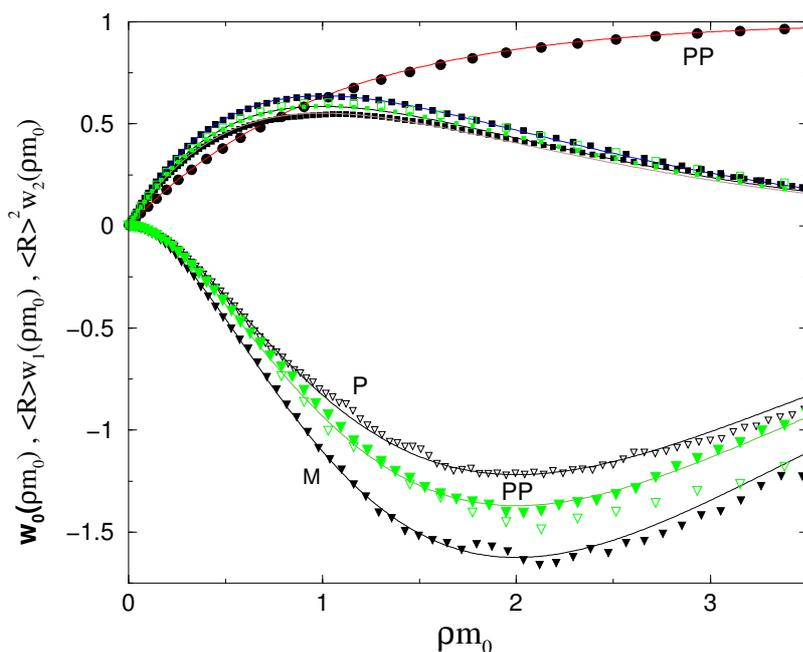


Abbildung 6.3: Vergleich von *Poisson*-Verteilungen monodisperser und polydisperser Scheiberringe: die Messdaten sind durch jeweils einen einzigen Punktprozess mit 1000 Scheiberringen mit periodischen Randbedingungen gewonnen worden. Das monodisperse System ist mit M, das Polydisperse mit P gekennzeichnet, bei beiden Systemen mit inneren Radien $R_h^i = \frac{1}{2}R_a^i$. Das System mit zusätzlich polydispersen inneren Radien (PP) liegt bei w_1 (Quadrate) und w_2 (Dreiecke) in der Mitte (grün). Die analytischen Vorhersagen für unendliche Systeme zeigen die durchgezogenen Linien. Zusätzlich zeigen die vollen und grünen Messpunkte das zweifach polydisperse System eines Punktprozesses mit 4000 Ringscheiben.

Die abgebildeten Messdaten wurden bei den einfach polydispersen Ringscheiben nur durch einen einzigen Punktprozess von 1000 skalierenden Ringscheiben bei festen Radienverhältnissen $R_h^i < R_a^i < R_{max}$ (s.o.) gewonnen. Bei den zweifach polydispersen Ringscheiben wurden zusätzlich zu einem solchen Punktprozess mit 1000 Ringscheiben (*snapshot* Abb. 6.6) die Messwerte eines Punktprozesses mit 4000 Ringscheiben aufgetragen. Die Messungen bestätigen erneut die analytischen Vorhersagen und stimmen alle bis zu einer Dichte $n = 2$ bestens überein. Die Messdaten des zweifach polydispersen Systems zeigen bei 1000 Ringscheiben für $n > 2$ stärkere Abweichungen in der Eulercharakteristik $\chi(n) = \frac{1}{\pi}w_2(n)$. Beim dem System mit 4000 Ringscheiben stimmen diese jedoch wieder genauestens mit der analytischen Vorhersage (6.11) überein. Die zusätzlichen Freiheitsgrade des zweifach polydispersen Systems erhöhen anscheinend die Wahrscheinlichkeit von Abweichungen gegenüber dem unendlichen System. Es handelt es sich hier um eine rein zufällige Auswahl von *Poisson*-Punktprozessen; die dargestellten Messungen unterstreichen so noch einmal die Robustheit der Minkowski-Maße durch die erstaunlich gute Selbstmittelung bei Systemen sehr geringer Statistik.

Der Unterschied zwischen den mono-, den einfach und den zweifach polydispersen Ring-

scheiben ist nur quantitativer Natur; $w_1(n)$ und $w_2(n)$ sind jeweils nur um einen konstanten Faktor F_{w_1} verschieden (vgl. (6.4),(6.7),(6.11)). Wie bei den Vollscheiben ist der nicht verdeckte Rand $\frac{S(n)}{|\Omega|} = 2w_1(n)$ der monodispersen Körper größer als derjenige des einfach polydispersen Systems. Das zweifach polydisperse System liegt dazwischen. Die Faktoren unterscheiden sich jedoch nur sehr geringfügig mit $F_{w_1} = 1.732, 1.59, 1.5$.

Bei der Eulercharakteristik $\frac{\chi(n)}{|\Omega|} = \frac{1}{\pi}w_2(n)$ sind die quantitativen Unterschiede wesentlich größer mit $F_{w_2} = -3, -2, 53, -2.25$. Wie bei den Vollscheiben zeigt das monodisperse Ringscheibensystem gegenüber dem polydispersen eine größere Randlänge S und eine viel größere Anzahl von Löchern $\#_h \sim -\chi$ (vgl. Abb. 6.4 mit 6.5). Das zweifach polydisperse System (Abb. 6.6) liegt wie bei der Randlänge dazwischen.

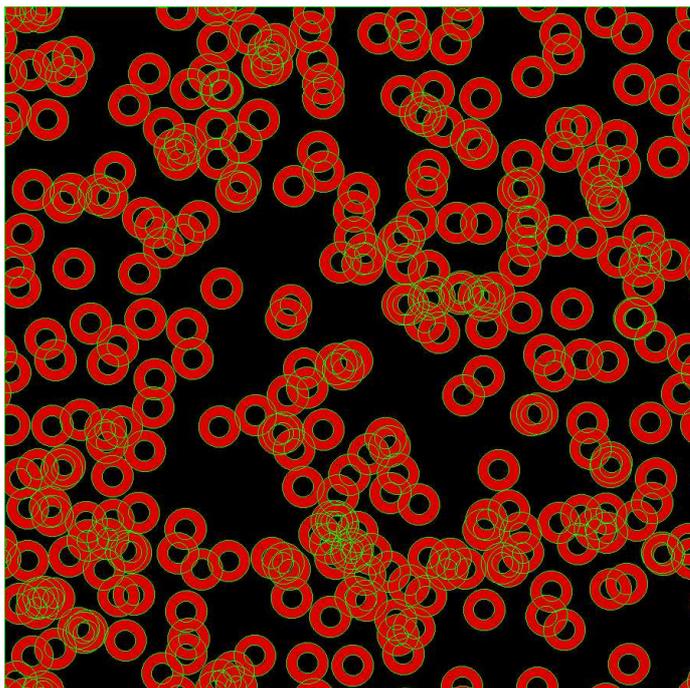


Abbildung 6.4: 300 *poisson*verteilte monodisperse Ringscheiben mit Lochradius $R_h = \frac{1}{2}R_a$ bei periodischen Randbedingungen: der Raum ist etwa zur Hälfte bedeckt mit $w_0(\rho m_0 = .630) = .467$. Im Vergleich zu Vollscheiben ist der nicht verdeckte Rand einfach um einen Faktor $\sqrt{3} \approx 1.73$ größer, der der vergrößerten Randlänge bei einzelnen Körpern gleichen Volumens m_0 entspricht. In den stärker clusternden Bereichen erkennt man bereits eine Proliferation von Löchern zusätzlich zu denjenigen jeder einzelnen Ringscheibe ($\chi = -293$, vgl. Abb. 6.2).

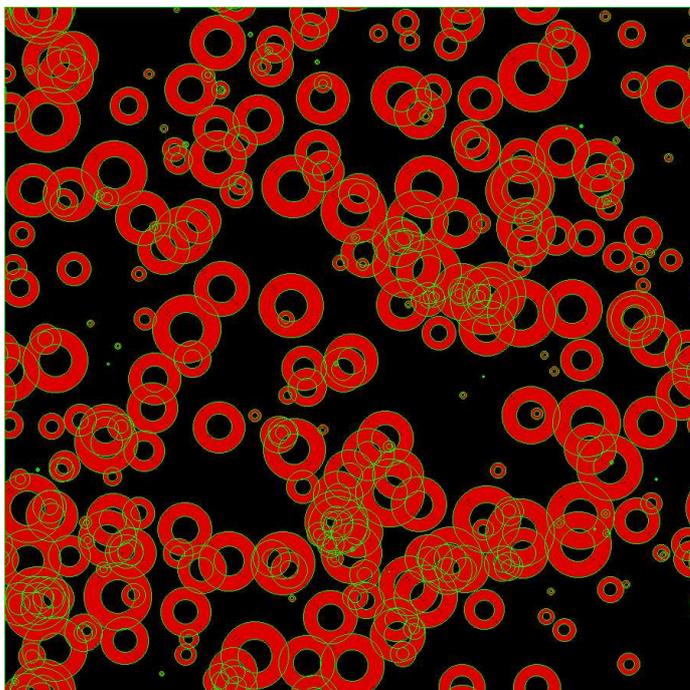


Abbildung 6.5: Zum Vergleich 300 *poisson*verteilte polydisperse Scheiben mit Löchern bei ebenfalls etwa halber Bedeckung $w_0(\rho m_0 = .625) = .465$ und innerem Radius $R_h = \frac{1}{2}R_a$. Die Strukturen sind augenscheinlich sehr verschieden, obwohl die Koordinaten der Ringscheiben vom monodispersen System (Abb. 6.4) übernommen wurden. Es bilden sich wesentlich weniger Löcher aus ($\chi = -238$).

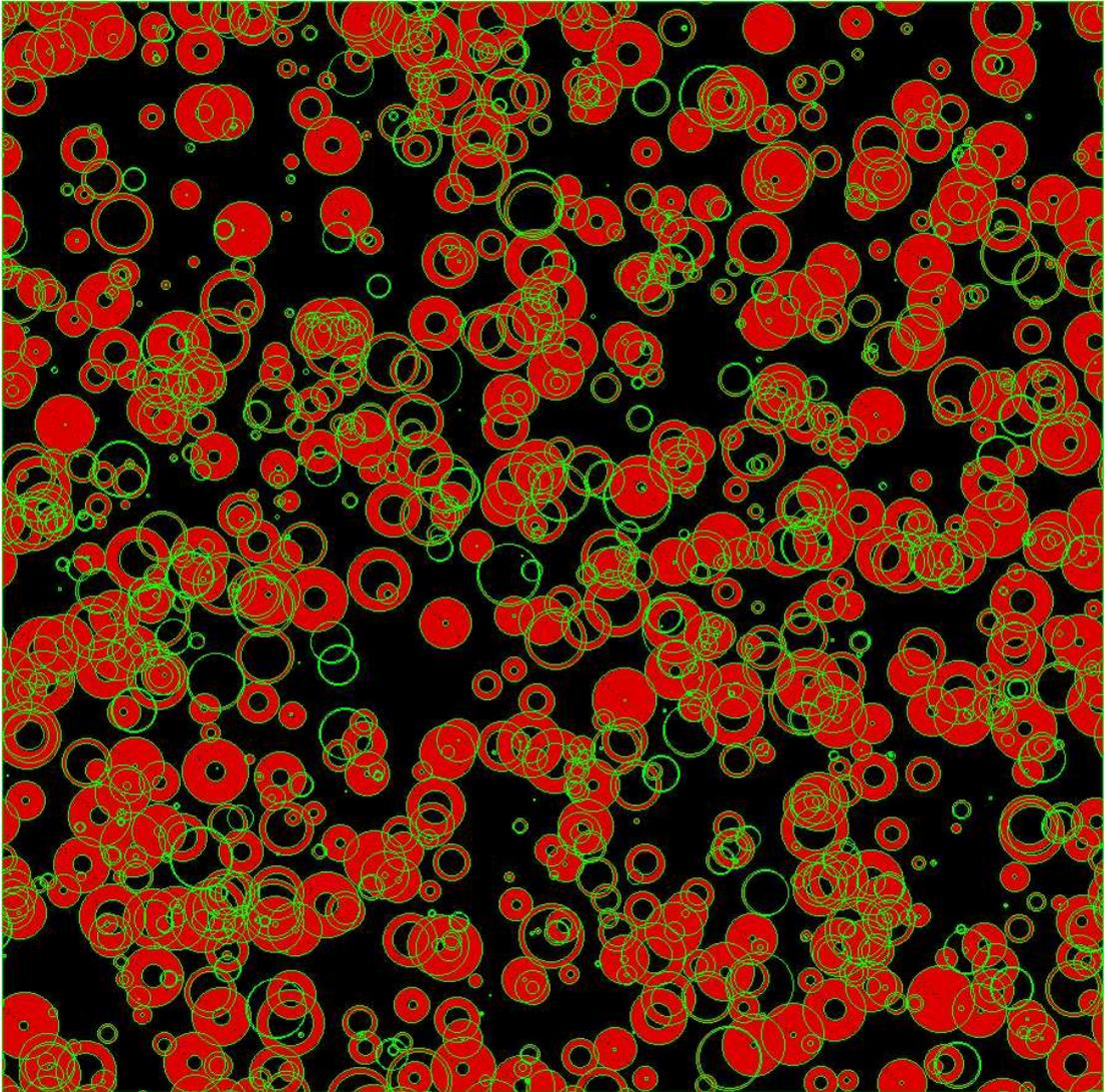


Abbildung 6.6: 1000 *poisson*-verteilte polydisperse Scheiben mit polydispersen Löchern bei periodischen Randbedingungen: *snapshot* aus den Messungen der *Poisson*-Punktprozesse (Abb. 6.3). Der Raum ist etwa zur Hälfte bedeckt mit $w_0(\rho m_0 = .640) = .473$. Der nicht verdeckte Rand beträgt $S = 73.393$ und die Eulercharakteristik ist $\chi = -854$.

Kapitel 7

Punktprozesse korrelierter Kolloide

Wie im vorherigen Kapitel 6.1 ausführlicher dargestellt wurde, eignen sich morphologische Punktprozesse mit skalierenden überlappenden Ringscheiben zur Charakterisierung zweidimensionaler Verteilungen mit höheren und langreichweitigen Korrelationen. Das Kapitel beschreibt erste Anwendungen auf Datensätze eines Experimentes zweidimensionaler wechselwirkender Kolloide [ZLM99] beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase mit einer dazwischenliegenden hexatischen Phase. Das Experiment bestätigte die Vorhersage der sogenannten Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young (KTHNY) Theorie [KT73, You79, NH79] eines zweistufigen kontinuierlichen fest-flüssig Phasenüberganges. In dieser Anwendung wurde untersucht, ob eine Unterscheidung und Charakterisierung der drei Phasen mit Hilfe von morphologischen Funktionen möglich ist.

7.1 Datensätze

Im Experiment [ZLM99] aggregierten auf einer Wasseroberfläche schwimmende sphärische Kolloide mit Durchmesser $d_c = 4.7\mu\text{m}$ allein durch die Oberflächenspannung. Die mit Fe_2O_3 dotierten Partikel sind superparamagnetisch. Ein senkrecht zur planaren Oberfläche gerichtetes Magnetfeld \vec{B} induziert magnetische Dipolmomente und damit eine Repulsion der Partikel untereinander. Bei starkem Magnetfeld wurde das kolloidale System jeweils bis zu einer Woche relaxiert, so dass sich bis auf wenige isolierte Dislokationen eine eindeutig kristalline hexagonale Struktur ausbildete (Abb. 7.1 o.l.). Der Abstand benachbarter Kolloide betrug dann etwa $20\mu\text{m}$. Das Beobachtungsfenster der Größe $520 \times 440\mu\text{m}$ umfasste nur etwa 1000 der insgesamt 10^5 schwimmenden Kolloide, um einen Bereich ohne Defekte auswählen zu können. Durch schrittweise Anhebung der Temperatur (Abb. 7.1 o.r., u.l., u.r.) und jeweils ausreichenden Relaxationszeiten wurde das System über die hexatische Phase (u.l.) in die isotropische flüssige Phase (u.r.) überführt. Bei den verschiedenen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht wurden die Koordinaten der Kolloide mit Hilfe eines digitalen Video-Mikroskops bestimmt.

Für vier verschiedene Temperaturen - zwei in der Kristallinen und jeweils eine in der hexatischen und der isotrop flüssigen Phase - wurden uns jeweils sieben statistisch voneinander

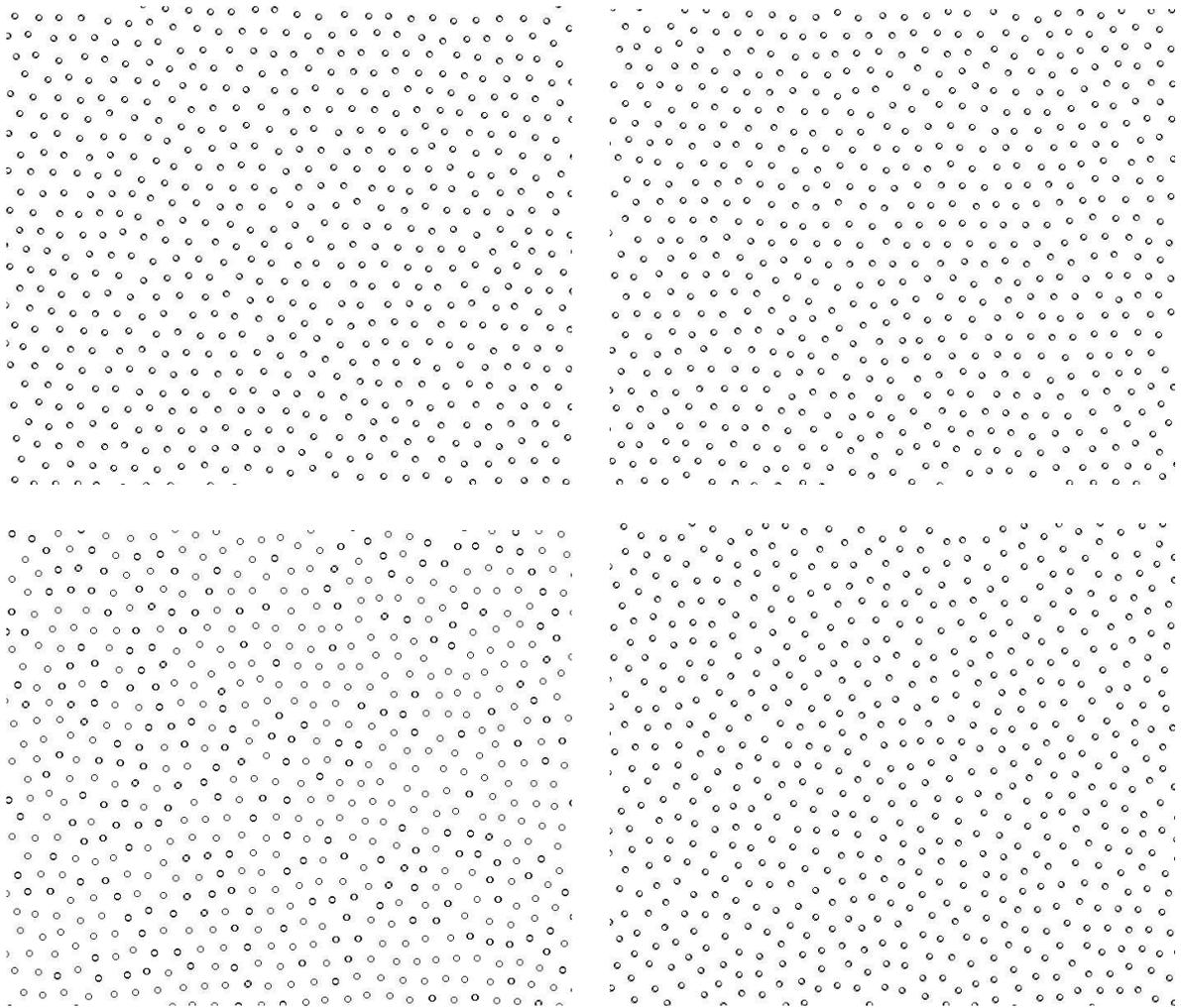


Abbildung 7.1: Videomikroskopisch bestimmte Koordinaten eines zweidimensionalen kolloidalen Modellsystems [ZLM99]: die durch Dipolwechselwirkungen hervorgerufene Repulsion induziert eine kristalline Struktur (o.). Bei steigender Temperatur (o.r, u.l, u.r) schmilzt das hexagonale Gitter in eine isotrop flüssige Phase (u.r.). Bei mittlerer Temperatur bildet sich eine neue hexatisch genannte Zwischenphase (u.l.). Alle *snapshots* zeigen das System im jeweiligen thermodynamischen Gleichgewicht.

unabhängige Koordinatensätze zur Verfügung gestellt.

7.2 Verfahren

Mit dem im Kapitel 3.6 beschriebenen Algorithmus werden die Minkowski-Maße überlappender monodisperser Ringscheiben bei größer werdendem äusseren Radius R_a bestimmt. Die festgehaltenen Mittelpunktskoordinaten der Ringscheiben sind die experimentell bestimmten Koordinaten der Kolloide im thermodynamischen Gleichgewicht (s. Kap. 7.1). Das Verhältnis $\delta = \frac{R_i}{R_a}$ zwischen innerem R_i und äusserem Radius R_a ist konstant. Dabei wurden die monodispersen Ringscheiben mit $\delta = .95$ sehr dünn gewählt; das Volumen einer Ringscheibe

beträgt dann nur etwa 10% des Volumens einer vollen Scheiben. Auch bei großen Radien R_a wird so sichergestellt, dass der Raum nicht vollständig überdeckt ist. Die morphologischen Funktionen konnten so bis zu einem Durchmesser $2R_a > \frac{1}{3}\sqrt{|\Omega|}$, bzw. bis zu einem normierten Durchmesser $\frac{2R_a}{\langle d \rangle} > 12$, ausgewertet werden. $\langle d \rangle$ bezeichnet dabei den mittleren Nächste-Nachbar-Abstand der jeweils etwa 1000 Koordinaten der Kolloide und Ω das nahezu quadratische Beobachtungsfensters (vgl. Kap. 7.1).

7.3 Auswertung der morphologischen Funktionen

Die Abbildung 7.2 zeigt die morphologischen Funktionen des kristallinen Systems bei tieferer Temperatur (*snapshot* Abb. 7.1 l.o.) in dimensionslosen Einheiten. Wir definieren dazu analog der Gleichung (6.3, Kap. 6.2) einen Radius \bar{R} mit $m_0 =: \pi \bar{R}^2$ und erhalten

$$\bar{R} = \frac{1}{\pi} \sqrt{m_0} = R_a \sqrt{1 - \delta^2} . \quad (7.1)$$

In dieser und auch den folgenden Graphiken des Kapitels sind sämtliche Messwerte der Minkowski-Maße der sieben experimentellen, voneinander unabhängigen Stichproben aufgetragen. Die Fehler sind somit noch kleiner als die nur schwer zu erkennende Dicke der Linien, d.h. es ergeben sich für jede der sieben Stichproben die gleichen morphologischen Funktionen $\bar{R}^\nu w_\nu(\rho m_0, \delta)$ mit genau übereinanderliegenden Schultern, Maxima und Minima. Dies zeigt einerseits, dass es sich um representative Stichproben im thermodynamischen Gleichgewicht handelt, und andererseits demonstriert es abermals die enorme Robustheit der Minkowski-Funktionale bei geringer Statistik. Der gesamte Verlauf der Funktionen $\bar{R}^\nu w_\nu(\rho m_0 =: n, \delta = .95)$, auch mit der leicht wellenförmigen Ausprägung bei größeren Radien $R_a = \sqrt{\frac{n}{\pi\rho(1-\delta^2)}}$, ist daher als Signatur der entsprechenden relaxierten Phase aufzufassen, die höhere und auch langreichweitige Korrelationen in integraler Form erfasst. Insbesondere zeigen die Minima in der Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$ bei großem Durchmesser $2R_a > 9.9 < d \rangle$ der Ringscheiben im Verhältnis zum mittleren Nächste-Nachbar-Abstand $\langle d \rangle$ der Kolloide, dass auch langreichweitige Korrelationen mit den morphologischen Funktion messbar werden. Für die Eulercharakteristik χ ist in der Abbildung 7.2 zum Vergleich zusätzlich die morphologische Funktion $\bar{R}^2 w_2(\rho m_0, \delta = .95)$ eines mathematisch exakten hexagonalen Gitters aufgetragen. Die auch mit den Ringscheibenalgorithm (Kap. 3.6) bestimmte, keineswegs triviale, nicht stetige Funktion zeigt auch bei großen Radien und fast vollständiger Bedeckung w_0 nahe 1 extreme Minima, die der Korrelationslänge $\xi = \infty$ Rechnung tragen.

In den Abbildungen 7.3, 7.4 sind die morphologischen Funktionen für die vier Ensembles unterschiedlicher Temperatur (*snapshots* Abb. 7.1) im Vergleich zu sehen. Durch Nutzung der *Masterformeln* (2.21) analog den Gleichungen 6.2, 6.3 und 6.4 des Kapitels 6.2

erhält man für *poisson*verteilte Ringscheiben mit Verhältnis $\delta = \frac{R_i}{R_a}$

$$w_0^p(n) = 1 - e^{-n}, \quad w_1^p(n) = \frac{1}{\bar{R}} \sqrt{\frac{1+\delta}{1-\delta}} n e^{-n}, \quad w_2^p(n) = \frac{1}{\bar{R}^2} \frac{1+\delta}{1-\delta} n^2 e^{-n}; \quad (7.2)$$

die analytischen Funktionen $\bar{R}^\nu w_\nu^p(\rho m_0, \delta = .95)$ der nicht korrelierten Verteilung sind in den Abbildungen zusätzlich durch blaue Linien gekennzeichnet.

Sowohl in der Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$ (Abb. 7.3), in der Länge des nicht verdeckten Konfigurationsrandes $S = 2w_1$ (Abb. 7.4 u.) als auch der Bedeckung w_0 (Abb. 7.4 o.) können die verschiedenen Phasen gut unterschieden werden. Bei steigender Temperatur von der festen Phase (schwarz, braun) über die hexatische Phase (grün) bis zur isotrop flüssigen Phase (rot) werden dabei Schultern, lokale Maxima und Minima immer stärker eingeebnet. Für größere Radien $R_a = \sqrt{\frac{n}{\pi\rho(1-\delta^2)}}$, $\rho m_0 =: n > 5$ verschwinden diese in der isotrop flüssigen Phase schließlich ganz; die Funktionen sind dort ohne Wendepunkte monoton an- oder absteigend (w_1), entsprechend den nicht mehr langreichweitigen Korrelationen der flüssigen Phase.

Für große Radien $\frac{R_a}{\langle d \rangle} > 8$ prägen sich die langreichweitigen Korrelationen am deutlichsten in den morphologischen Funktionen der Eulercharakteristik aus (s. Abb. 7.5). In der Abbildung sind diese durch einfache Mittelungen benachbarter Datenpunkte geglättet. In der kristallinen Phase ist der Verlauf der Funktion $R^2 w_2(\rho m_0)$ durch periodisch wiederkehrende (s. $\frac{R_a}{\langle d \rangle} = 8.9, 9.9, 10.9$) Maxima-Minima Paare gekennzeichnet. Die hexatische Phase zeigt dagegen einen monoton steigenden Verlauf mit klar zu erkennenden Wendepunkten anstatt der Maxima-Minima Paare. Dies belegt die noch langreichweitige Ordnung der hexatischen Phase. Die morphologische Funktion der flüssigen Phase schließlich ist ohne Wendepunkte monoton steigend; scheinbar knickt diese an den entsprechenden Stellen jeweils zu moderaterer Steigung ab.

Die verschiedenen Phasen lassen sich mit Hilfe der morphologischen Funktionen, welche auch die höheren Korrelationen in integraler Form erfassen, sehr gut voneinander unterscheiden und charakterisieren. Für die langreichweitigen Korrelationen zeigt sich die Unterschiedlichkeit der Phasen besonders deutlich in der Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$, in dem sich die Konturen der Funktion $R^2 w_2$ für große Radien $\frac{R_a}{\langle d \rangle} > 8$ qualitativ sehr stark voneinander unterscheiden (s.o.).

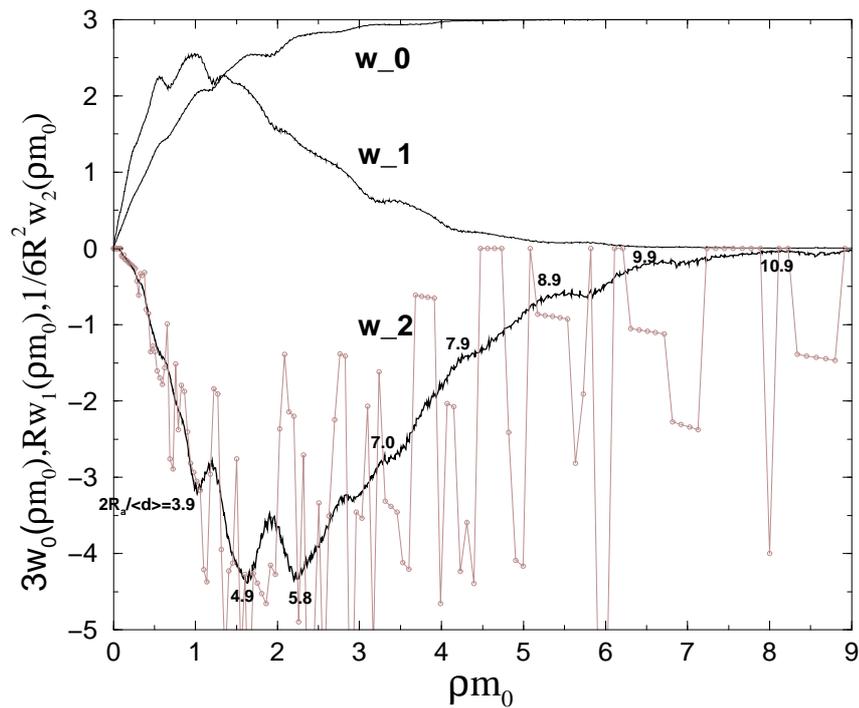


Abbildung 7.2: Morphologische Funktionen eines zweidimensionalen Kolloidkristalls; es sind die Minkowski-Funktionale von jeweils sieben statistisch unabhängigen Stichproben der Koordinaten aufgetragen. Der Verlauf der Funktionen ist daher als eindeutige Signatur der relaxierten Phase aufzufassen. Für die Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$ ist zum Vergleich die gemessene Funktion eines exakten hexagonalen Gitters aufgetragen (braun).

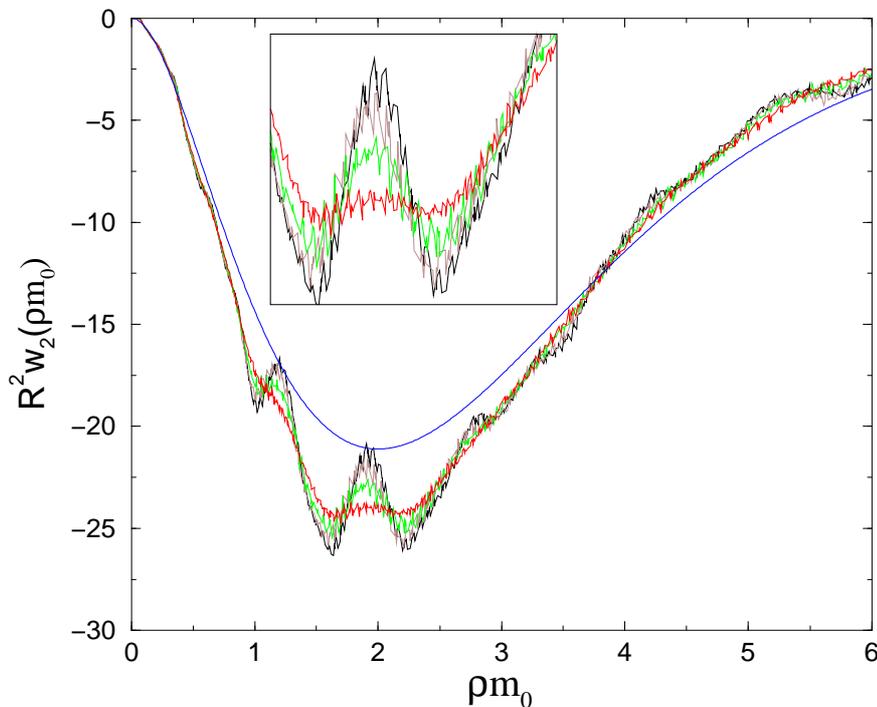


Abbildung 7.3: Morphologische Funktionen der Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$ der festen (schwarz, braun), hexatischen (grün) und flüssigen Phase (rot) des Kolloidsystems im Vergleich. Die analytische Funktion nicht korrelierter Koordinaten (7.2) ist blau gekennzeichnet.

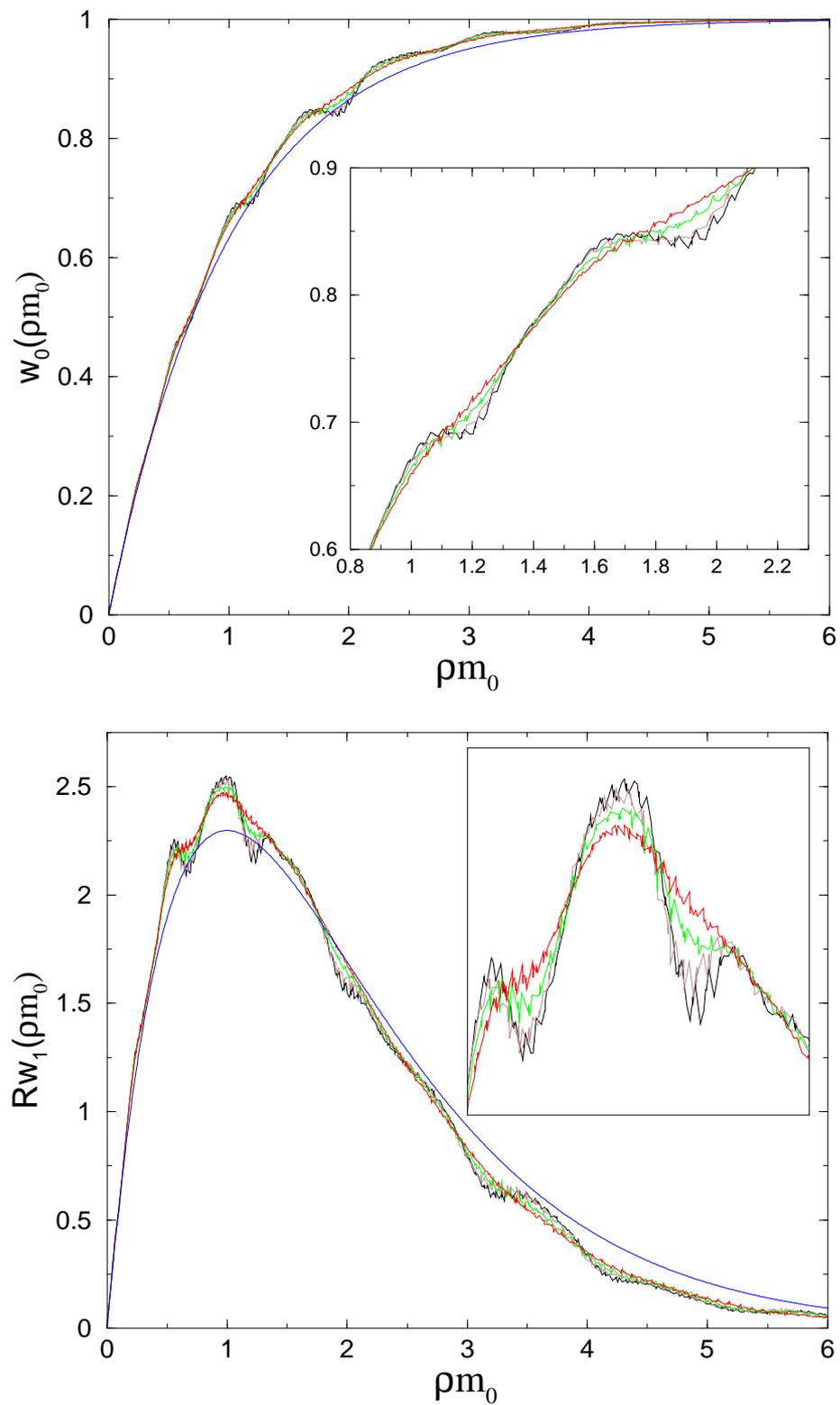


Abbildung 7.4: Morphologische Funktionen der bedeckten Fläche w_0 und des nicht verdeckten Konfigurationsrandes $S = 2w_1$ der festen (schwarz, braun), hexatischen (grün) und flüssigen Phase (rot) des Kolloidsystems. Die analytische Funktion nicht korrelierter Koordinaten (7.2) ist blau gekennzeichnet.

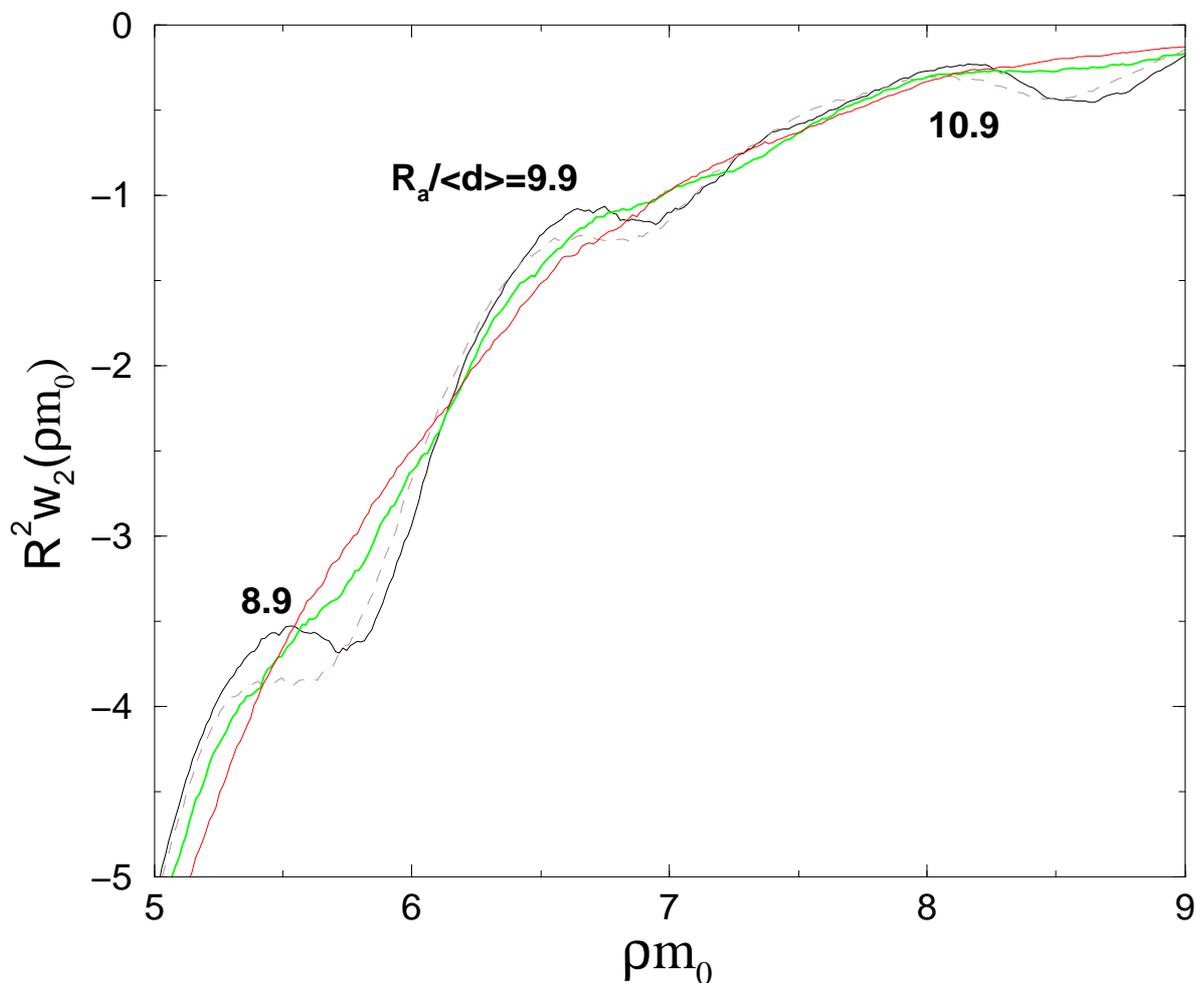


Abbildung 7.5: Morphologische Funktionen der Eulercharakteristik $\chi = \frac{w_2}{\pi}$ langreichweitig: feste (schwarz, braun), hexatische (grün) und flüssige Phase (rot). In der kristallinen Phase sind lokale Extrema deutlich ausgeprägt. Die feste Phase höherer Temperatur (braun) befindet sich dabei nahe dem Schmelzpunkt (s. [ZLM99]). Die hexatische Phase ist durch einen monoton steigenden Verlauf mit Wendepunkten anstatt den Maxima-Minima Paaren der festen Phase gekennzeichnet. Die morphologische Funktion der flüssigen Phase ist ohne Wendepunkte monoton steigend; an den entsprechenden Stellen knickt die Funktion jeweils zu moderaterer Steigung ab.

Teil III

Morphologische Thermodynamik

Kapitel 8

Hochtemperaturnäherungen

Mit dem Kapitel 8 beginnt der dritte und letzte Teil dieser Arbeit, der morphologischen Thermodynamik komplexer Flüssigkeiten [Mec96b]. Mit Hilfe des im Kapitel 2.3 definierten morphologischen Hamiltonian werden mesoskopisch relevante Wechselwirkungen eingeschaltet. Die im zweiten Teil, den morphometrischen Analysen, bestimmten Mittelwerte und Schwankungen der Minkowski-Funktionale erlauben die in diesem Kapitel dargestellten Hochtemperaturnäherungen bis zur zweiten Ordnung. Die beiden Schwerpunkte bilden hier kolloidale Suspensionen (vgl. Kap. 1.2) und Topologie getriebene Systeme (vgl. Kap. 1.3), wie z.B. Mikroemulsionen. Im nächsten Kapitel 9 werden diese Systeme mit Hilfe von Simulationen auf ihr tatsächliches Phasenverhalten und auch Strukturbildung detailliert untersucht. Ein qualitativer und quantitativer Vergleich ist abschließend im Kapitel 9.5.4 gegeben. Der Vergleich verdeutlicht die Relevanz höherer Momente und Korrelationen als die der ersten und zweiten Ordnung. Dies zeigt, dass die Mehrkörperwechselwirkungen der überlappenden Körner, die in den Simulationen vollkommen berücksichtigt werden, nicht vernachlässigt werden können.

8.1 Überlappende Körper

Die Freie Energie $f := \frac{\beta F}{|\Omega|}$ kann ganz allgemein über eine Taylorentwicklung in der inversen Temperatur β dargestellt werden:

$$f(\beta, \rho) = f(0, \rho) + \beta \frac{\partial f}{\partial \beta}(0, \rho) + \frac{1}{2} \beta^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \beta^2}(0, \rho) + \dots \quad (8.1)$$

Für ein Ensemble $\mathcal{A}(\cup_i K_i)$ überlappender Körner K_i mit morphologischem Hamiltonian $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{\nu=0}^d h_\nu M_\nu$ folgt durch Einsetzen der Gleichungen (2.29, 5.9, 5.10) sofort die gesuchte Hochtemperaturentwicklung der zweiten Ordnung:

$$f^2(\beta, \rho) = \rho \ln(\rho m_0) - \rho + \beta \sum_{\nu=0}^d h_\nu m_\nu(\rho) - \frac{1}{2} \beta^2 \sum_{\mu, \nu=0}^d h_\mu h_\nu m_{\mu\nu}(\rho) \quad , \quad (8.2)$$

wobei $m_\nu(\rho)$ und $m_{\mu\nu}(\rho)$ wieder die Mittelwerte und Schwankungen der Minkowski-Funktionale pro Volumen $|\Omega|$ unabhängiger Körner ($\beta = 0$) bezeichnen.

Mit dem Näherungsausdruck für die Freie Energie $f^2(\beta, \rho)$ kann das Phasenverhalten der Systeme untersucht werden. Die Legendre Transformation $f - \mu\rho = -p$ führt auf den Druck p , wobei p und das chemische Potential μ in Einheiten von β gegeben sind (vgl. Kap. 2.3). Für die koexistierenden Phasen müssen dann die Gleichgewichtsbedingungen

$$\left. \frac{\partial p_1}{\partial \rho} \right|_{\beta} = \left. \frac{\partial p_2}{\partial \rho} \right|_{\beta} = 0 \quad , \quad p_1 = p_2 \quad (8.3)$$

erfüllt sein [Rei87]. In einem dazu erstellten FORTRAN90 Programm werden bei gegebener inverser Temperatur β und variiertem μ numerisch die lokalen Minima $\omega_1(\rho_1), \omega_2(\rho_2)$ und deren Minimalstellen ρ_1, ρ_2 des großkanonischen Potentials $\omega = f - \mu\rho = -p$ bestimmt. Konvergiert das Verfahren, gilt also $p_1(\rho_1), p_2(\rho_2) \rightarrow p_{coex}$ für $\mu \rightarrow \mu_{coex}$, entsprechen die Minimalstellen ρ_1, ρ_2 den koexistierenden Dichten.

Zur Orientierung bei der Anpassung des Programmes und zur Überprüfung der gewonnenen Daten können die kritische Punkte (β_c, ρ_c) durch gleichzeitiges Verschwinden der Ableitungen

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_{\beta} = 0 \quad , \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right|_{\beta} = 0 \quad (8.4)$$

und der Erfüllung der Stabilitätsbedingung $\frac{\partial^3 p}{\partial \rho^3} \geq 0$ bestimmt werden.

8.2 Störungsrechnung für überlappende Scheiben mit *hardcore*

Der Hamiltonian \mathcal{H} ist durch das Paarpotential der harten Kerne (Gl. 2.25, 2.26) zu ergänzen. Durch die repulsive Wechselwirkung entsteht zusätzlich zur Gas- und Flüssigkeitsphase eine feste Phase, welche zum ersten Mal von Alder und Wainright 1960 in Simulationen nachgewiesen wurde [AW60]. Wir beschränken uns bei den *hardcore* Systemen auf den Gas-Flüssig Bereich für den durch die Messungen im zweiten Teil dieser Arbeit die Mittelwerte (Kap. 5.1.3) und Schwankungen (Kap. 5.2.5) der Minkowski-Funktionale bei $\beta = 0$ bestimmt wurden. Prinzipiell ist aber mit dem oben dargestellten Verfahren (Kap. 8.1) auch die Untersuchung des Flüssig-Fest Phasenverhaltens der *hardcore* Systeme möglich, d.h. die Erstellung der vollständigen Phasendiagramme.

Der entropische Term $f(\beta = 0, \rho)$ der Entwicklung der Freien Energie (8.1) erfährt eine Modifikation durch

$$f(\beta = 0, \rho) = \rho \log(\rho m_0^h) - \rho + \rho^2 b \frac{1 - .0278b\rho + .00596(b\rho)^2}{1 - .0669b\rho + .09(b\rho)^2} \quad , \quad (8.5)$$

wobei b durch $b = 2m_0^h$ gegeben ist, und m_0^h das Volumen des harten Kerne bezeichnet. Der zusätzliche dritte Summand wurde mit Hilfe eines *Padefits* von Hoover und Ree [HR68] mit gebrochen rationalen Funktionen aus den Molekulardynamikdaten von [AW62] gewonnen. Der Fit stimmt bis zu einer relativen *hardcore* Bedeckung $\frac{v}{V_0} \approx .7$ mit den Simulationsdaten überein. $V_0 = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx .907$ bezeichnet dabei die bedeckte Fläche der dichtesten *hardcore*

Packung ($|\Omega| = 1$). Der Übergang in die feste Phase findet erst bei einer Bedeckung von $\frac{v}{V_0} \approx .75$ statt. Mit $\mu = \frac{\partial f}{\partial \rho}$ und der Legendre Transformation $f = -p + \mu\rho$ ergibt sich

$$\frac{p}{\rho} = \frac{-f(\beta, \rho)}{\rho} + \frac{\partial f(\beta, \rho)}{\partial \rho}, \quad (8.6)$$

so dass man durch Einsetzen von (8.5) die Zustandsgleichung angeben kann. Durch Entwicklung dieser Gleichung in ρ

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{p}{\rho} = 1 + \rho B_2 + \rho^2 B_3 + \dots \quad (8.7)$$

erhält man die Gleichung in sogenannter Virialform mit den Koeffizienten $B_2 = b$ und $B_3 = .782b^2$. Diese stimmen mit den in Ref. [MRR⁺53] analytisch bestimmten überein und bestätigen so die angegebenen Zahlenwerte des *Padefits*.¹

Die Mittelwerte und Schwankungen des *hardcore* Systems bei $\beta = 0$ wurden in den morphometrischen Messungen des zweiten Teils dieser Arbeit bis zu einer *hardcore* Bedeckung von $\frac{v}{V_0} \approx 0.73$ noch unterhalb des Flüssig-Fest Phasenüberganges durchgeführt. Dies entspricht einer normierten Dichte von $\rho m_0 \approx 4.1$ mit $m_0 = \pi R^2$ als der Fläche der gesamten Scheibe, wenn der *hardcore* Radius $R_h = .4 * R$ beträgt. Die Bestimmung der Phasendiagramme für das *hardcore* System kann daher innerhalb der Gültigkeit des *Padefits* bis $\frac{v}{V_0} \approx .7$ erfolgen.

8.3 Näherung 1.ter Ordnung

Das Kapitel zeigt nun die Ergebnisse der Hochtemperaturnäherungen erster Ordnung, die alle numerisch mit der im Kapitel 8.1 beschriebenen Maxwell-Konstruktion gewonnen wurden. In der Entwicklung in β der Freien Energie $f(\beta, \rho)$ werden der entropische Term und die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale $\sum_{\nu=0}^d h_\nu m_\nu(0, \rho)$ berücksichtigt (s. Gl. 8.2,8.5).

Wir wenden uns zunächst dem Widom-Rowlinson Modell zu (Kap. 8.3.1). Die Energie $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = M_0(\mathcal{A})$ entspricht der Bedeckung des Raumes. Eine Erweiterung des Modelles mit demselben Parametersatz ist durch einen zusätzlichen harten Kern ($R_h = \delta * R$) gegeben, welche hervorragend kolloidale Suspensionen modelliert (s. Kap. 1.2).

Im Kapitel 8.3.2 werden in zwei und drei Dimensionen die Phasendiagramme Topologie getriebener Systeme zur Untersuchung von Mikroemulsionen dargestellt (vgl. Kap 1.3). Die Eulercharakteristik $\chi = \pi m_2$ stabilisiert im wesentlichen die Mikroemulsionsphase.

8.3.1 Flüssigkeiten, Kolloide

Mit der Wahl $h_0 = 1$ und $h_1 \dots h_d = 0$, dem Gas-Flüssigkeits Modell von Widom und Rowlinson [WR70], ist die innere Energie mit $u_{|\beta=0} = 1 - e^{-n}$ in allen Dimensionen analytisch bestimmt (2.21). $n = \rho m_0$ bezeichnet wieder die normierte Dichte und m_0 den Mittelwert des d -dimensionalen Volumens der einzelnen Körper. Das Modell ist somit identisch

¹Eine schöne Abbildung (S.15) zum Vergleich der Simulationsdaten mit dem *Padefit* und der Virialentwicklung sowie eine zusammenfassende Erläuterung findet man in [Cro74].

in allen Dimensionen d . Die Abbildung 8.1 zeigt das Phasendiagramm mit einem einzigen 2-Phasengebiet entsprechend der effektiv attraktiven Wechselwirkung. Es beinhaltet nicht endliche Dichten mit $\rho \rightarrow \infty$ für $M_0 \rightarrow 1$. Die kritische Punkt ist durch die Gleichung 8.4 mit $\tilde{T}_c := \frac{T_c}{h_0 m_0} = \frac{1}{\epsilon}, n_c = 1$ gegeben. Mit der Wahl des Ordnungsparameters $\delta\rho \sim (1 - \frac{T}{T_c})^\beta$ wurde der kritische Exponent zu $\beta = .5$ bestimmt, wie es in Mittlere-Feld Näherungen zu erwarten ist (z.B. [GK80]).

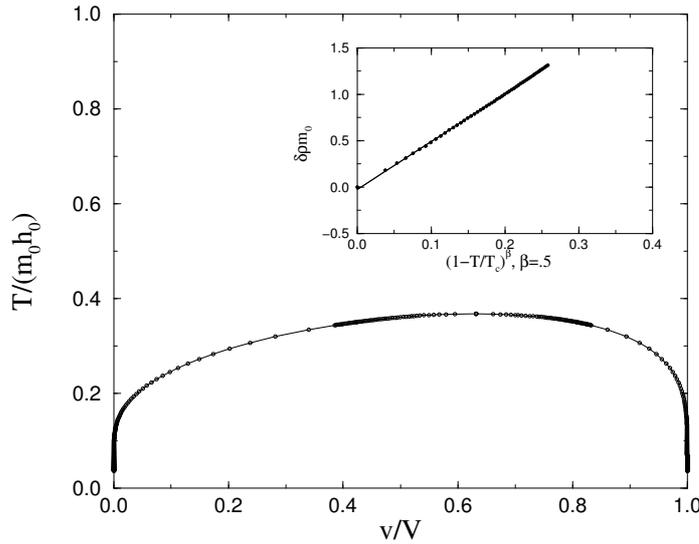


Abbildung 8.1: Das Phasendiagramm des Widom-Rowlinson Modelles: $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = M_0(\mathcal{A})$. Die attraktive Wechselwirkung der überlappenden Körper bedingt einen Gas-Flüssig Phasenübergang.

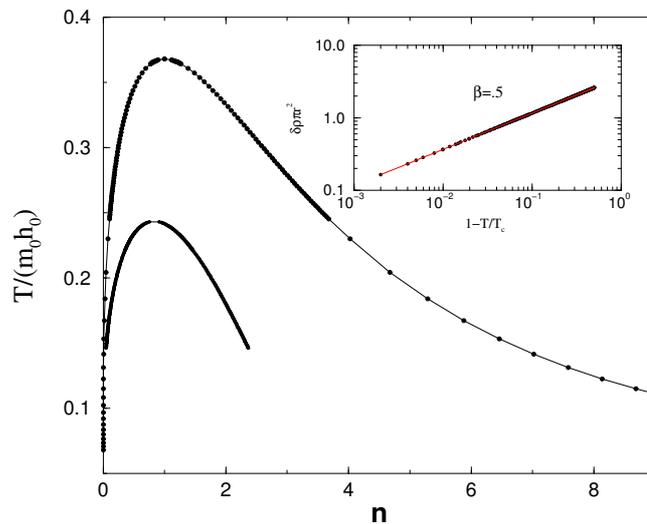


Abbildung 8.2: Gas-Flüssig Phasenübergang von Kolloiden ($R_h = .4 * R$) und dem Widom-Rowlinson Modell ($R_h = 0$): $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = M_0(\mathcal{A})$. Der Übergang ist durch die harten Kerne stark unterdrückt. Die kritische Dichte $n_c = .83$ ist kleiner als die der weichen Scheiben mit $n_c = 1$.

Durch die Einführung eines harten Kernes ist die innere Energie $u|_{\beta=0}$ nicht mehr analytisch bestimmbar. Stattdessen können aber die auf den Messungen beruhenden Polynomfits (5.5) des Kapitels 5.1.3 verwendet werden, deren Gültigkeit auf Dichten $n < 3$ beschränkt ist. Der Gas-Flüssig Phasenübergang ist durch die harten Kerne stark unterdrückt (s. Abb. 8.2). Dies entspricht dem zu erwartendem *cross over* Verhalten von voll überlappenden Scheiben ($\delta = 0$) zu harten Scheiben ($\delta = 1$), bei denen der Gas-Flüssig Phasenübergang natürlich verschwunden ist. Die kritische Temperatur liegt bei $\tilde{T}_c = .234$. Die kritische Dichte $n_c = .83$ ist etwas kleiner als die der weichen Scheiben mit $n_c = 1$. Durch das Auseinandertreiben der Scheiben durch die harten Kerne bilden sich schon bei geringerer Dichte n zusammenhängende Bereiche, an welche sich weitere Scheiben energetisch günstig anlagern können. Die rechte Flanke des 2-Phasengebietes ist dementsprechend steiler. Die harten Kerne verhindern nicht endliche Dichten,² so dass sich der Gas-Flüssig Phasenübergang in den Simulationen des (Kap. 9.5.1) mit erträglichem Rechenaufwand bestimmen lässt. Der kritische Exponent des Ordnungsparameters $\delta\rho$, der Differenz der koexistierenden Dichten, erfüllt mit $\beta = .5$ wieder die allgemeine Erwartung für Mittlere-Feld Näherungen.

8.3.2 Mikroemulsion

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war die Anwendung des Booleschen Modelles auf Mikroemulsionen. Auf mesoskopischer Skala sind die physikalischen Eigenschaften einer durch Amphiphile stabilisierten Öl-Wassermischung durch die Morphologie des Systems bestimmt, also der Struktur der Domänen. Die räumliche Struktur der Öldomäne wird in diesem Modell durch überlappende Kugeln bzw. Scheiben genähert. Die unbedeckten Bereiche entsprechen dann den Wasserdomänen, welche durch die Amphiphile von den Ölbereichen getrennt sind (vgl. Kap. 1.3).

In Anlehnung an vorherige Untersuchungen [Mec94] wurde das Phasendiagramm für den Parametersatz $h_0 = 1, h_1 = 0, h_2 = 1, h_3 = 3.5$ in drei Dimensionen erstellt (Abb. 8.3 1.). Das Phasendiagramm zeigt den Einfluß der Krümmungsterme h_2, h_3 durch das Auftreten eines zweiten kritischen Punktes bei hoher Bedeckung $\frac{v}{V} = .975$ und einer 3-Phasenkoexistenz am Tripelpunkt $\frac{v}{V} = .765$ bei tiefer Temperatur $\tilde{T} = .065$. Zwischen einer Phase mit kleinem bedeckten Volumen und einer Phase bei nahezu vollständiger Bedeckung befindet sich demnach eine stabile mittlere Phase bei einer Bedeckung von $\frac{v}{V} \approx .75, n \approx 1.2$ die Mikroemulsionsphase (M.-Phase). Die Phase mit kleinem bedeckten Volumen entspricht einer wasserreichen Phase mit darin befindlichen kleinen Öltröpfchen, den sogenannten invertierten Mizellen; die Phase fast vollständiger Bedeckung dementsprechend einer ölreichen Phase. Ein Hinweis auf die physikalischen Eigenschaften der mittleren Phase kann an der Euler-Charakteristik $\chi = \frac{4}{3}\pi M_3$ abgelesen werden (s. Gl. 2.21). Diese ist für Dichten $.377 < m_0\rho < 2.865$, d.h. für Dichten zwischen den beiden kritischen Punkten, negativ.

²Die dichteste Packung der Kerne im hexagonalen Gitter ist bei dem Verhältnis $\delta = .4$ des Kernradius zu dem der *softshell* mit $n = \frac{\pi}{2\sqrt{3}\delta^2} = 5.67$ gegeben. Der Flüssig-Fest Phasenübergang liegt dann bei einer Dichte von $n = 4.69$ [AW62].

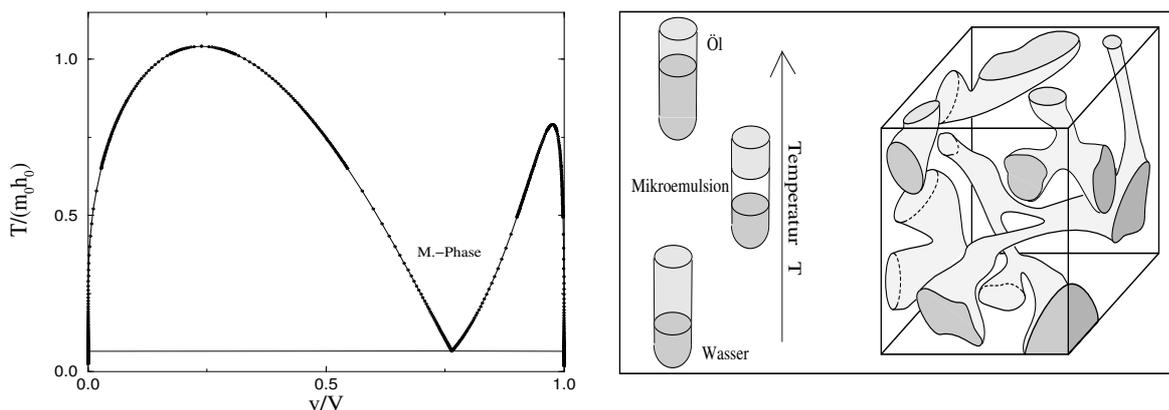


Abbildung 8.3: Links: Phasendiagramm einer Hochtemperaturnäherung erster Ordnung überlappender Kugeln mit den Parametern $h_0 = 1, h_1 = 0, h_2 = 1, h_3 = 3.5$. Zwischen einer Phase bei kleinem bedecktem Volumen und einer Phase nahezu vollständiger Bedeckung findet man eine stabile Phase (M. Phase) bei mittleren Dichten $n \approx 1.2$. In diesem Bereich ist die Eulercharakteristik $\chi = \frac{4}{3}\pi M_3$ negativ und zeigt so netzartige Strukturen an.

Rechts: Temperaturverhalten von Mikroemulsionen [KS85]. Bei mittleren Temperaturen bildet sich eine 3-Phasenkoexistenz mit der Mikroemulsion aus. Sie wird charakterisiert durch eine bikontinuierliche Struktur einander durchdringender, thermisch fluktuierender Öl- und Wasserkanäle.

Netzartige Strukturen sind somit in diesem Bereich die dominanten Konfigurationen, welche der bikontinuierlichen Struktur der Mikroemulsionsphase entsprechen (Abb. 8.3 r.).

In dieser Arbeit von besonderem Interesse sind Topologie getriebene 2-dimensionale Systeme, welche im Kapitel 9.4 mit Hilfe von Simulationen eingehend untersucht werden. Wie beim 3-dimensionalen System (Abb. 8.3) wurde der Einfluß der Eulercharakteristik $\chi = \pi M_2$ auf das Auftreten eines zweiten kritischen Punktes untersucht. In zwei Dimensionen tritt ein zweiter kritischer Punkt nur für $h_2 > 3 * h_0$ auf. Tatsächlich zeigte sich durch Variation der Parameter h_0, h_2 mit $h_0 > 0, h_1 = 0, h_2 > 0$, dass im wesentlichen die Eulercharakteristik $\chi = \pi m_2$ die mittlere M.-Phase stabilisiert. Eine ausgedehntere mittlere M.-Phase wurde nur bei Parametern $h_2 \gg h_0, h_1 = 0$ gefunden. Die Abbildung 8.4 zeigt das Phasendiagramm bei verschwindendem Volumenterm $h_0 = 0, h_1 = 0, h_2 = 1$. Der zweite kritische Punkt tritt hier erst bei fast vollständiger Bedeckung von $\frac{v}{V} = .9964$ auf, die einer normierten Dichte von $n \approx 5.6$ entspricht. Die kritische Temperatur ist mit $\tilde{T} := \frac{T}{h_2 m_2} \approx 1.5$ etwa viermal kleiner als die Temperatur des ersten kritischen Punktes mit dem dazugehörigen viel ausgedehnteren 2-Phasengebiet. Die verbreiterte mittlere M.-Phase (vgl. Abb. 8.6) erstreckt sich bis zum absoluten Nullpunkt $T \rightarrow \infty$.

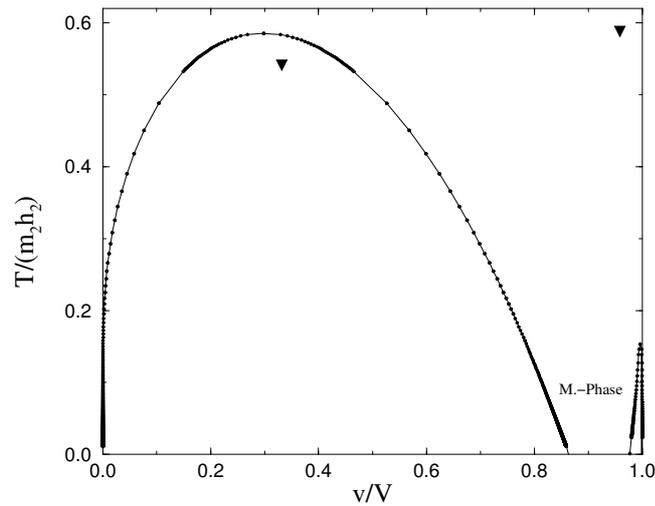


Abbildung 8.4: Hochtemperaturnäherung erster Ordnung überlappender Scheiben mit Hamiltonian $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_2 M_2(\mathcal{A})$: nur h_2 stabilisiert die M.-Phase $h_2 \gg h_0$ anders als oben. Die Eulercharakteristik $\chi = \pi M_2$ stabilisiert im wesentlichen den zweiten kritischen Punkt und die mittlere Phase (M.-Phase), welche sich bis zum absoluten Nullpunkt $T \rightarrow \infty$ erstreckt.

8.4 Näherung 2.ter Ordnung

Das Phasenverhalten der Hochtemperaturnäherungen zweiter Ordnung wird in diesem Kapitel den Näherungen erster Ordnung gegenübergestellt. Es wurde erneut das Widom-Rowlinson Modell ($\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_0 M_0(\mathcal{A}), \delta = 0$), das kolloidale System ($\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_0 M_0(\mathcal{A}), \delta = .4$) und das Topologie getriebene System ($\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_2 M_2(\mathcal{A}); \delta = 0, \delta = .4$) untersucht.

8.4.1 Flüssigkeiten, Kolloide

Die Abbildung 8.5 zeigt den Vergleich für das Widom-Rowlinson Modell und das kolloidale System. Bei der Hochtemperaturnäherung zweiter Ordnung des Widom-Rowlinson Modelles ($\delta = 0$) zeigt sich bei $n \approx 1.9$ ein zweiter kritischer Punkt, der bei der einfach effektiv anziehenden Wirkung des Hamiltonian als unphysikalisches Artefakt der Näherung zu betrachten ist.

Beim kolloidalen System findet man ebenfalls einen zweiten kritischer Punkt (Abb. 8.5 Dreiecke aufwärts) bei $n \approx 1.8$ für die Näherung der zweiten Ordnung. Aufgrund der abstoßenden 2-Körperwechselwirkung der harten Kerne ist zwar ein zusätzlicher Flüssig-Fest Phasenübergang erster Ordnung und möglicherweise ein kritischer Punkt zu erwarten, dieser wird sich jedoch erst bei einer Dichte von $n = 4.69$ (vgl. Kap. 8.2, 8.3.1) ausbilden. Der erste kritische Punkt ist wesentlich kleiner ($\tilde{T} \approx .18$) und zu niedrigen Dichten $n \approx .3$ verschoben als bei der Näherung erster Ordnung (Dreiecke abwärts). Bei den Simulationen im Kap. 9.5.1 zeigt sich, dass damit die Hochtemperaturnäherung der 1-ten Ordnung dem tatsächlichen Gas-Flüssig Phasenverhalten wesentlich besser entspricht (vgl. Abb. 9.24).

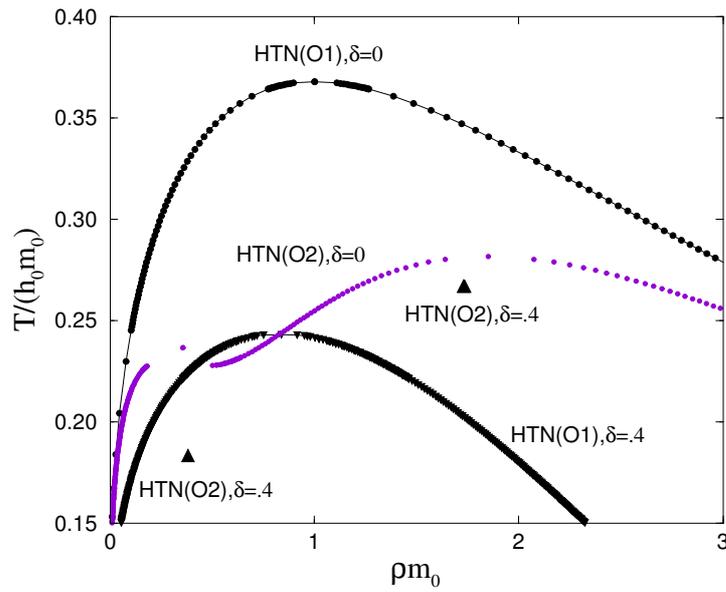


Abbildung 8.5: HTN(O1) und HTN(O2) von überlappenden Scheiben ($\delta = 0$) und Kolloiden ($\delta = .4$): $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_0 M_0(\mathcal{A})$. Die Ergebnisse für voll überlappende Scheiben des Widom-Rowlinson Modelles sind durch \bullet -Symbole gekennzeichnet, die Näherungen für Kolloide durch volle Dreiecke.

8.4.2 Mikroemulsion

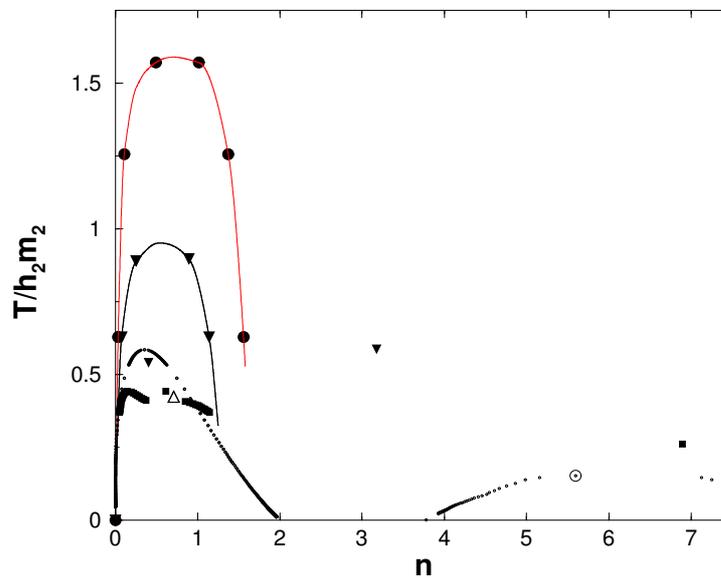


Abbildung 8.6: HTN(O1) und HTN(O2) der Mikroemulsion im Vergleich zu Simulationen: $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_2 M_2(\mathcal{A})$. Voll überlappende Scheiben $\delta = 0$: \bullet Simulation, \circ HTN(O1), volle Quadrate HTN(O2). Scheiben mit *hardcore* $\delta = .4$: Dreiecke abwärts mit Fit Simulation, ohne Fit HTN(O1), Dreieck aufwärts HTN(O2).

Um die Gültigkeit der Näherungen für die Topologie getriebenen Systeme ($\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_2M_2(\mathcal{A})$) beurteilen zu können sind in der Abbildung 8.6 vorgehend Ergebnisse aus den Simulationen (Kap. 9.4.2) abgebildet. Für die voll überlappenden Scheiben der Näherung zweiter Ordnung findet sich bei niedrigen Dichten $n < 1$ einen zusätzlicher dritter kritischer Punkt, dessen Auftreten in den Simulationen nicht bestätigt wird. Der Gas-Flüssig Koexistenzbereich ist noch etwas niedriger als derjenige der Näherung erster Ordnung, obgleich dieser mit $\tilde{T} < .6$ schon etwa dreimal kleiner als der tatsächliche (\bullet Abb. 8.6) ist. Ebenso liegt bei den Scheiben mit *hardcore* ($\delta = .4$) der erste kritische Punkt der HTN(O2) etwas niedriger als der der HTN(O1). Auch hier verschlechtert sich also die Güte der Näherung.

8.5 Vergleichende Zusammenfassung

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Näherungen der zweiten Ordnung für das Widom-Rowlinson Modell, das kolloidale System und auch die Topologie getriebenen Systeme mit und ohne *hardcore* schlechtere und teilweise auch unphysikalische Ergebnisse liefern als die Näherungen der ersten Ordnung. Die Ergebnisse bezüglich des Phasenverhaltens aus den Simulationen werden im folgenden nur mit den Hochtemperaturnäherungen erster Ordnung verglichen (Kap. 9.4.5 u. 9.5.4). Diese zeigen im Gas-Flüssig Bereich durchaus das richtige qualitative Verhalten der Systeme, sind aber quantitativ von den Simulationen weit entfernt. Höhere Korrelationen als die zweiter Ordnung und damit verbunden die Mehrkörperwechselwirkungen der überlappenden Körner sind also für das physikalische Verhalten der untersuchten Systeme höchst relevant.

Kapitel 9

Simulationen

Das Kapitel stellt bezüglich der Ergebnisse den Abschluss der vorliegenden Arbeit dar. Es zeigt die zentralen Ergebnisse des dritten Teils, der morphologischen Thermodynamik, die mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen (s. Kap. 9.1) des erweiterten Booleschen Modelles mit morphologischem Hamiltonian $\mathcal{H}(\sum_{i=1}^N \cup_i K_i) = \sum_{\nu=0}^d h_{\nu} M_{\nu}(\sum_{i=1}^N \cup_i K_i)$ (Kap. 2.3) gewonnen wurden. Entgegen einer Reihe solcher Simulationen für $d = 2$ und $d = 3$ mit Gittermodellen (z.B. [LMW95] für Mikroemulsionen in $d=3$) wurden bisher keine mit kontinuierlichen Freiheitsgraden durchgeführt.

Das wichtigste Ergebnis stellen hier die erstmals durchgeführten Simulationen eines rein topologisch getriebenen Systems (Kap. 9.4) im Kontinuum. Das Phasenverhalten und die Strukturbildung sind hauptsächlich durch die Mehrkörperwechselwirkungen (s. Kap. 9.4.1) der überlappenden Scheiben bestimmt. Entsprechend vielfältig ist die Morphologie der sehr verschiedenartigen flüssigen und festen Phasen.

Die auch in [BM01a] veröffentlichten Simulationsergebnisse für 2-dimensionale kolloidale Suspensionen (Kap. 9.5.1) bilden den zweiten Schwerpunkt des Kapitels. Er werden erstmals sämtliche Mehrkörperwechselwirkungen der komplexen Systeme berücksichtigt (vgl. Kap. 1.2.1, 1.2.2).

9.1 Metropolis Monte Carlo Verfahren

Zur Bestimmung der thermodynamischen Größen ist ein Verfahren notwendig, dass das Ensemble der überlappenden Körper in das thermodynamische Gleichgewicht treibt. Die Bestimmung der Messgrößen, wie z.B. der mittleren Dichte ρ im großkanonischen Ensemble und der Minkowski-Funktionale $M_{\nu}(\rho)$, erfolgt dann nach der Relaxation durch Mittelung statistisch voneinander unabhängiger Konfigurationen im Gleichgewicht (s. Kap. 9.3).

Die Simulationen erfolgten ausschließlich mit dem üblichen Metropolis Monte-Carlo Verfahren [Met53]: nach einer Änderung der Konfiguration

$$\mathcal{A}_{neu} = g_i \mathcal{A}_{alt} , \tag{9.1}$$

also der Bewegung eines Körpers K_i , wird die neuentstandene Konfiguration mit der Wahrscheinlichkeit

$$P = \begin{cases} \exp^{-\beta(\mathcal{H}(\mathcal{A}_{neu})-\mathcal{H}(\mathcal{A}_{alt}))} & , \mathcal{H}(\mathcal{A}_{neu}) > \mathcal{H}(\mathcal{A}_{alt}) \\ 1 & , \mathcal{H}(\mathcal{A}_{neu}) \leq \mathcal{H}(\mathcal{A}_{alt}) \end{cases} \quad (9.2)$$

angenommen. Die positiven Energieänderungen werden mit dem Boltzmann-Faktor gewichtet. Die Metropolis-Methode ist daher ein sogenanntes *importance sampling* Verfahren, da thermodynamisch unwahrscheinliche Zustände entsprechend den kleineren Summanden der Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(\beta, \rho) = \sum_{\{\mathcal{A}\}} \exp^{-\beta\mathcal{H}(\mathcal{A}(\rho))} \quad (9.3)$$

nur selten erzeugt werden. Dies führt das System in das thermodynamische Gleichgewicht und stellt sicher, dass die dann aufgenommenen Messwerte als representative Stichproben angesehen werden können. Eine Vielzahl der Simulationen wurden im großkanonischen Ensemble $J(\beta, \mu)$ durchgeführt, wie z.B. bei der Bestimmung der koexistierenden Dichten bei einem Flüssig-Gas Phasenübergang. In diesem Falle ist dann in der Gleichung (9.2) $\exp^{-\beta\delta\mathcal{H}}$ durch $\exp^{-\beta(\delta\mathcal{H}-\mu\delta N)}$ zu ersetzen, wobei μ das chemische Potential und N die Teilchenzahl bezeichnet. Das Metropolis-Verfahren erfüllt die sogenannte *detailed balance* Bedingung:

$$P(A)R(A \Rightarrow B) = P(B)R(B \Rightarrow A) . \quad (9.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(A)$ für den Zustand A multipliziert mit der Rate $R(A \Rightarrow B)$ mit der ein vorgegebener Zustand A in den Zustand B wechselt ist dann gleich der inversen Reaktionsrate. Dies verhindert die Entstehung von unerwünschten Kreisläufen: $A \Rightarrow B \Rightarrow C \Rightarrow A$.

Für ausführlichere und weiterführende Beschreibungen des Metropolis-Verfahrens wird hier auf die Literatur verwiesen (z.B. [Sta89]). In den Simulationen erwies sich das Metropolis-Verfahren als sehr effizient, da durch Beschränkung der Translationen der Körper meist hohe Akzeptanzraten zwischen 30% und 50% erreicht werden konnten.

9.2 Periodische Randbedingungen und *finite size* Effekte

Im ersten Teil der Arbeit bei der Beschreibung des Algorithmus zur Bestimmung der Minkowski-Funktionale wurde dargestellt, wie durch Anwendung spezieller periodischer Randbedingungen (Kap. 3.4.3) bei kleinen Korrelationslängen ζ keine Differenz der Minkowski-Maße $\frac{\langle M_V \rangle}{|\Omega|} =: m_V^\square$ gegenüber den Minkowski-Maßen m_V^∞ eines unendlichen System zu erwarten sind. Dies konnte in den Simulationen durch vergleichende Testläufe für $\beta, \rho \neq \beta_c, \rho_c$ bei verschiedenen Systemgrößen $|\Omega|$ bestätigt werden. Bei ausreichender Mittelung insbesondere der kleineren Systeme wurden innerhalb der Fehler keine Unterschiede zwischen den thermodynamischen Messgrößen festgestellt. Dies gilt auch für die gemessenen

koexistierenden Phasen knapp unterhalb des kritischen Punktes sowohl des topologischen Systems (s. Abb. 9.6) mit und ohne *hardcore* als auch des kolloidalen Systems (Abb. 9.24).

Zukünftigen Simulationen wird es vorbehalten sein mit weiter optimierten Programmen und einer größeren Rechenleistung näher an den kritischen Punkt zu gelangen. Die Korrelationslänge $\zeta < L$ wächst dann bis zur Systemgröße L an. *Finite size* Effekte sind nicht mehr auszuschließen, und es ist notwendig, durch Extrapolation der Messdaten bei verschiedenen Systemgrößen die thermodynamischen Größen des unendlichen Systems zu bestimmen.

9.3 Relaxations- und Korrelationszeiten

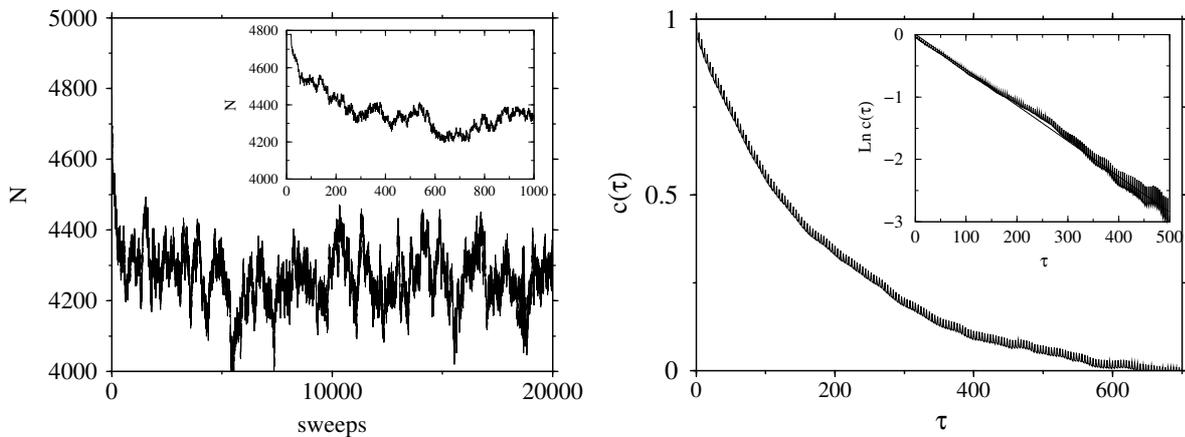


Abbildung 9.1: Zeitreihe $N(\text{sweeps})$ (l.) mit der zugehörigen Korrelationsfunktion $c(\tau)$ (r.): die Messdaten wurden erst nach 3000 *sweeps* zur Mittelwertbildung der Teilchenzahl $\bar{N} = 4272$ berücksichtigt. Mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion $c(\tau)$ lässt sich der Fehler von \bar{N} mit $\hat{\sigma} \approx 50$ angeben; die Korrelationen der Konfigurationen aufeinanderfolgender *sweeps* werden bei der Berechnung des Fehlers berücksichtigt.

Bei den Simulationen im großkanonischen Ensemble erwies sich meist ein geeigneter Startwert N_{st} als entscheidend zur Minimierung der Relaxationszeiten. Bei günstigem Startwert relaxierten die Konfigurationen selbst bei höheren Dichten schon nach wenigen 1000 *sweeps*. Nach einem *sweep* ist jede der Scheiben einmal verschoben und die Änderung mit der Wahrscheinlichkeit P (Gl. 9.2) realisiert worden. Die Abbildung 9.1 zeigt hierzu eine Zeitreihe aus den Simulationen den kolloidalen Systems bei einer Temperatur $\tilde{T} = 0.36$ knapp unterhalb des kritischen Punktes (s. Abb. 9.24 r. Flanke). Schon nach etwa 500 *sweeps* bei einer Anfangskonfiguration von 4800 Körnern erscheint das System im thermodynamischen Limes mit $\bar{N} = 4272$ Körnern. Die tatsächliche Mittelwertbildung erfolgte jedoch erst nach 3000 *sweeps* mit einer Standardabweichung von nur $\sigma = 2.4$. Die Messwerte aufeinanderfolgender *sweeps* sind jedoch korreliert. Die Abbildung 9.1 rechts zeigt den Abfall der Autokorrelationsfunktion $c(\tau)$, wobei wieder die ersten 3000 Daten nicht berücksichtigt sind. Die exponentielle Abnahme zeigt, dass das System relaxiert ist. Mit der gemessenen Autokorrelationsfunktion lässt sich nun der Mittelwert \bar{N} mit einem realistischen Fehler von $\hat{\sigma} \approx 50$ angeben.

9.4 Topologischer Hamiltonian

Wir beginnen mit der Untersuchung des Systems $\mathcal{A} = \sum_i \cup K_i$ überlappender Scheiben K_i in zwei Dimensionen mit Hamiltonian:

$$\boxed{\mathcal{H}(\mathcal{A}) = h_2 M_2(\mathcal{A}) = \frac{1}{\pi} \chi(\mathcal{A})}, \tag{9.5}$$

dessen Energie ausschließlich durch die Eulercharakteristik χ , d.h. durch seine Topologie, bestimmt ist. Die Ergebnisse werden in [BM01b] veröffentlicht.

9.4.1 Anziehung und Abstoßung durch Mehrkörperwechselwirkungen

Welche effektiven Wirkungen und damit verbunden mögliche Phasentübergänge sind zu erwarten? Zwei einzelne Scheiben haben eine Energie proportional zu $\chi = 2$. Wenn die Scheiben

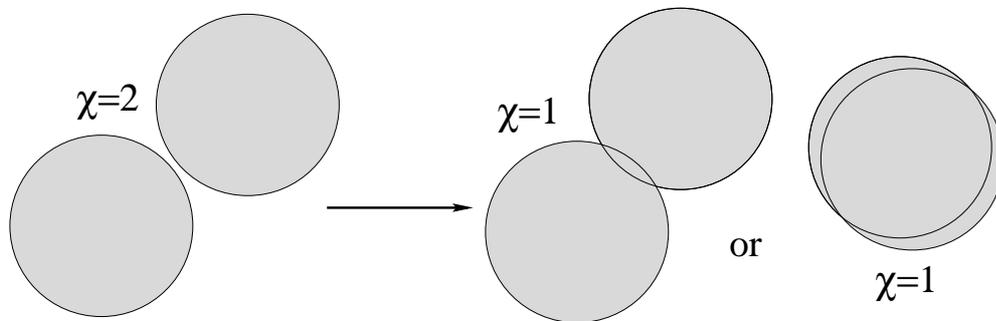


Abbildung 9.2: Effektive Anziehung des rein topologischen Systems mit $\mathcal{H} \propto \chi$: durch Clustering der Scheiben minimiert sich die Energie des Systems.

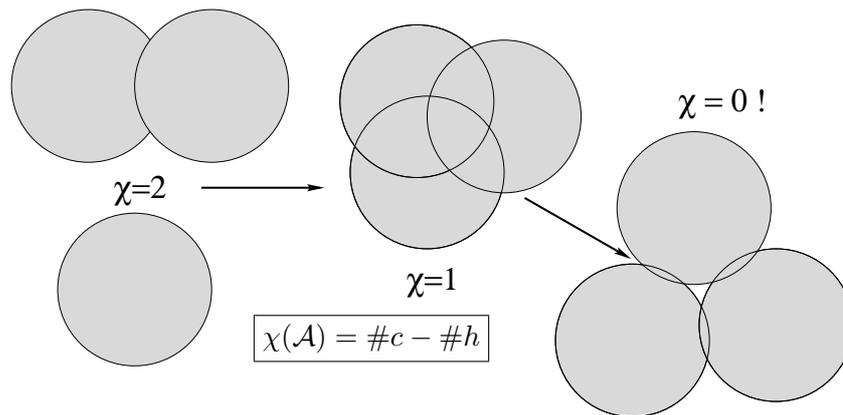


Abbildung 9.3: Effektive Repulsion des rein topologischen Systems mit $\mathcal{H} \propto \chi$: die Bildung von Löchern minimiert die Energie des Systems und verhindert den Kollaps der überlappenden Scheiben.

sich berühren oder stark überlappen, minimiert sich die Energie mit $\chi = 1$ (Abb. 9.2). Die

Scheiben spüren eine kurzreichweitige effektive Anziehung, die zu einem Gas-Flüssig Phasenübergang führen kann.

Eine Ensemble von 3 und mehr Scheiben verringert ebenfalls seine Energie durch das Zusammenclustern in beliebiger Form. Die Energie wird noch weiter minimiert, wenn die Scheiben ein Loch bilden, da die Eulercharakteristik $\chi(\mathcal{A})$ in 2 Dimensionen durch die Differenz der Anzahl der Cluster $\#c$ und der Löcher $\#h$ gegeben ist (Abb. 9.3). Dies ist jedoch nur möglich, wenn der Überlapp der Scheiben nicht zu stark ist. Dies führt zu einer effektiven Repulsion, so dass sich eine feste Phase mit langreichweitiger Ordnung ausbilden könnte. Man beachte, dass die Bildung der Löcher manifest Mehrkörperwechselwirkungen zwischen 3 oder mehr Scheiben voraussetzt.

Wir zeigen im folgenden die Ergebnisse aus den Simulationen mit einigen, die verschiedenen Phasen illustrierenden *snapshots*.

9.4.2 Gas-Flüssig Phasenübergänge

Die Simulationen bestätigen den erwarteten Gas-Flüssig Phasenübergang. Die Abbildung 9.5 zeigt stellvertretend für alle gemessenen Phasenübergänge erster Ordnung Messdaten aus den Simulationen im großkanonischen Ensemble. Bei allmählich anwachsendem chemischen Potential μ beobachtet man bei $\mu\beta \approx 4.8$ einen scharfen diskontinuierlichen Sprung in allen Observablen, von denen hier das Volumen $M_0(\beta, \mu)$ und die Eulercharakteristik $\chi(\beta\mu) = \pi M_2(\beta\mu)$ in dimensionslosen Einheiten aufgetragen sind. Nach dem Phasenübergang in die flüssige Phase beobachtet man eine hohe Bedeckung $\frac{M_0}{|\Omega|} > .8$ und eine große Anzahl von Löchern, die durch die stark negative Eulercharakteristik χ angezeigt werden.

Die Abbildung 9.4 zeigt bei der gleichen Temperatur $\tilde{T} = .628$ (vgl. Abb. 9.6) *snapshots* der Gas- und der Flüssig-Phase direkt vor und nach dem Phasenübergang erster Ordnung. In der Gas-Phase beobachtet man die Ausbildung meist nicht stabiler, thermisch fluktuierender Cluster; nach dem Phasenübergang die thermische Fluktuation von Löchern auf verschiedenen Längenskalen.

Die durch Simulationen im großkanonischen Ensemble gewonnenen Phasendiagramme sind in der Abbildung 9.6 dargestellt. Man sieht einen weit ausgedehnten Gas-Flüssig Koexistenzbereich des *softcore* Systems in der Temperatur-Dichte Ebene. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man extreme Phasensprünge von Dichten $n := \rho m_0$ nahe Null mit meist vereinzelt Scheiben zu höheren Dichten $n > 1.5$ (vgl. Abb. 9.5). Bei *hardcore* Systemen wird durch die harten Kerne der Überlapp der Scheiben eingeschränkt, wodurch sich der Gas-Flüssig Koexistenzbereich stark verkleinert. Man beobachtet somit das *crossover* Verhalten beim Übergang von vollüberlappenden Scheiben ($\delta = 0$) zu einem Hartkugelsystem ($\delta = 1$) ohne Gas-Flüssig Phasenübergang.

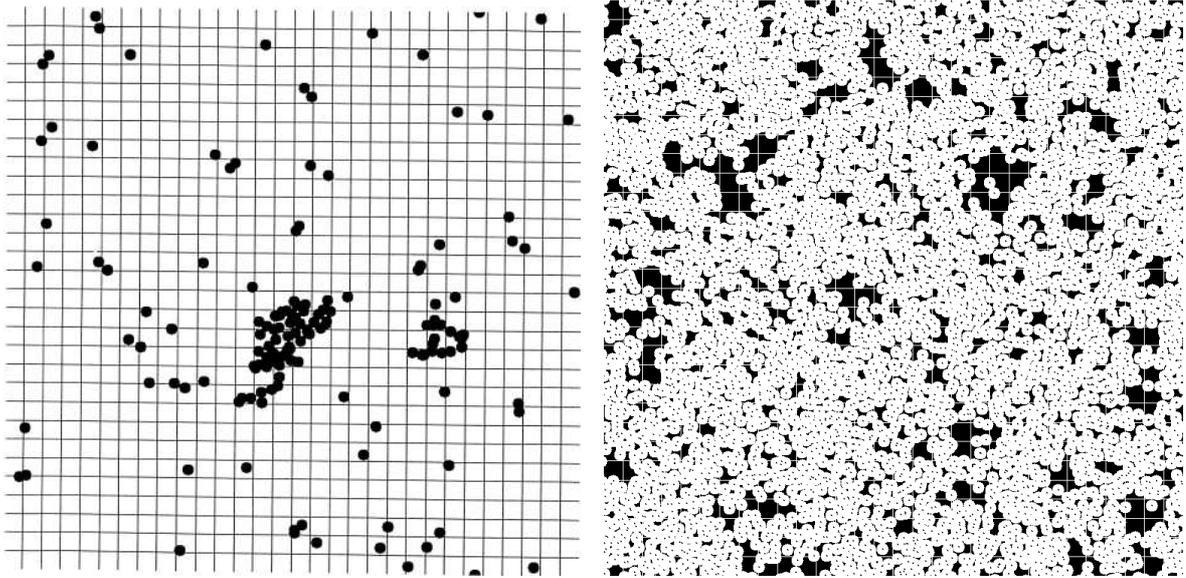


Abbildung 9.4: *Snapshots* des Gas-Flüssig Phasenüberganges voll überlappender Scheiben mit rein topologischem Hamiltonian $\mathcal{H} = M_2$: $\tilde{T} = .628$ (vgl. Abb. 9.6). Die Bildung meist nicht stabiler Cluster in der Gas-Phase wird nach dem Phasenübergang durch thermisch fluktuierende Löcher verschiedener Längenskalen abgelöst.

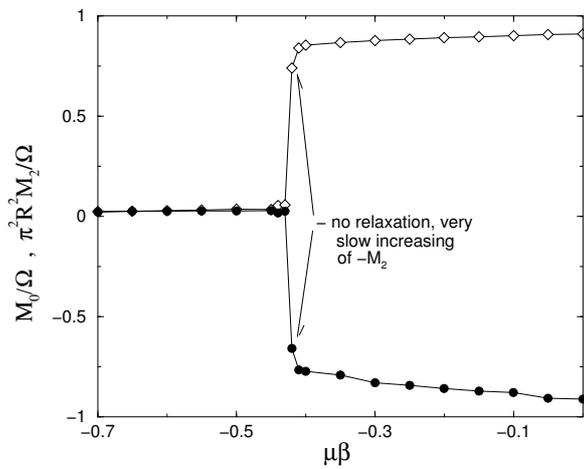


Abbildung 9.5: Phasenübergang erster Ordnung eines *hardcore* Systems ($\delta = .4$) mit rein topologischen Hamiltonian $\mathcal{H} = M_2$ im großkanonischen Ensemble: $\tilde{T} = .628$ (vgl. Abb. 9.6). Es zeigt sich ein diskontinuierlicher Sprung in allen Observablen bei etwa $\mu\beta \approx 4.8$.

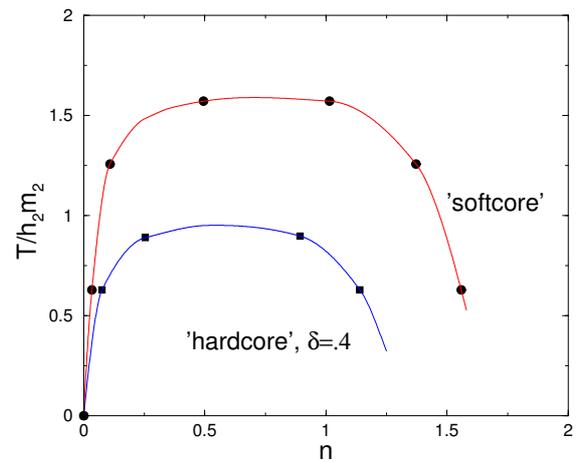


Abbildung 9.6: Phasendiagramm des rein topologischen Systems ($\mathcal{H} = M_2$) mit und ohne *hardcore*. Der Gas-Flüssig Phasenübergang ist beim *hardcore* System gegenüber den voll überlappenden Scheiben generisch unterdrückt. Er verschwindet für ein reines Hartkugelsystem ($\delta = 1$).

9.4.3 Flüssige Phase, Korrelationsfunktionen

Im diesem Kapitel wird das Temperaturverhalten der flüssigen Phase des Systems voll überlappender Scheiben näher untersucht. Eine tiefere Einsicht wird hier durch den Ver-

gleich der Minkowski-Maße $M_0(\beta)$ mit herkömmlichen 2-Punktkorrelationsfunktionen und zusätzlich mit Korrelationsfunktionen der Bedeckung gewonnen. Die Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen sind im Streuexperiment direkt messbar.

Die Korrelationsfunktion der Bedeckung $S^{(2)}(\vec{x}, \vec{y})$ (5.15) ist im Kapitel 5.2.2 eingeführt worden.

Die 1-Punktkorrelationsfunktion in diesem Falle der Koordinaten \vec{r}_i der Scheiben entspricht einfach der Dichte:

$$\rho(\vec{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle . \quad (9.6)$$

Die 2-Punktkorrelationsfunktion, d.h. die Wahrscheinlichkeit einen Körper an der Stelle \vec{r}_a und gleichzeitig einen Körper bei \vec{r}_b zu finden, ist dann mit

$$g(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_a - \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (9.7)$$

gegeben. Eine geeignete Normierung ergibt sich über die Korrelationsfunktion g_P *poissonverteilter* Körper

$$g_P(\vec{r}_a, \vec{r}_b) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_a - \vec{r}_i) \right\rangle \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_j) \right\rangle = \rho^2 \quad (9.8)$$

mit

$$\tilde{g}(\vec{r}_a, \vec{r}_b) := \frac{g}{g_P} = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_a - \vec{r}_i) \right\rangle \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_j) \right\rangle .$$

Die Abbildung 9.7 zeigt die flüssige Phase direkt nach dem Phasenübergang ($n = 1.381$) bei höherer Temperatur $\tilde{T} = 1.257$ (r. Flanke Abb. 9.6). Man erkennt die Tendenz der $N = 3634$ Scheiben zur Clusterbildung. Zwei oder mehr Scheiben werden oft an beinahe derselben Stelle gefunden. Ein Collaps des Systems ist dennoch nicht zu beobachten. Die Eulercharakteristik beträgt $\chi = -550$, was in etwa die Größenordnung der Anzahl der Löcher repräsentiert. Die Bedeckung von $\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .71$ ist nur wenig geringer als die von *poisson*verteilten Scheiben gleicher Anzahl ($\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .75$). Das System spürt demnach die effektiv anziehende Wirkung des topologischen Hamiltonian $\mathcal{H} = M_2$ (vgl. Abb. 9.2). Die Korrelationsfunktionen (Abb. 9.9,9.10) vermitteln weitere Einsichten. Bei der 2-Punktkorrelationsfunktion $g(r)$ der Koordinaten der Scheiben, sieht man einen scharfen Peak bei $\frac{r}{m_1} \rightarrow 0$. r bezeichnet hier den Abstand der Scheiben untereinander und $m_1 = R$ den Radius der monodispersen Scheiben. Dies bestätigt die Tendenz der Scheiben sich auf engstem Raum übereinander zu schieben. Bei Ansicht des *snapshots* (Abb. 9.7) nicht zu vermuten, ist der zweite kleinere Peak bei

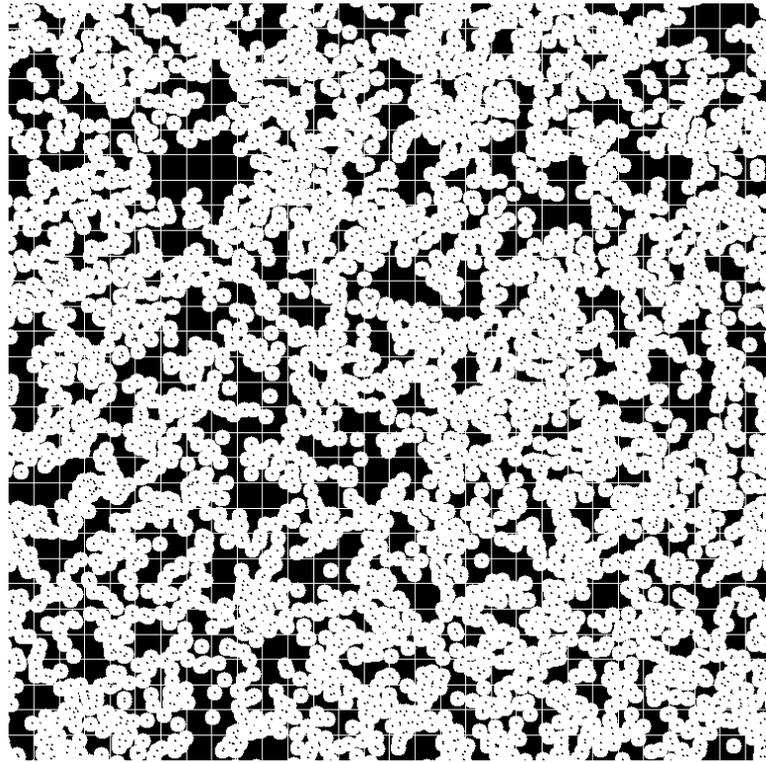


Abbildung 9.7: *Snapshot* der flüssigen Phase des topologischen Systems mit Hamiltonian $\mathcal{H} = M_2$: $\tilde{T} = 1.257$, $N = 3634$, $\chi \approx -550$. Die Koordinaten der voll überlappenden Scheiben sind durch *dots* gekennzeichnet. Bei höheren Temperaturen sind die Scheiben häufig beinahe vollständig ineinandergeschoben ($\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .71$). Trotzdem kollabiert das System nicht.

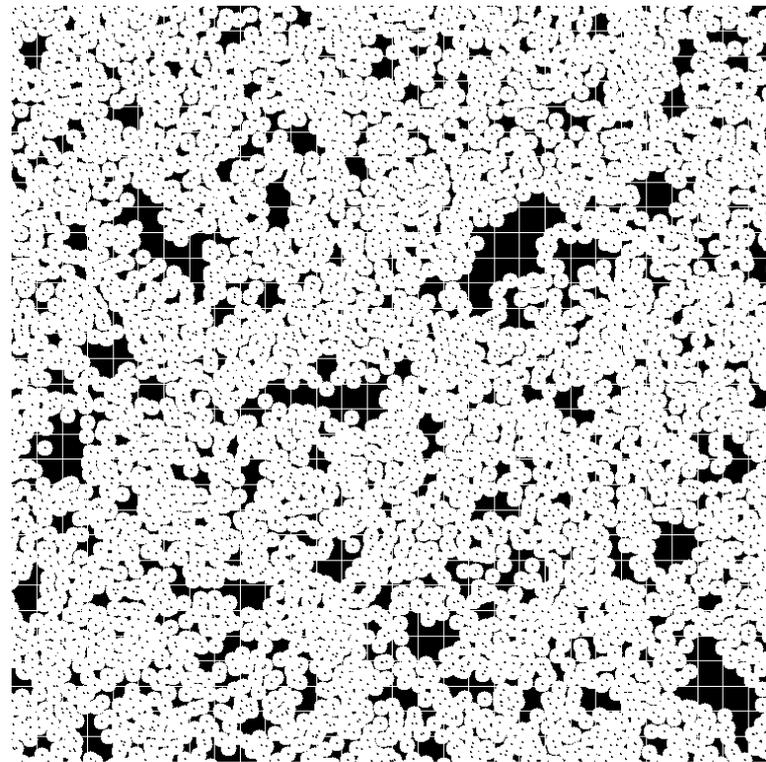


Abbildung 9.8: *Snapshot* der flüssigen Phase des topologischen Systems mit $\mathcal{H} = M_2$ bei tieferer Temperatur: $\tilde{T} = .628$, $N = 4023$, $\chi \approx -2000$. Durch die Proliferation von Löchern kann die Innere Energie erheblich minimiert werden. Dies verursacht einen bevorzugten Abstand $r \approx 2R$ der Scheiben, der sie auseinandertreibt ($\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .865$).

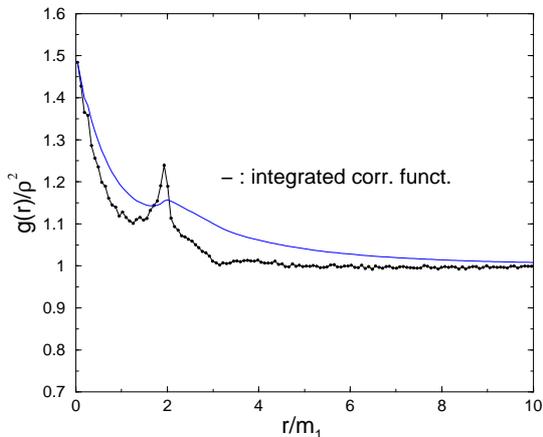


Abbildung 9.9: 2-Punktkorrelationsfunktion der Koordinaten der flüssigen Phase (*snap* Abb. 9.7): $\mathcal{H} = M_2$, $\tilde{T} = 1.257$, $N = 3634$, $\frac{M_0}{|\Omega|} = .71$, $\chi \approx -550$. Der Peak bei $\frac{r}{m_1} \rightarrow 0$ zeigt die Tendenz zu engster Clusterung der Scheiben.

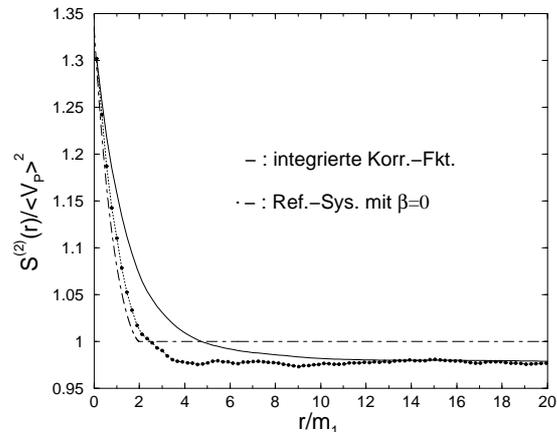


Abbildung 9.10: Korrelationsfunktion der Überdeckung der flüssigen Phase (*snap* Abb. 9.7): s.l. $S^{(2)}(r)$ sinkt schnell bis zu einem Abstand $r \approx 5m_1$ auf das Niveau für große Abstände nicht korrelierter Bedeckung.

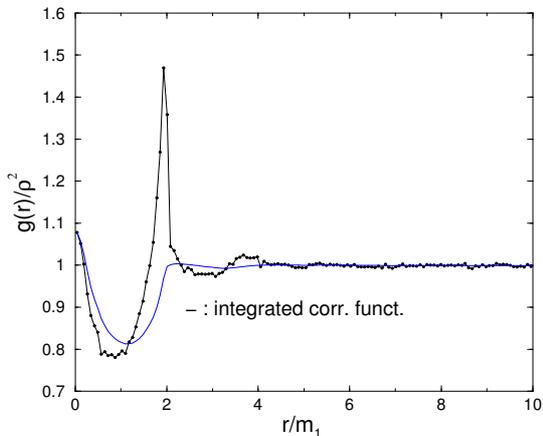


Abbildung 9.11: 2-Punktkorrelationsfunktion der flüssigen Phase bei kälterer Temperatur (*snap* Abb. 9.8): $\mathcal{H} = M_2$, $\tilde{T} = .628$, $N = 4023$, $\frac{M_0}{|\Omega|} = .865$, $\chi \approx -2000$. Bei niedrigerer Temperatur ist der Peak bei $\frac{r}{m_1} \approx 0$ zugunsten desjenigen bei $\frac{r}{m_1} \approx 2$ erheblich verkleinert. Der bevorzugte endliche Abstand der Scheiben treibt die Scheiben auseinander.

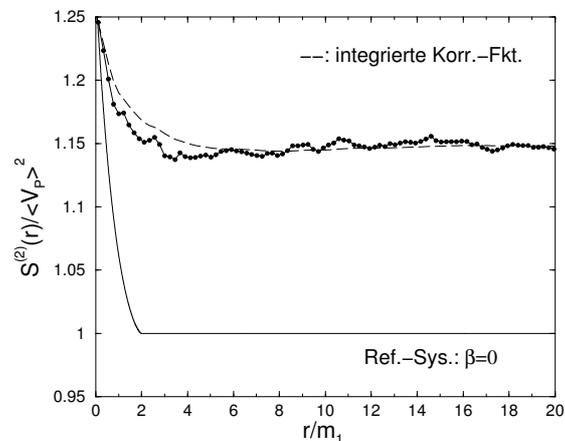


Abbildung 9.12: Korrelationsfunktion der Überdeckung der flüssigen Phase (*snap* Abb. 9.8): s.l. $S^{(2)}(r)$ (Abb. 9.12) fällt bis zu einem Minimum bei $\frac{r}{m_1} \approx 3$ schnell ab und steigt danach wieder leicht an. Bedeckung und Löcher sind bei niedrigerer Temperatur stärker korreliert.

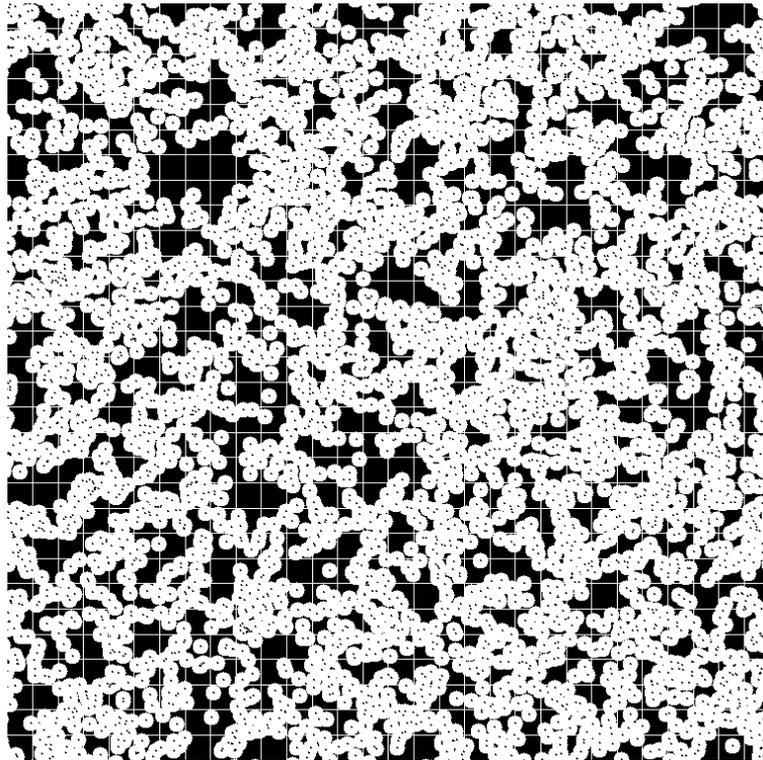


Abbildung 9.7: *Snapshot* der flüssigen Phase des topologischen Systems mit Hamiltonian $\mathcal{H} = M_2$: $\tilde{T} = 1.257$, $N = 3634$, $\chi \approx -550$. Die Koordinaten der voll überlappenden Scheiben sind durch *dots* gekennzeichnet. Bei höheren Temperaturen sind die Scheiben häufig beinahe vollständig ineinandergeschoben ($\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .71$). Trotzdem kollabiert das System nicht.

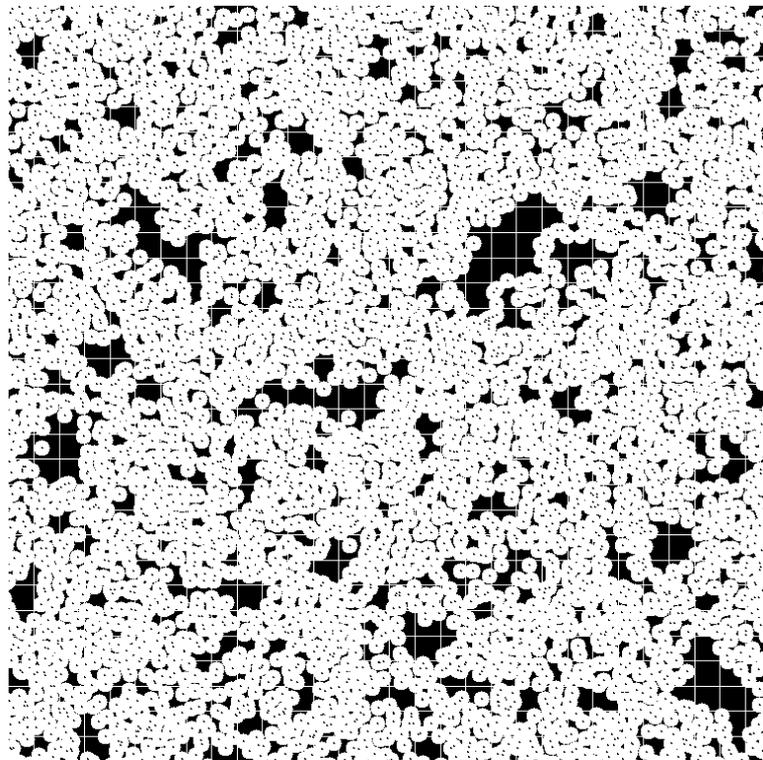


Abbildung 9.8: *Snapshot* der flüssigen Phase des topologischen Systems mit $\mathcal{H} = M_2$ bei tieferer Temperatur: $\tilde{T} = .628$, $N = 4023$, $\chi \approx -2000$. Durch die Proliferation von Löchern kann die Innere Energie erheblich minimiert werden. Dies verursacht einen bevorzugten Abstand $r \approx 2R$ der Scheiben, der sie auseinandertreibt ($\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .865$).

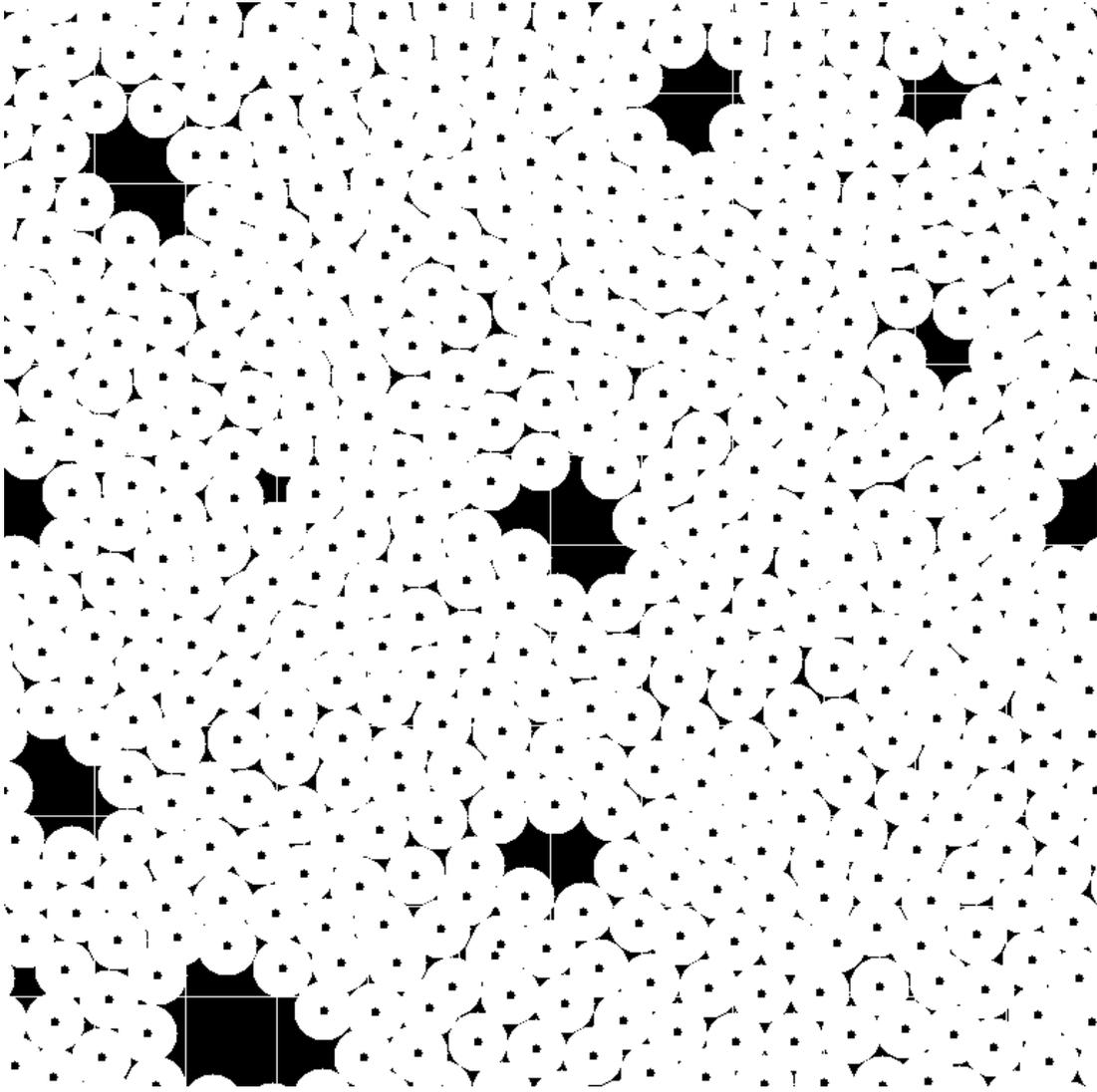


Abbildung 9.13: Topologisches System nahe der kristallinen Phase bei $\tilde{T} = .0849$, $n = 1.10$: $N = 455$, $\#h = -\chi = 859$. Im Phasendiagramm Abb. 9.18 mit ∇ gekennzeichnet. Das System nähert sich der festen hexagonalen Phase mit zwei Löchern pro Scheibe.

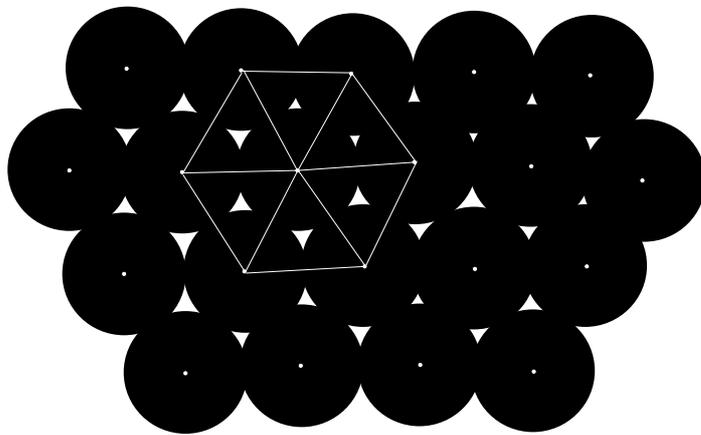


Abbildung 9.14: Feste hexagonale Phase überlappender Scheiben: es findet sich die maximale Anzahl von $-\chi = 2N$ Löchern. Der reduzierte Nächste Nachbar Abstand $\frac{r_{nn}}{2R}$ liegt zwischen $\frac{\sqrt{3}}{2} = .8660$ und 1.

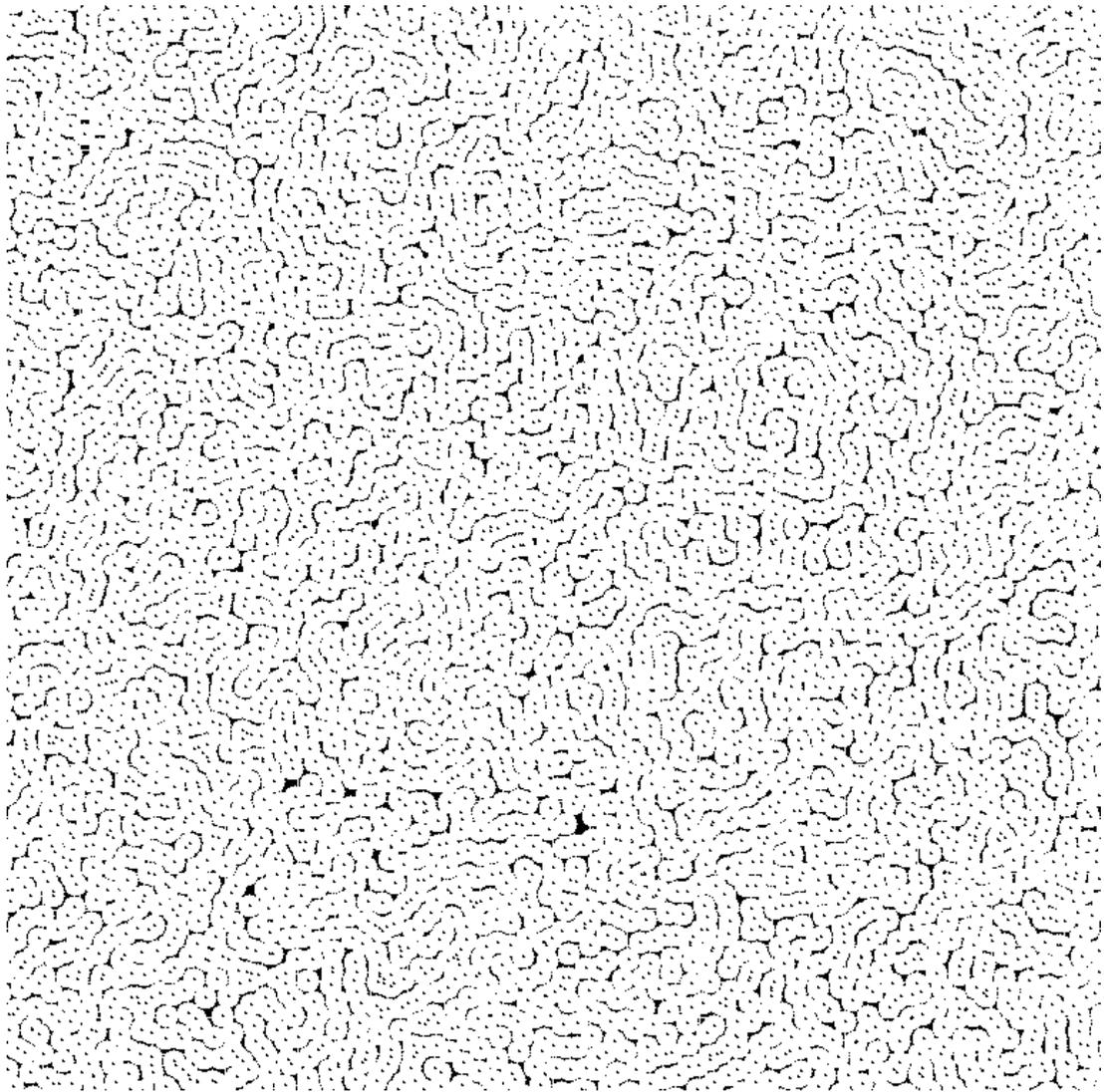


Abbildung 9.15: *Remelting* der hexagonalen Struktur (Abb. 9.13,9.14) in ein System raumzeitlich fluktuierender Scheibenschlangen bei niedriger Temperatur $\tilde{T} = .209$: $N = 4398$, $\#h = -\chi = 6760$. Im Phasendiagramm Abb. 9.18 mit \diamond gekennzeichnet. Die enorme Zahl von $-\chi = 6760$ kleinen Löchern ist mit bloßem Auge nicht zu erkennen und korrespondiert mit den sich in bestimmter Weise aneinanderschmiegender Schlangen (s. Abb. 9.16).

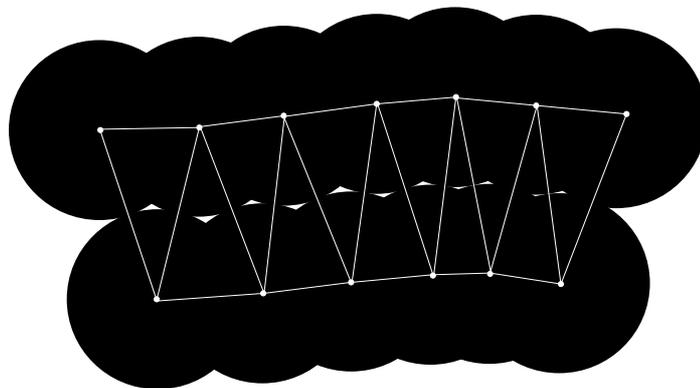


Abbildung 9.16: Verzerrtes hexagonales Gitters überlappender Scheiben bei hohen Dichten: das Gitter ist in Ausbreitungsrichtung der Würmer komprimiert, was prinzipiell die maximale Anzahl von $-\chi = 2N$ Löchern ermöglicht.

Wenn überlappende Scheiben in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind, findet man die maximale Anzahl von zwei Löchern pro Partikel ($-\chi = 2N$), sofern der reduzierte Nächste Nachbar Abstand $\frac{r_{nn}}{2R}$ zwischen $\frac{\sqrt{3}}{2} = .8660$ und 1 liegt (s. Abb. 9.14). Im vorliegenden Falle (Abb.9.13) ist das Verhältnis der Löcher $\#h \approx -\chi$ zur Teilchenzahl N mit $\frac{\chi}{N} = 1.89$ etwas kleiner als 2, entsprechend der nicht perfekt hexagonalen Anordnung in der Simulation.

Man beachte, dass ein in einer Raumrichtung gestauchtes hexagonales Gitter (Abb. 9.16) ebenfalls zwei Löcher pro Partikel und damit die minimale Innere Energie $U_N = -\frac{1}{\pi}2N$ aufweisen kann (s. Abb. 9.16). Wie auch die Simulationen belegen bevorzugt das System jedoch das nicht gestauchte Gitter. Bei diesem haben die Scheiben mehr Bewegungsspielraum ohne Löcher zu vernichten, was die Entropie S maximiert und damit die Freie Energie $F = E - TS$ minimiert. B. Groh und K. Mecke [GM01] bestätigen den hexagonalen Grundzustand des Systems durch theoretische Untersuchungen mit Dichte Funktional Näherungen, die zeitgleich zu den hier vorgestellten Simulationen in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurden (s. Kap. 9.4.5).

Bei kalten aber höheren Temperaturen von $\tilde{T} = .209$ und gleicher Dichte $n = 1.10$ (\triangleright Abb. 9.18) sind die Konfigurationen denen der Abbildung 9.13 gleich. Die Kopplung ist immer noch so stark, dass sich teilweise ein hexagonales Gitter ausbildet. Die Steifigkeit der Systeme ließ jedoch trotz der durchgeführten *simulated annealing* Prozedur, also dem allmählichen Verringern der Temperatur bei für jede Temperatur langen Relaxationszeiten, den vollständigen Übergang in das thermodynamische Gleichgewicht nicht zu.

Ausgehend von dieser beinahe kristallinen Struktur wurde bei dieser niedrigen Temperatur $\tilde{T} = .209$ die Dichte von $n = 1.10$ auf $n = 1.67$ durch Erhöhung des Druckes gesteigert (\diamond Abb. 9.18). Man beobachtet dabei ein *remelting* des Systems in eine räumlich komplexe fluide Phase bei sehr hoher Bedeckung $\frac{M_0}{|\Omega|} = .989$ (s. Abb. 9.15). Das Raum-Zeit-Muster ist charakterisiert durch agile wurmartige Scheibenschlangen, welche sich mit geringem Überlapp an die benachbarten Scheibenschlangen anschmiegen. Obwohl die hexagonale Struktur verschwindet, wurde erstaunlicherweise ein extrem hohes Verhältnis $\frac{-\chi}{N} = \frac{6760}{4398} = 1.54$ der Anzahl der Löcher zu der Scheibenanzahl gemessen. Der Mechanismus, der die sehr kleine Innere Energie $U_N = -\frac{1}{\pi}1.54N$ ermöglicht, ist in der Abbildung 9.16 dargestellt. Das hexagonale Gitter ist an jeder Stelle der Scheibenschlangen jeweils tangential zur Ausbreitungsrichtung komprimiert, was im Prinzip die maximale Anzahl von zwei Löchern pro Scheibe erlaubt.

9.4.5 Vergleich mit Dichtefunktionaltheorie und Hochtemperaturnäherung

Das abschließende Kapitel zur Untersuchung des topologischen Systems mit $\mathcal{H} = M_2$ vergleicht zusammenfassend die Ergebnisse der Simulationen mit den Hochtemperaturnäherungen des Kapitels 8.3.2 und den Untersuchungen mit Hilfe einer angepassten Dichtefunktionaltheorie von B. Groh und K. Mecke [GM01].

Zur Beschreibung inhomogener Systeme ist die Dichtefunktionaltheorie geeignet. Diese

basiert auf einer Darstellung des großkanonischen Potentials $J(T, \mu)$ als Minimum eines geeigneten Funktionals $J([\rho(\vec{r})]; T, \mu)$ bezüglich der inhomogenen Teilchendichte $\rho(\vec{r})$. Die Minimierung bezüglich des Variationsparameters $\rho(\vec{r})$ liefert den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu den Variablen T und μ mit dem großkanonischen Potential $J = F - \mu N = \min_{\{\rho(\vec{r})\}} J[\rho(\vec{r})]$. Das geeignete morphologische Dichtefunktional $J([\rho(\vec{r})]; \beta, \mu)$ ergibt sich durch eine Entwicklung in β der Zustandssumme (2.28) bei rein topologischem Hamiltonian mit

$$J[\rho(\vec{r})] = \rho(\vec{r}) \ln(\rho(\vec{r})m_0) - \rho(\vec{r}) + \mu \int_{\Omega} d^3r \rho(\vec{r}) + \int_{\Omega} d^3r \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) + \beta \int_{\Omega} d^3r m_2[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (9.9)$$

wobei $V(\vec{r})$ ein mögliches externes Potential und $m_2[\rho(\vec{r})]$ wieder die Mittelwerte *poisson*-verteilter Körner (2.21) angibt. Für die Herleitung und ausführliche Beschreibungen wird hier auf [GM01] verwiesen.

Die Abbildung 9.17 zeigt eine typische Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ bei minimiertem großkanonischen Potential $\min_{\{\rho(\vec{r})\}} J[\rho(\vec{r})]$ in der Festen Phase. Die Dichtefunktionaltheorie sagt hier ein regelmäßiges hexagonales Gitter vorher, was durch die Simulationen (Kap. 9.4.4) bestätigt werden konnte.

Die Abbildung 9.18 vergleicht das vollständige Phasendiagramm der morphologischen DFT mit der Hochtemperaturnäherung (Kap. 8.3.2) und den Simulationen dieses Kapitels 9.4.

Im Gas-Flüssig Regime ist das Dichtefunktional (9.9) nicht mehr lokal. Der letzte Term von (9.9) ergibt dann einfach $\beta M_2(\rho)$, d.h. den Mittelwert für $T \rightarrow \infty$, so dass die morphologische DFT (Abb. 9.18 durchgezogen) mit der Hochtemperaturnäherung (Gl. 8.2) in der ersten Ordnung zusammenfällt (\square in Abb. 9.18). Mögliche Fehler der voneinander unabhängig berechneten Gas-Flüssig Phasenübergänge sind somit auszuschließen. Die Vorhersage der Näherungen des ersten Fluid-Fluid Phasenüberganges wird in den Simulationen (Kap. 9.4.2) bestätigt (\bullet Abb. 9.18). Die Ausdehnung des Koexistenzbereiches in der Dichte von $n \approx 0$ bis $n \approx 1.7$ ist in beiden Fällen etwa gleich. Jedoch liegt in der Temperatur $\frac{1}{\beta}$ die Näherung gegenüber den Messwerten der Simulationen dreimal zu niedrig, obwohl diese in der ersten Ordnung keine Schwankungen, d.h. keine Fluktuationen der Energie (vgl. Kap. 5.2.1,8.1), berücksichtigt. Starke Fluktuationen bedingen in realen Systemen stets eine Erniedrigung der Temperatur des kritischen Punktes, also ein den hier vorliegenden Messungen vollkommen entgegengesetztes Verhalten. Dementsprechend liegt der kritische Punkt der Hochtemperaturnäherung zweiter Ordnung (Abb. 8.6 Kap. 8.4.2) noch tiefer und damit noch weiter vom Tatsächlichen ($\tilde{\beta} \approx 0.65$) entfernt. Dies unterstreicht nocheinmal die Relevanz höherer Momente als der der zweiten Ordnung und damit die Bedeutung von Mehrkörperwechselwirkungen im System; auch im flüssigen Regime bei höheren Temperaturen spielt die Repulsion bereits eine wesentliche Rolle (vgl. Kap. 9.4.3), die als eine direkte Folge der

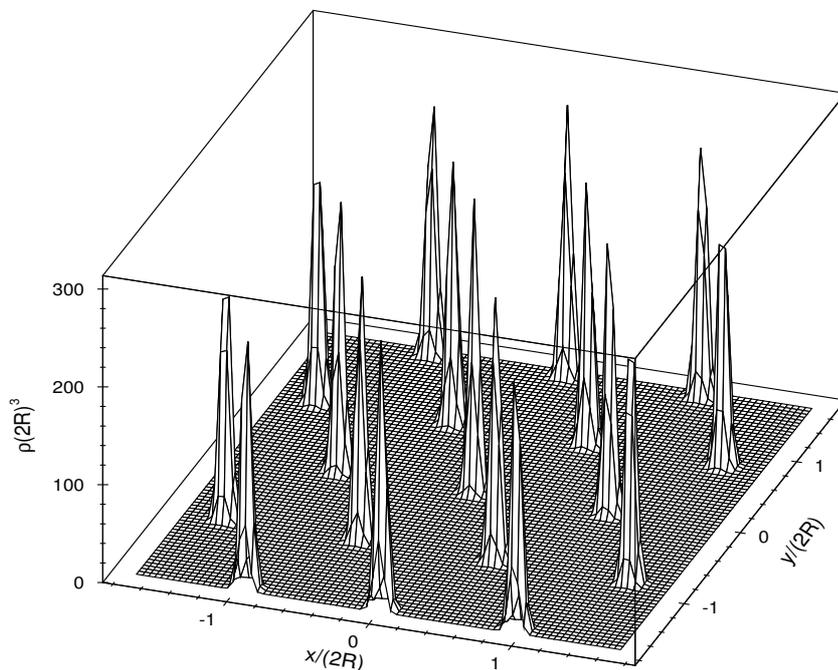


Abbildung 9.17: Der Grundzustand des Systems voll überlappender Scheiben mit topologischem Hamiltonian $\mathcal{H} = M_2$ wird in einer morphologischen Dichtefunktionaltheorie als hexagonales Gitter vorausgesagt: die Abbildung aus [GM01] zeigt eine typische Dichteverteilung in der Festen Phase bei $\beta = 8.639$, $n = 2.1465$ (vgl. Phasendiagramm Abb. 9.18).

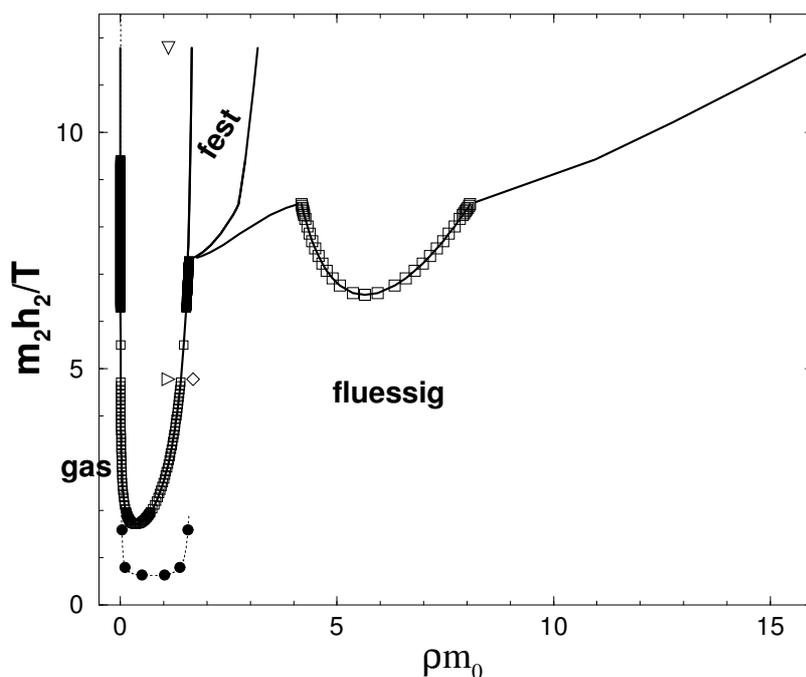


Abbildung 9.18: Vergleich der Phasendiagramme der Dichtefunktionaltheorie und der Ergebnisse der Simulationen bei rein topologischem Hamiltonian $H = M_2$: durchgezogene DFT; \square HTN(O1) Gas-Flüssig Koexistenz; \bullet Simulationen Gas-Flüssig Koexistenz; ∇ (*snap* Abb. 9.13), \triangleright Simulationsversuch feste Phase; \diamond (*snap* Abb. 9.15) Simulation *remelted solid*.

Mehrkörperwechselwirkungen von drei oder mehr Körnern erklärt werden kann (Kap. 9.4.1).

Die in den Simulationen vorgenommenen *scans* bei tiefen Temperaturen und mäßigen Dichten ($n = 1.10$) (∇ Abb. 9.17, *snap* Abb. 9.13) bestätigen die Vorhersage der morphologischen DFT einer zusätzlichen festen Phase. Die deutliche Ausprägung eines hexagonalen Gitters konnte jedoch auch bei deutlich höheren Temperaturen ($\tilde{\beta} = 4.78$) als bei denjenigen des Festen Regimes der DFT beobachtet werden (\triangleright Abb. 9.17).

Ebenfalls bei dieser höheren Temperatur $\tilde{\beta} = 4.78$ zeigten Simulationen *scans* den Übergang von der festen Phase in die flüssige Phase (*remelting*) bei zunehmender Dichte $n = 1.10 \dots 1.67$ (\diamond Abb. 9.17, *snap* Abb. 9.15).

Die Simulationen des topologischen Systems bestätigen insgesamt die qualitativen Vorhersagen des vollständigen Phasendiagrammes der morphologischen DFT.

9.5 Volumen getriebene Systeme

Der Hamiltonian ist durch die Bedeckung $M_0(\mathcal{A})$ der Konfiguration $\mathcal{A} = \sum_i \cup K_i$ überlappender Körner K_i gegeben:

$$\boxed{\mathcal{H}(\mathcal{A}) = M_0(\mathcal{A}) .} \quad (9.10)$$

Es resultiert eine effektiv anziehende Wirkung zwischen den Körpern, wobei durch Vielfachüberlappungen manifest Mehrkörperwechselwirkungen beteiligt sind. Diese werden in den Simulationen vollständig berücksichtigt, da der im Kapitel 3.4 vorgestellte Algorithmus auch bei einem Kollaps der Körper (s. Abb. 4.2) die Minkowski-Funktionale der Konfigurationen nicht nähert, sondern exakt bestimmt. Bei voll überlappenden Scheiben ($\delta := \frac{R_h}{R} = 0$), dem Widom-Rowlinson Modell [WR70], führte dies in der parallelen Implementation jedoch zu einer schlechten *load balance* zwischen den Prozessorknoten (s. Kap. 4.1.1), so dass der durch die Hochtemperaturnäherungen vermutete Gas-Flüssig Phasenübergang (Kap. 8.3.1) nicht nachgewiesen werden konnte. Mit Hilfe der seriellen Implementation des Algorithmus (Kap. 4.1.2) soll in Kürze erneut die Simulation des reinen Widom-Rowlinson Modelles erfolgen.

Die Erweiterung des Widom-Rowlinson Modelles durch Einführung eines *hardcore* ($\delta > 0$) verhindert nicht endliche Dichten im Konfigurationsraum. Das so abgeänderte Modell dient zur direkten Abbildung kolloidaler Suspensionen (s. Kap. 1.2.1, 1.2.2).

Es folgen die auch in [BM01a] veröffentlichten Ergebnisse der Simulationen des 2-dimensionalen kolloidalen Systems.

9.5.1 Phasenverhalten des kolloidalen Systems

Der Hamiltonian \mathcal{H} der Konfiguration \mathcal{A} überlappender *hardcore* Scheiben K_i^{R,R_h} mit Radius R ist dann gegeben durch:

$$\boxed{\mathcal{H}(\mathcal{A}) = \sum_{i \neq j=1} V(\vec{x}_i, \vec{x}_j) + M_0(\mathcal{A})} \quad (9.11)$$

mit

$$V(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \begin{cases} 0 & : |\vec{x}_i - \vec{x}_j| \geq 2R_h \\ \infty & : |\vec{x}_i - \vec{x}_j| < 2R_h, \end{cases} \quad (9.12)$$

wobei \vec{x}_i die Mittelpunktskoordinaten einer Scheibe K_i^{R, R_h} bezeichnet.

Die Simulationen bestätigen den aufgrund der effektiven Anziehung erwarteten Gas-Flüssig Phasenübergang. Die Abbildung 9.19 zeigt stellvertretend für alle gemessenen Phasenübergänge erster Ordnung Messdaten aus den Simulationen im großkanonischen Ensemble. Bei allmählich anwachsendem chemischen Potential μ beobachtet man bei $\mu\beta \approx 2.03$ einen

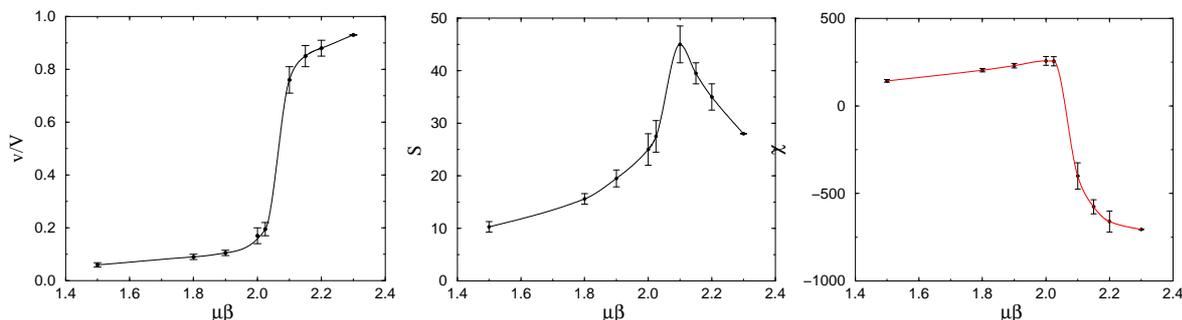


Abbildung 9.19: Isotherme des kolloidalen Systems ($\delta = .4$) bei $\tilde{T} = .355$ (vgl. Phasendiagramm Abb. 9.24) der bedeckten Fläche V , der Länge S des Randes der Flüssigkeit und der Eulercharakteristik χ , die die Topologie des Systems beschreibt. Bei anwachsendem chemischen Potential im großkanonischen Ensemble beobachtet man bei $\mu\beta = 2.03$ den Phasenübergang erster Ordnung durch die diskontinuierliche Änderung in den Observablen.

diskontinuierlichen Sprung in allen Observablen, von denen hier das Volumen $V = M_0(\beta, \mu)$, die Oberfläche $S = 2\pi M_1$ und die Eulercharakteristik $\chi(\beta\mu) = \pi M_2(\beta\mu)$ aufgetragen sind. Das Maximum der Eulercharakteristik wird dabei kurz vor dem Phasenübergang in der Gas-Phase erreicht. χ zeigt beim Phaseübergang einen großen Sprung von positiven zu stark negativen Werten. Die Länge der Grenzlinie S der Flüssigkeit erreicht sein Maximum genau nach dem Phasensprung ($\mu\beta = 2.10$) in der flüssigen Phase. Dagegen ist die bedeckte Fläche V , proportional zur Inneren Energie U des Systems, eine monoton wachsende Funktion mit unsteter Zunahme beim Gas-Flüssig Phasenübergang.

Das beschriebene qualitative Phasenverhalten der Morphologie des Systems wurde bei allen gemessenen Phasenübergängen beobachtet. Die Abbildung 9.20 zeigt dazu *snapshots* aus den Simulationen der koexistierenden Gas- und Flüssigphase bei einer Temperatur $\tilde{T} = .365$ nahe dem kritischen Punkt $\tilde{T}_c = .368$ (vgl. Phasendiagramm Abb. 9.24). In der Gasphase (l.) zeigen sich bei mäßiger Bedeckung isolierte Scheiben sowie fluktuierende nicht stabile Cluster verschiedener Längenskalen. Die Eulercharakteristik ist positiv entsprechend der Vielzahl der Komponenten mit nur wenig Löchern innerhalb der Cluster. Bei der koexistierenden flüssigen Phase beobachtet man eine nahezu inverse Morphologie. Statt der Cluster findet man nun fluktuierende nicht stabile Löcher verschiedener Längenskalen bei hoher Bedeckung und somit

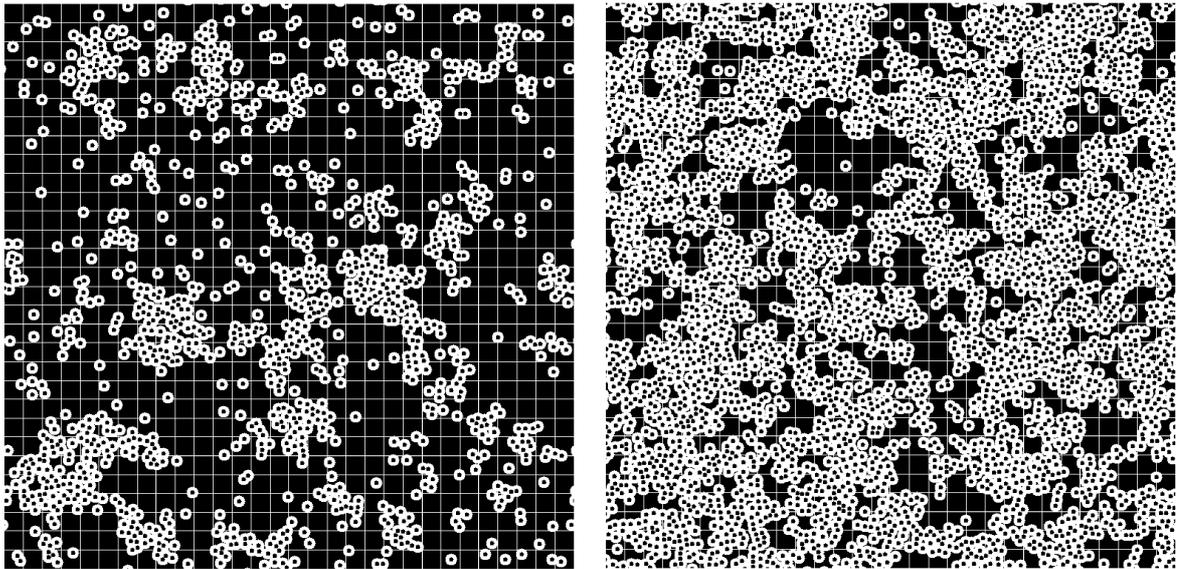


Abbildung 9.20: *snapshots* des kolloidalen Systems beim Gas-Flüssig Phasenübergang bei einer Temperatur $\tilde{T} = .365$ nahe dem kritischen Punkt $\tilde{T}_c = .368$: die teilweise zusammenhängenden Strukturen in der Gas-Phase (l.) entsprechen den bei Annäherung an den kritischen Punkt größer werdenden unbedeckten Bereichen in der flüssigen Phase.

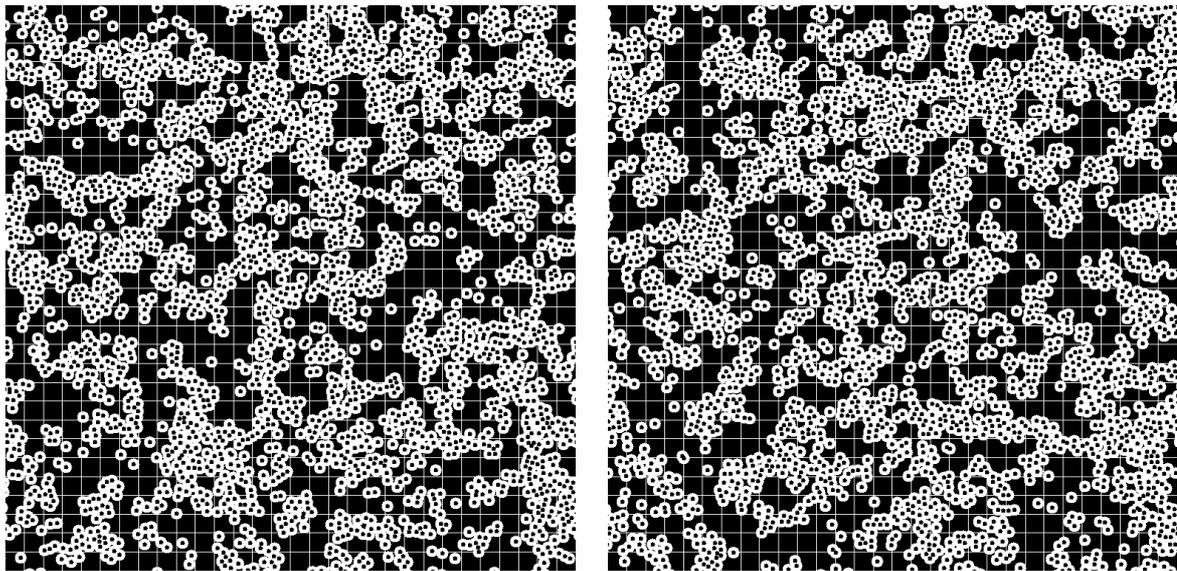


Abbildung 9.21: Zwei *snapshots* des kolloidalen Systems am kritischen Punkt $\tilde{T}_c = .368$, $n_c = .82$: Es zeigen sich vielfach vernetzte, komplexe Strukturen auf allen Längenskalen sowohl der Komponenten als auch der Löcher. Auf der Abbildung links spannt sich beispielsweise ein percolierendes Loch in der Mitte des Systems von unten nach oben. Auf der Abbildung rechts zieht sich ein percolierender Cluster von der Mitte des linken Randes zum rechten Rand oben.

hoher Innerer Energie $U \propto V$. Die Eulercharakteristik ist dementsprechend stark negativ (vgl. Abb. 9.19).

Die Abbildung 9.21 zeigt zwei *snapshots* des Systems am kritischen Punkt $\tilde{T}_c = .368$, $n_c =$

.82. Die Temperatur ist nur um $\Delta\tilde{T} = .003$ erhöht. Es bilden sich vielfach vernetzte Cluster auf allen Längenskalen. Vereinzelte Scheiben sind ebenso zu finden wie unendliche, das ganze System durchziehende Domänen. Für die nicht bedeckten Bereiche findet man ein analoges Verhalten. Man beobachtet ebenfalls vielfach vernetzte, fluktuierende Strukturen auf allen Längenskalen bis hin zu unendlich großen, perkolierenden Löchern. Die Eulercharakteristik im Verhältnis zur Teilchenzahl N ist entsprechend nahe 0: $\frac{\chi}{N} \approx \frac{25}{2160} \approx .01$ (vgl. Abb. 9.23).

Zusätzliche Messungen zur Strukturbildung oberhalb des kritischen Punktes sind im Kapitel 9.5.3 dargestellt. Das Phasendiagramm im Vergleich mit der Hochtemperaturnäherung (Kap. 8.3.1) folgt abschließend im Kapitel 9.5.4.

9.5.2 Morphologische Störungsrechnung

Im allgemeinen können die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale korrelierter Scheiben mit Radius R durch

$$\begin{aligned}\bar{m}_0(n) &= 1 - e^{-nf(x,c^{(m)})}, \\ \bar{m}_1(n) &= nu(x,c^{(m)})e^{-xf(x,c^{(m)})}, \\ \bar{m}_2(n) &= n \left(e(x,c^{(m)}) - n(u(x,c^{(m)}))^2 \right) e^{-nf(x,c^{(m)})}\end{aligned}\tag{9.13}$$

angegeben werden [BM01a]. Die Funktionen $f(n, c^{(m)})$, $u(n, c^{(m)})$ und $e(n, c^{(m)})$ hängen dabei von der normierten Dichte $n = \rho\pi R^2$ und der Familie der m -Punktskorrelationsfunktionen $c^{(m)}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_m)$ der Mittelpunkte \vec{x}_i der Scheiben ab. In niedrigster Ordnung, d.h. für eine Näherung durch einen Gauß-Poisson Prozess, erhält man die korrelierten Mittelwerte über die 2-Punktkorrelationsfunktion $g(\vec{r})$ (Gl. 9.7) mit $c^{(2)}(\vec{r}) = (g(r) - 1)\rho^2$:

$$\begin{aligned}f(n) &= 1 - \frac{1}{2\rho} \int_{\mathbb{R}^2} d\vec{r} c^{(2)}(\vec{r}) \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{|\vec{r}|}{2R} - \frac{2}{\pi} \frac{|\vec{r}|}{2R} \sqrt{1 - \left(\frac{|\vec{r}|}{2R}\right)^2} \right) \\ u(n) &= 1 - \frac{1}{2\rho} \int_{\mathbb{R}^2} d\vec{r} c^{(2)}(\vec{r}) \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{|\vec{r}|}{2R} \right) \\ e(n) &= 1 - \frac{1}{2\rho} \int_{\mathbb{R}^2} d\vec{r} c^{(2)}(\vec{r}) \Theta(2R - |\vec{r}|) .\end{aligned}\tag{9.14}$$

Die Klammerausdrücke ganz rechts entsprechen den Minkowski-Funktionalen von jeweils zwei sich überlappenden Scheiben K_R mit Abstand $|\vec{r}|$. Für eine *Poisson*-Verteilung mit $g(\vec{r}) = 1$ ergibt sich einfach $f^{(P)}(n, c^{(m)}) = u^{(P)}(n, c^{(m)}) = e^{(P)}(n, c^{(m)}) = 1$. Für einen *hardcore* Prozess mit genäherter Korrelationsfunktion

$$g(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |\vec{r}| < 2R_h \\ 1 & |\vec{r}| \geq 2R_h \end{cases}\tag{9.15}$$

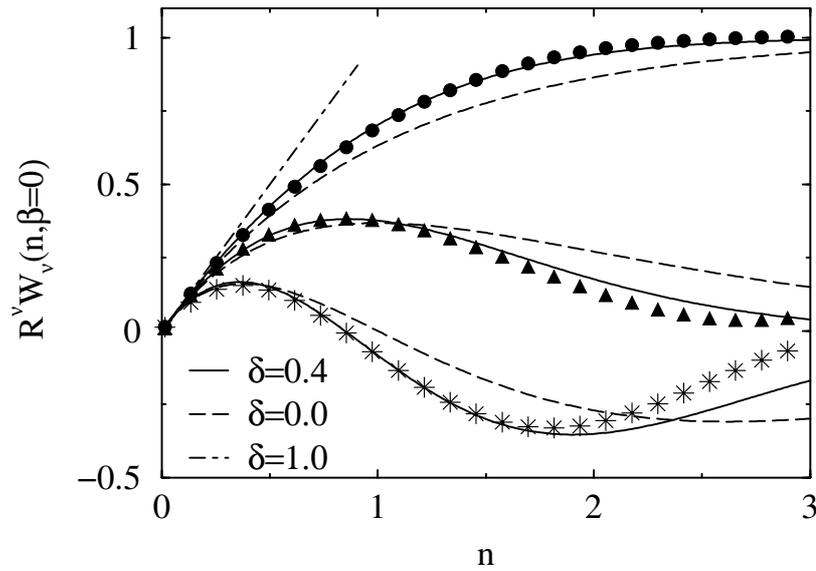


Abbildung 9.22: Isotherme bei $\beta = 0$ der bedeckten Fläche $V = W_0$, der Länge der Grenzlinien $S = 2W_1$ und der Eulercharakteristik $\chi = \frac{1}{\pi}W_2$: die theoretischen Vorhersagen (Gl. 9.13,9.16) für das kolloidale System ($\delta = .4$, Symbole) stimmen für kleinere Dichten ($n < 1.5$) recht gut mit den Simulationsergebnissen überein.

erhält man mit $\delta = \frac{R_h}{R} < 1$ durch Einsetzen in (9.14)

$$\begin{aligned}
 f^{(hc)}(R, D) &= 1 + \frac{x}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \delta \sqrt{1 - \delta^2} (1 + 2\delta^2) - \frac{2}{\pi} (1 - 4\delta^2) \arccos \delta \right) \\
 u^{(hc)}(R, D) &= 1 + x \left(1 - \frac{2}{\pi} \delta \sqrt{1 - \delta^2} - \frac{2}{\pi} (1 - 2\delta^2) \arccos \delta \right) \\
 e^{(hc)}(R, D) &= 1 + 2x\delta^2 .
 \end{aligned} \tag{9.16}$$

Über die Gleichungen (8.2), (8.5), (9.13) und (9.16) können nun alle thermodynamischen Größen des *hardcore* Systems zur Konstruktion des Phasendiagrammes bestimmt werden (vgl. Kap. 8.1,8.2). Der Grenzfall $\delta = 0$ führt auf die thermodynamischen Größen des idealen Gases überlappender Scheiben zurück.

In der Abbildung 9.22 werden die Mittelwerte der bedeckten Fläche $V = W_0$ (\bullet), der Länge der Grenzlinien der Flüssigkeit $S = 2W_1$ (\triangle) und der Eulercharakteristik $\chi = \frac{1}{\pi}W_2$ ($*$) für verschiedene Verhältnisse $\delta = \frac{R_h}{R}$ des harten Kernes (R_h) zur Größe der Scheiben (R) gezeigt. Während für das reine Hartkugelsystem ($\delta = 1$, Punkt-Strich) und die vollständig überlappenden Scheiben ($\delta = 0$, Strich) keine Abweichungen zwischen numerischen und theoretischen Ergebnissen festgestellt werden können, findet man für das kolloidale System ($\delta = .4$) nach Auswertung der Simulationen (Symbole) deutliche Abweichungen in S und χ von der theoretischen Näherung (9.13,9.16, Linien) für größere Dichten $n > 1.5$. Für die bedeckte Fläche sind die Unterschiede vernachlässigbar; die Fitfunktion (Gl. 5.5, Kap. 5.1.3) der Messdaten

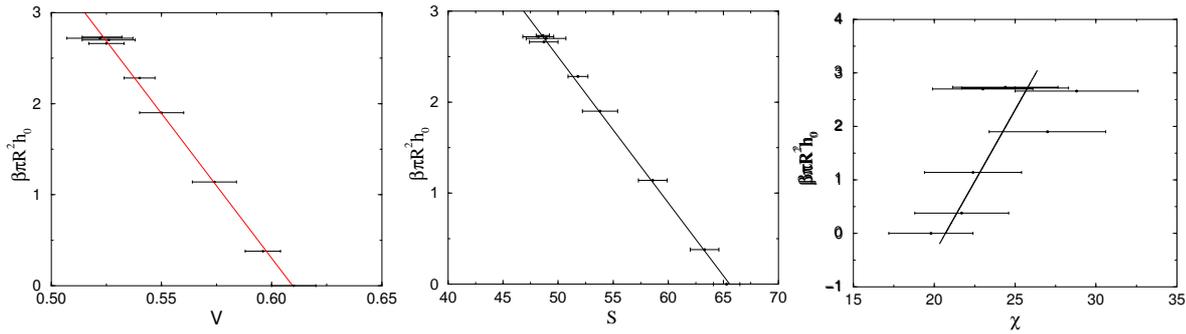


Abbildung 9.23: *Isodensity curves* der morphologischer Maße V, S, χ bei der kritischen Dichte $n_c = m_0 \rho_c = 0.82$ ($\delta = .4$): die inverse Temperatur $\tilde{\beta}$ variiert von 0 bis zum kritischen Punkt mit $\tilde{\beta}_c = 2.72$.

wurde für die Hochtemperaturnäherung des kolloidalen Systems (Kap. 8.3.1) verwendet.

9.5.3 Minkowski-Maße der Kolloide oberhalb des kritischen Punktes

Untersucht wurde das Verhalten der Minkowski-Maße bei Annäherung an den kritischen Punkt ($n_c = .82, \tilde{\beta}_c = 2.72$) im kanonischen Ensemble ($N = 2157$). Aufgenommen wurden die Daten relaxierter Systeme für 8 verschiedene Temperaturen von $\tilde{\beta} = 0$ bis $\tilde{\beta}_c = 2.72$. Die *isodensity curves* (Abb. 9.23) [deutsch?] zeigen für alle Minkowski-Maße eine lineare Abhängigkeit in der inversen Temperatur $\tilde{\beta} := \pi R^2 h_0 \beta$. Bei sinkender Temperatur ($\beta > 0$) führt die effektiv anziehende Wirkung des Hamiltonian $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = M_0(\mathcal{A})$ auch oberhalb des kritischen Punktes zur Aggregation und damit zu einer Abnahme der bedeckten Fläche V und der Länge der Grenzlinien S der Benetzungsschicht der Kolloide. Die Eulercharakteristik χ wächst ganz leicht an, wobei das Verhältnis von χ zur Teilchenzahl N mit $\frac{\chi}{N} \approx \frac{25}{2160} \approx .01$ sehr klein ist. Bei kritischer Dichte ρ_c findet man demnach etwa gleich viele Komponenten wie Löcher. Bei zunehmender Kopplung und Aggregation bis zur kritischen Temperatur verschwinden sowohl Löcher als auch viele isolierte Cluster, d.h. kleinere Strukturen werden durch größere bei anwachsender Korrelationslänge ersetzt (vgl. Abb. 9.21).

Die lineare Abhängigkeit der Minkowski-Maße $m_\nu(\rho, T) \propto \beta$ über einen weiten Bereich der Werte von β lässt vermuten, dass die Momente bis zur zweiten Ordnung im wesentlichen das thermodynamische Verhalten von *hardcore* Systemen bis zu tieferen Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes bestimmen. Die Innere Energie lässt sich dann darstellen durch

$$u(\beta, \rho) = \frac{\partial f}{\partial \beta} = \sum_{\nu=0}^d h_\nu m_\nu(\beta, \rho) \approx c_1(\rho) + c_2(\rho)\beta \quad , \quad (9.17)$$

so dass die Entwicklung der Freien Energie $f := \frac{\beta F}{|\Omega|}$ in β (Gl. 8.1) mit den Schwankungen $m_{\mu\nu}$ der Minkowski-Funktionale abbricht (Gl. 8.2).

9.5.4 Phasendiagramm, Vergleich mit Hochtemperaturnäherung

Die Abbildung 9.24 links zeigt für das kolloidale System mit $\delta = .4$, also bei einer Benetzungsschicht $L = 1.5 R_h$ der Kolloide (vgl. Kap. 1.2.2), das Phasendiagramm im Vergleich zur Hochtemperaturnäherung. Die Messdaten aus den Simulationen (\bullet) belegen für tiefere Temperaturen ($\tilde{T} \approx .30$) die Koexistenz meist isolierter kolloidaler Partikel geringer Dichte n , welche einzeln von der Benetzungsschicht umgeben sind, mit einer Phase hoher Dichte, in welcher die Partikel sich nahezu frei in einer Flüssigkeit der Vereinigung der Benetzungsschichten bewegen können. Bei der Temperatur $\tilde{T} = .292$ steigt beispielsweise die Bedeckung M_0 der überlappenden *hardcore* Scheiben beim Phasenübergang von $\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .1$ auf $\frac{M_0}{|\Omega|} \approx .9$ an. Eine stärkere Verjüngung des Koexistenzbereiches ergibt sich erst bei Temperaturen in

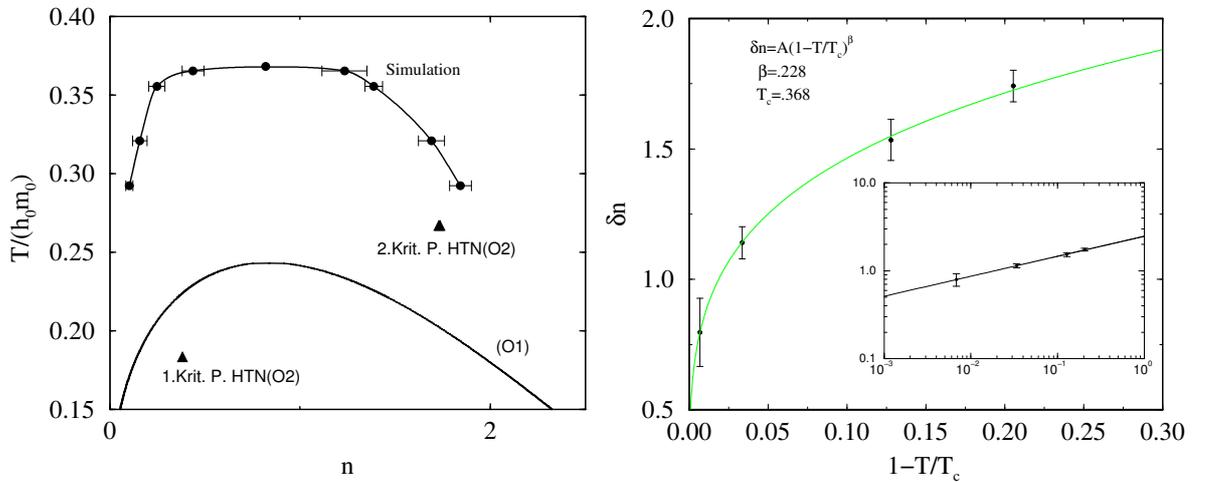


Abbildung 9.24: Phasendiagramm des kolloidalen Systems mit $\mathcal{H}(\mathcal{A}) = M_0(\mathcal{A})$ und $\delta = 0.4$: die Simulationen (\bullet) zeigen einen ausgedehnten Gas-Flüssig Koexistenzbereich, der sich erst in der Nähe des kritischen Punktes stärker verjüngt. Der kritische Exponent $\beta = .228$ (r.) stimmt nicht mit dem der Ising-Universalitätsklasse ($\beta = .125$) überein. Die Hochtemperaturnäherungen bis zur zweiten Ordnung genügen nicht zur quantitativen Beschreibung des Gas-Flüssig Phasenverhaltens.

der Nähe des kritischen Punktes $\tilde{T}_c = .368$ (*snap* Abb. 9.20 mit $\tilde{T} = .365$). Mit der Wahl des Ordnungsparameters

$$\delta n \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta, \quad (9.18)$$

der Differenz der koexistierenden Dichten, lässt sich nun der kritische Exponent β zu $.228$ bestimmen (Abb. 9.24 r.). Wie die Abbildung zeigt umfassen die Messergebnisse jedoch nur etwa $1\frac{1}{2}$ Dekaden in der reduzierten Temperatur $1 - \frac{T}{T_c}$. Aufgrund des skalaren Ordnungsparameters δn erwarten wir daher ein *crossover* Verhalten zur Ising-Universalitätsklasse mit $\beta = \frac{1}{8} = .125$ bei weiterer Annäherung an den kritischen Punkt. Weitere Simulationen zur Bestimmung der kritischen Exponenten und damit der Universalitätsklasse des Systems sind dringend erforderlich.

Die in der Hochtemperaturnäherung berechnete Phasenkoexistenz (O1 Abb. 9.24) ist in keiner guten Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen, da der kritische Punkt mit $\tilde{T}_c = .234$ zu wesentlich tieferer Temperatur verschoben ist. Die kritische Dichte $n = .83$ der Näherung stimmt dagegen mit der gemessenen bei $n = .82$ erstaunlich genau überein. Aufgrund des für Mittlere-Feld-Näherungen typischen kritischen Exponenten $\beta = .5$ (vgl. Kap. 8.3.1) ist die Zweiphasenkoexistenz in der Nähe des kritischen Punktes weniger eckig. Das Ziel einer effektiven Theorie (Kap. 9.5.2 Gl. 9.13,9.16), die die thermodynamischen Eigenschaften des kolloidalen Systems abhängig von der Dicke der Benetzungsschicht $L(T)$ beschreiben kann, erfordert in Zukunft die Weiterentwicklung der Mittlere-Feld-Näherungen, bevor die analytischen Ausdrücke mit Ergebnissen von Experimenten, wie z.B. Siliciumkolloiden in Lutidine-Wasser Mischungen, verglichen werden können. Die Hochtemperaturnäherung zweiter Ordnung (O2 Abb. 9.24) beschreibt das System noch erheblich schlechter (vgl. Kap. 8.4.1); eine effektive Theorie sollte daher noch höhere Momente als die der Schwankungen $\frac{\partial^2 f}{\partial \beta^2}(\rho) = -m_{00}(\rho)$ (Gl. 8.1,8.2) berücksichtigen.

Zusammenfassung

Die räumliche Struktur physikalischer Systeme wird in der statistischen Physik immer wichtiger. So wurden beispielsweise in letzter Zeit immer genauere Messverfahren, wie z.B. die Computer-Tomographie, entwickelt, mit denen zwei- und dreidimensionale reale Systeme auf nano- und mikroskopischer Längenskala im Ortsraum abgebildet werden können. Die Komplexität und Unterschiedlichkeit der Systeme wird unmittelbar anschaulich in der Ausprägung charakteristischer räumlicher Muster, welche das menschliche Auge oft intuitiv zu unterscheiden vermag. Viele physikalische Eigenschaften hängen dabei wesentlich von der Form und Konnektivität der Muster ab (s. Einleitung Kap. 1.1). Die Physik steht daher vor der Aufgabe die komplexen räumlichen Informationen auch fluktuierender Systeme auf relevante Ordnungsparameter zu reduzieren, um die Strukturen und deren Übergänge quantifizieren zu können. Der herkömmlichen Methode, die Strukturen durch die Bestimmung von 2-Punkt-Korrelationsfunktionen näher aufzulösen, steht die integralgeometrische Beschreibung der Muster durch morphologische Maße, den Minkowski-Funktionalen, gegenüber.

In dieser Arbeit gelang die Entwicklung effizienter Algorithmen zur Bestimmung der Minkowski-Maße im Kontinuum sowohl in zwei als auch in drei Dimensionen. Die Präzision der Messergebnisse hängt dabei ausschließlich von der numerischen Ungenauigkeit der Computer selber ab. Genauigkeiten bis zur 13-ten Stelle stellen hier den Normalfall dar. Die Algorithmen und Programme werden im zweiten Teil der Arbeit bei morphometrischen Untersuchungen sowohl von *poisson*-verteilten geometrischen Körpern als auch von korrelierten Systemen, wie beispielsweise wechselwirkenden Kolloiden, benötigt. Höhere Korrelationen werden dabei durch die Messung der Minkowski-Maße bei sogenannten Punktprozessen in integraler Form erfasst. Die im ersten Teil der Arbeit dargestellten Algorithmen ermöglichen aufgrund ihrer Schnelligkeit die erstmalig durchgeführten Monte-Carlo Simulationen morphologisch wechselwirkender Geometrien im Kontinuum, deren Ergebnisse u.a. im dritten Teil der Arbeit vorgestellt werden. Erstmals werden hier im Kontinuum sämtliche Mehrkörperwechselwirkungen zwischen den Körpern vollständig berücksichtigt, die zu bisher nicht gekannten Phasenübergängen, wie dem Schmelzen einer festen hexagonalen Phase in eine neue fluide Phase agiler wurmartiger Strukturen, führten. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse innerhalb der drei Teile dieser Arbeit kurz zusammengefasst.

Zunächst bindet die Einleitung (Kap. 1), wie auch kleinere Abschnitte in den jeweiligen Kapiteln, die Arbeit in den wissenschaftlichen Kontext. Sie fokussiert zugleich auf die direkte Anwendbarkeit des Modelles überlappender wechselwirkender Körper auf kolloidale Suspensionen und Topologie getriebene Systeme.

Das Kapitel 2 (Teil I: Methode, Modell) führt in das Modell wechselwirkender überlappender Körper und die wichtigsten integralgeometrischen Theoreme mit den Minkowski-Funktionalen ein. Das Boolesche Kornmodell erfährt eine potentielle Modifikation durch zentrierte harte Kerne. Das Widom-Rowlinson Modell [WR70] Volumen getriebener überlappender Kugeln wird durch den allgemeinsten morphologischen Hamiltonian [Mec94, Mec96b, LMW95] bestehend aus einer Linearkombination der $d + 1$ Minkowski-Maße erweitert.

Im Kapitel 3 (Algorithmus) wird als ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit der neue Algorithmus zur Bestimmung der Minkowski-Funktionale beliebig geformter überlappender Körper im Kontinuum vorgestellt. Es werden mit Hilfe des Satzes von Gauss ausschließlich analytische Relationen verwendet. Durch mehrfache Anwendung des Satzes von Gauss, der dimensional Reduktion (Kap. 3.5.1), wird das Verfahren von zwei auf $d > 2$ erweitert und für das Beispiel überlappender polydisperser Kugeln konkret ausgeführt. Der Algorithmus wurde bereits zur morphologischen Analyse großräumiger Strukturen im Universum genutzt [Krü00, KM01]. Zusätzliche erstellte Algorithmen betreffen Konfigurationen überlappender Scheiben mit Loch, die hier einfach als Ringscheiben bezeichnet werden.

Der Algorithmus wurde sowohl auf parallelen Supercomputern mit bis zu 128 Prozessoren im SIMD Programmiermodell als auch auf herkömmlichen *workstations* seriell implementiert und erfolgreich getestet. Dies bereitet die zukünftige Nutzung der Algorithmen auf heutigen Supercomputern vor, die nur noch das MIMD Programmiermodell unterstützten (Programm Kap. 4).

Im Kapitel 5 (Teil II: Morphometrische Untersuchungen, Mittelwerte und Schwankungen) werden analytische integralgeometrische Resultate für voll überlappende Körper mit Messungen durch die im ersten Teil vorgestellten Algorithmen und Programme verglichen. Im speziellen Fall der sehr aufwendigen Berechnung der Schwankungen überlappender Scheiben führte dies zu einer nachträglichen Fehlerkorrektur (vgl. [Mec94] u. [Mec01]). Durch die letztlich volle Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen sind Fehler in den Algorithmen und Programmen nahezu auszuschließen. Die erstmals gemessenen Mittelwerte und Schwankungen von *hardcore* Systemen sind analytisch nicht bestimmbar und stehen nun für weitere statistische Untersuchungen wie den Hochtemperaturnäherungen im Kapitel 8 zur Verfügung.

Die Resultate der Messungen der Mittelwerte überlappender Ringscheiben (Kap. 6) sind ebenfalls in vollkommener Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen aus [Mec94]. Die Messungen geben somit Anlass zu einer allgemeineren mathematischeren Formulierung, die zusätzlich bestimmte Klassen nicht konvexer Körper berücksichtigt. Sie sind zugleich ein

guter Test der speziellen Algorithmen und Programme für Ringscheiben (Kap. 3.6).

Punktprozesse mit skalierenden Ringscheiben eignen sich insbesondere zur Charakterisierung räumlicher Verteilungen mit relevanten höheren und langreichweitigen Korrelationen. Bei einer ersten Anwendung bestanden die zugrunde liegenden realen Datensätze aus den Koordinaten von nur etwa 1000 zweidimensionalen Kolloiden. Die Ergebnisse des Kapitels 7 zeigen wie trotz der geringen Statistik durch die Messung der Minkowski-Funktionale bei wachsenden Radius fluide, hexatische und kristalline Phasen unterscheidbar werden.

Die wichtigsten Ergebnisse des dritten Teils der Arbeit, der morphologischen Thermodynamik, sind mit den Auswertungen der erstmals durchgeführten Simulationen im Kontinuum neuer Modelle komplexer Flüssigkeiten gegeben (Kap. 9). Untersucht wurden ein rein topologisch getriebenes System und die Abbildung einer 2-dimensionalen kolloidalen Suspension. Es zeigt sich bei beiden Systemen, dass das Phasenverhalten und die Strukturbildung wesentlich durch Mehrkörperwechselwirkungen der teilweise oder ganz überlappenden Körper bestimmt ist. Die vergleichend durchgeführten Hochtemperaturnäherungen des Kapitels 8 ließen ebenfalls vermuten, dass höhere Momente und Korrelationen als die erster und zweiter Ordnung für das physikalische Verhalten der Systeme höchst relevant sein müssen. Beim topologisch getriebenen System zeigen die Simulationen bisher nicht gekannte und sehr verschiedenartige Strukturen sowohl in den flüssigen als auch der festen Phase. Die Ergebnisse sind in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit denjenigen einer morphologischen Dichtfunktionaltheorie [GM01] für das System (s. Kap. 9.4.5).

Literaturverzeichnis

- [AKPM01] C. H. Arns, M. A. Knackstedt, W. V. Pinczewski, and K. R. Mecke. Euler-poincare characteristics of classes of disordered media. *Phys. Rev. E*, 63:31112, 2001.
- [AO54] S. Asakura and F. Oosawa. *J. Chem. Phys.*, 22:1255, 1954.
- [AO58] S. Asakura and F. Oosawa. *J. Polymer Sci.*, 23:1183, 1958.
- [AW60] B. J. Alder and T. E. Wainright. *Chem. Phys.*, 33:1439, 1960.
- [AW62] B. J. Alder and T. E. Wainright. *Phys. Rev.*, 127:359, 1962.
- [BB98] J. Banhart and J. Baumeister. Production methods for metallic foams. In D. Schwartz and et al., editors, *MRS Conf. Proc.*, volume 521, page 121, 1998.
- [BBA83] I. Balberg, N. Binenbaum, and C. H. Aderson. Critical behavior of the two-dimensional sticks system. *Phys. Rev. Letters*, 51(18):1605–1607, 1983.
- [BF48] T. Bonnesen and W. Fenchel. *Theorie der konvexen Körper*. 1948.
- [BLGJ⁺95] D. M. Beazley, P. S. Lohmdahl, Niels Grønbech-Jensen, R. Giles, and P. Tamayo. Parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Technical report, Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, January 1995.
- [BM00] U. Brodatzki and K. R. Mecke. Stochastic geometry of overlapping grains: Algorithm for exact determination of minkowski functionals. preprint, Wuppertal, 2000.
- [BM01a] U. Brodatzki and K. R. Mecke. Morphological model for colloidal suspensions. cond-mat/0112009; submitted to *Phys. Rev.* (12/2001), 2001.
- [BM01b] U. Brodatzki and K. R. Mecke. Monte-carlo simulation of the boolean grain model - topological phase transition. preprint, Wuppertal, 2001.
- [BM02] U. Brodatzki and K. R. Mecke. Simulating stochastic geometries: morphology of overlapping grains. *Computer Physics Communication*, 147:218–221, 2002.

- [Bro97] U. Brodatzki. Monte-Carlo simulationen stochastischer geometrien. Master's thesis, Bergische Universität Wuppertal, 1997.
- [CD74] M. Cassandro and DaFino. *Com. Math. Phys.*, 36:277, 1974.
- [Cho74] C. H. Chothia. *Nature*, 248:338, 1974.
- [CPR00] B.-H. Chen, B. Payandeh, and M. Robert. Order parameter and interfacial tension of a colloid-polymer system. *Phys. Rev. E*, 62(2):2369–2372, 2000.
- [Cro74] C. A. Croxton. *Liquid State Physics - a statistical mechanical introduction*. Cambridge University Press, 1974.
- [Die88] S. Dietrich. Wetting phenomena. In D. Domb and J. Lebowitz, editors, *Phase Transition and Critical Phenomena*. Academic, New York, 1988.
- [Dul92] F. A. L. Dullien. *Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [DVJ88] D. J. Daley and D. Vere-Jones. *An introduction to the Theory of Point Processes*. Statistics. Springer, 1988.
- [DY92] H. T. Dobbs and J. M. Yeomans. Capillary condensation and prewetting between spheres. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:10133–10138, 1992.
- [Fed80] J. Feder. *Theor. Biol.*, 87:237, 1980.
- [For84] O. Forster. *Analysis 3*. Vieweg, 1984.
- [GHR83] A. P. Gast, C. K. Hall, and W. B. Russel. Polymer-induced phase separations in nonaqueous colloidal suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 96(1):251–267, November 1983.
- [GIT98] T. Gil, J. H. Ipsen, and C. F. Tejero. Wetting controlled phase transition in two-dimensional systems of colloids. *Phys. Rev. E*, 57(3):3123–3133, 1998.
- [GK80] W. Gebhardt and U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Vieweg, 1980.
- [GM92] P. D. Gallagher and J. V. Maher. Partitioning of polystyrene latex spheres in immiscible critical liquid mixtures. *Phys. Rev. A*, 46(4):2012–2021, 1992.
- [GM01] B. Groh and K. R. Mecke. Density functional theory for overlapping spheres: solid phases. preprint, Wuppertal, 2001.
- [GSIM97] T. Gil, M. C. Sabra, J. H. Ipsen, and O. G. Mouritsen. Wetting and capillary condensation as means of protein organization in membranes. *Biophys. Journal*, 73:1728–1741, 1997.

- [Had57] H. Hadwiger. *Vorlesungen über Inhalt, Oberfläche und Isoperimetrie*. Springer, 1957.
- [Had59] H. Hadwiger. *Math. Zeitschr.*, 71:124, 1959.
- [Hal88] P. Hall. *Introduction to the Theory of Point Coverage Processes*. Wiley, 1988.
- [HR68] W. G. Hoover and F. H. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *Chem. Phys.*, 127:359, 1968.
- [IOPP95] S. M. Ilett, A. Orrock, W. C. K. Poon, and P. N. Pusey. Phase behavior of a model colloid-polymer mixture. *Phys. Rev. E*, 51(2):1344–1352, 1995.
- [JHM98] K. Jacobs, S. Herminghaus, and K. R. Mecke. Thin liquid polymer films rupture via defects. *Langmuir*, (14):965–969, 1998.
- [JK97] Y. Jayalakshmi and E. W. Kaler. Phase behavior of colloids in binary liquid mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7):1379–1382, 1997.
- [JS87] Jahn and Strey. Physics of amphiphilic layers. In J. Meunier and D. Langevin, editors, *Proceedings of the Les Houches Conference*. Springer, 1987.
- [KM95] M. L. Kurnaz and J. V. Maher. Interaction of dilute colloidal particles in a mixed solvent. *Phys. Rev. E*, 51(6):5916–5921, 1995.
- [KM01] M. Krüger and K. R. Mecke. Morphometry of spherical point patterns. in preparation for *Astron. Astrophys*, 2001.
- [KMP⁺01] M. Kerscher, K. R. Mecke, P. Schuecker, H. Böhringer, L. Guzzo, C. A. Collins, S. Schindler, S. De Grandi, and R. Cruddace. Non-gaussian morphology on large scales: Minkowski functionals of the reflex cluster catalogue. *Astronomy & Astrophysics*, 377:1–16, 2001.
- [Kön64] H. König. Ein einfacher Beweis des Gaußschen Integralsatzes. Jahresbericht 66, DMV, 1964. S.119-138.
- [Krü00] M. Krüger. Morphologische Analyse großräumiger Strukturen im Universum. Master's thesis, Bergische Universität Wuppertal, 2000.
- [KS85] M. Kahlweit and R. Strey. *Angew. Chem.*, 97:655, 1985.
- [KT73] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. *J. Phys. C*, 6:1181, 1973.
- [LB94] P. Lohmdahl and P. Baezley. no title. unpublished, February 1994.
- [LMW95] C. N. Likos, K. R. Mecke, and H. Wagner. Statistical morphology of random interfaces in microemulsions. *Chem. Phys.*, 102(23):9350–9361, June 1995.

- [Loe95a] H. Loewen. Phase separation in colloidal suspensions induced by a solvent phase transition. *Zeitschr. f. Phys. B*, 97:269–279, 1995.
- [Loe95b] H. Loewen. Solvent-induced phase separation in colloidal fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 74(6):1028–1031, 1995.
- [Loe97] H. Loewen. *Physica A*, 235:129, 1997.
- [LPP⁺92] H. N. W. Lekkerkerker, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, A. Stroobants, and P. B. Warren. *Europhys. Lett.*, 20:559, 1992.
- [LT94] D. Lynch and P. Tamayo. no title. unpublished, 1994.
- [MBW94] K. R. Mecke, Th. Buchert, and H. Wagner. Robust morphological measures for large-scale structure in the universe. *Astron. Astrophys.*, 288:697–704, 1994.
- [Mec94] K. R. Mecke. *Integralgeometrie in der Statistischen Physik. Ph.D. thesis (in German)*, volume 25 of *Reihe Physik*. Harri Deutsch, Frankfurt, 1994.
- [Mec96a] K. R. Mecke. Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems. *Phys. Rev. E*, pages 4794–4800, 1996.
- [Mec96b] K. R. Mecke. Morphological model for complex fluids. *J. Phys.: Condensed Matter*, 8:9663–9667, 1996.
- [Mec98a] K. R. Mecke. Integral geometry and statistical physics: Porous media, spinodal decomposition, and dissipative structures. *International Journal of Modern Physics B*, 12:861–899, 1998.
- [Mec98b] K. R. Mecke. Morphological thermodynamics of composite media. *Fluid Phase Equilibria*, 150/151:591–598, 1998.
- [Mec01] K. R. Mecke. Exact moments of curvature measures in the boolean model. *Journal of Statistical Physics*, 102:1343–1381, 2001.
- [Met53] N. Metropolis. *Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [MRR⁺53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. *Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [MS00] K. R. Mecke and D. Stoyan, editors. *Spatial Statistics and Statistical Physics - The Art of Analyzing and Modeling Spatial Structures*, volume 554 of *Lecture Notes in Physics*. Springer, July 2000.
- [MW91] K. R. Mecke and H. Wagner. Euler characteristic and related measures for random geometric sets. *J. Stat. Phys.*, 64:843–850, 1991.
- [NH79] D. R. Nelson and B. I. Halperin. *Phys. Rev. B*, 19:2457, 1979.

- [PPL96] W. Poon, P. Pusey, and H. Lekkerkerker. Colloids in suspense. *Physics World*, page 27, April 1996.
- [Rei87] F. Reif. *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. Walter de Gruyter, 1987.
- [Rei92] H. Reiss. *Chem. Phys.*, 96:4736, 1992.
- [RFL59] H. Reiss, H. L. Frisch, and J. L. Lebowitz. *J. Chem. Phys.*, 31(23):369, 1959.
- [RT95] M. D. Rintoul and S. Torquato. Algorithm to compute void statistics for random arrays of disks. *Phys. Rev. E*, 52(3):2635–2643, 1995.
- [Rue71] D. Ruelle. *Phys. Rev. Letters*, 27:1040, 1971.
- [SCDS97] S. Sastry, D. S. Corti, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger. Statistical geometry of particle packings. I. algorithm for exact determination of connectivity, volume, and surface areas of void space in monodisperse and polydisperse sphere packings. *Phys. Rev. E*, 56(5):5524–5543, 1997.
- [Sha80] M. Shahinpoor. *Powder Technol.*, 25:163, 1980.
- [SKM94] D. Stoyan, W. S. Kendall, and J. Mecke. *Stochastic Geometry and its Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 1994.
- [SM97] V. Sofonea and K. R. Mecke. Morphology of spinodal decomposition. *Physical Review E*, 56(4):3761–3764, 1997.
- [SM99] V. Sofonea and K. R. Mecke. Morphological characterization of spinodal decomposition kinetics. *The European Physical Journal B*, 8:99–112, 1999.
- [SM02] A. Seyfried and K. R. Mecke. Strong dependence of percolation thresholds on polydispersity. *Europhys. Lett.*, 58(1):28–34, 2002.
- [Spi97] M. Spivak. *A Comprehensive Introduction to Differential Geometry*, volume 3. Berkeley, 1997.
- [SR91] R. J. Speedy and H. Reiss. *Mol. Phys.*, 72:1015, 1991.
- [SS92] K. S. Sturgeon and F. H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 96:4651, 1992.
- [Sta89] D. Stauffer. Monte Carlo Methoden. In Kernforschungsanlage Jülich GmbH, editor, *Computersimulation in der Physik*, Jülich, 1989.
- [TLR90] S. Torquato, B. Lu, and J. Rubinstein. Nearest-neighbor distribution functions in many-body systems. *Phys. Rev. A*, 41(4):2059–2075, 1990.
- [TMB91] P. Tamayo, J. P. Mesirov, and B. Boghosian. Parallel approaches to short-range molecular dynamic simulations. In IEEE Computer Society, editor, *Procs. of the Supercomputing '91 Conference*, page 462, Albuquerque NM, 1991.

- [Tor94] S. Torquato. Unified methodology to quantify the morphology and properties of inhomogeneous media. *Physica A*, 207:79–91, 1994.
- [WBRL98] Q.-H. Wei, C. Bechinger, D. Rudhardt, and P. Leiderer. Experimental study of laser-induced melting in two-dimensional colloids. *Phys. Rev. Letters*, 81:2606–2609, 1998.
- [WGH79] N. E. Hoover K. Hanson W. G. Hoover. Exact hard-disk free volumes. *J. Chem. Phys.*, 70(4):1837–1844, 1979.
- [Wid89] B. Widom. *Chem. Phys.*, 90:2437, 1989.
- [WR70] B. Widom and J. S. Rowlinson. New model for the study of liquid-vapor phase transitions. *J. Chem. Phys.*, 52:1670–1684, 1970.
- [You79] A. P. Young. *Phys. Rev. B*, 19:1855, 1979.
- [ZLM99] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret. Two-stage melting of paramagnetic colloidal crystals in two dimensions. *Phys. Rev. Letters*, 82(13):2721–2724, March 1999.

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Siegfried Dietrich dafür, dass er die vorliegende Dissertation ermöglicht hat sowie auch für die anregenden und fachlich weiterführenden Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Klaus Mecke für die äußerst intensive und auch zeitaufwendige Betreuung. Durch seine Diskussionsbereitschaft zu jeder Zeit, sachbezogene Kritik, immer wieder die wissenschaftliche Zielrichtung der Arbeit beeinflussende Anregungen, wohlwollende Unterstützung und stete Motivation hat er zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen.

Der gesamten Arbeitsgruppe sowie auch den ehemaligen Kolleginnen und Kollegen danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die freundliche Aufnahme und die ständige Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Speziell bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Christoph Bauer, welcher mir in meiner Tätigkeit als Administrator des Computerclusters der Arbeitsgruppe Dietrich wirkungsvoll und arbeitserleichternd zur Seite stand.

Nach Weggang der Arbeitsgruppe zum Max Planck Institut für Metallforschung in Stuttgart wurde mir die Möglichkeit gegeben, in Verbindung mit Administrationstätigkeiten in der theoretischen Physik bis zum Abschluss der Promotion in Wuppertal zu verbleiben. Dafür danke ich dem Prodekan Herrn Prof. Dr. K.-H. Mütter und dem Dekan Herrn Prof. Dr. L. Paul sowie allen Kolleginnen und Kollegen der Physik in Wuppertal, welche durch Ihre freundliche Kooperationsbereitschaft auch bei Administrationstätigkeiten zu dem weiterhin sehr guten Arbeitsklima beitrugen.

Ein großer Teil der in der vorliegenden Dissertation beschriebenen morphometrischen Messungen und der Simulationen zur morphologischen Thermodynamik wurde ermöglicht durch Rechnungen auf der *Connection machine* CM5 mit 32 Knoten und 128 Prozessoren der Universität in Wuppertal. Mein Dank gilt daher dem Institut für angewandte Informatik, der ehemaligen Arbeitsgruppe Prof. Dr. Schilling und insbesondere Herrn Dr. Peer Ueberholz für seine freundliche Unterstützung. Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich dem Institut für mathematische Maschinen beim Computerzentrum der Universität Erlangen, welches mir ebenfalls einen beträchtlichen Anteil Computerzeit auf einer *Connection machine* CM5 gleicher Architektur mit 32 Knoten zur Verfügung stellte. Auch hier danke ich Herrn Dr. Peer Ueberholz für seine Vermittlung und Hilfe.

Herzlicher Dank gilt – nicht zuletzt – meiner Lebensgefährtin Frau Heike Haushalter für die liebevolle Unterstützung in allen Phasen meiner Ausbildung.