

Dichteoptimierung und Strukturanalyse von Hartkugelpackungen

Von der Fakultät für Mathematik und Informatik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl.-Math. Kristin Lochmann

geboren am 06.12.1980 in Freiberg

Gutachter: Prof. Dr. Dietrich Stoyan, Freiberg

Dr. Helmut Hermann, Dresden

Prof. Dr. Joachim Ohser, Darmstadt

Tag der Verleihung: 29.07.2009

Danksagung

Diese Arbeit entstand zum großen Teil während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Fakultät für Mathematik und Informatik der TU Bergakademie Freiberg. Als Bearbeiterin des Projektes „Computersimulation und Optimierung nanoskaliger poröser Strukturen mit sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Ganz besonders danke ich meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Dietrich Stoyan, der mich mit seiner wertvollen Erfahrung und viel Geduld unterstützt und mit konstruktiver Kritik diese Arbeit und mich persönlich gefördert hat.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Helmut Hermann und Frau Antje Elsner vom Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden für die Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen, in denen sie mir immer wieder interessante Anregungen gegeben haben.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Joachim Ohser für sein Interesse an dieser Arbeit.

Ich danke auch Herrn Prof. Dr. Nikolai Medvedev, der mir interessante Anregungen auf dem Gebiet der Mosaikstatistik gegeben hat.

Außerdem möchte ich meinen ehemaligen Kollegen vom Institut für Stochastik und Herrn Dr. André Tscheschel danken, die stets diskussionsbereit waren und mir bei Fragen jederzeit weitergeholfen haben.

Mein Dank geht auch an meine Familie, Freunde und Bekannte, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit nach Kräften unterstützt haben.

Freiberg, den 26.01.2009

Kristin Lochmann

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Überblick | 1 |
| 1.1 | Motivation | 1 |
| 1.2 | Simulation von Kugelpackungen | 2 |
| 2 | Optimierung der Packungsdichte | 4 |
| 2.1 | Problemstellung | 4 |
| 2.2 | Der Optimierungsalgorithmus | 6 |
| 2.3 | Anwendung des Simplexalgorithmus' von Nelder & Mead zur Bestimmung der optimalen Packungsdichte | 12 |
| 2.4 | Fallstudien | 15 |
| 2.4.1 | Bidisperse Kugelpackungen | 15 |
| 2.4.2 | Optimierung fünfkomponentiger Systeme | 21 |
| 2.4.3 | Potenzverteilte Radien | 25 |
| 2.5 | Diskussion | 29 |
| 3 | Ordnungscharakteristiken für monodisperse Kugelpackungen | 31 |
| 3.1 | Problemstellung | 31 |
| 3.1.1 | Methoden | 33 |
| 3.1.2 | Untersuchte Kugelpackungen | 35 |
| 3.2 | Bindungsorientierung | 37 |
| 3.2.1 | Entwicklung der Bindungsorientierung in den simulierten Packungen | 43 |
| 3.3 | Translationsordnung | 46 |
| 3.4 | Paarkorrelationsfunktion | 47 |
| 3.5 | Korrelation zwischen Tripeln von Kugeln | 49 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.6 | Mosaikstatistik | 54 |
| 3.6.1 | Eigenschaften des Voronoi-Mosaiks | 54 |
| 3.6.2 | Delaunay-Simplizes - Untersuchung der Lage von vier benach- barten Kugeln | 56 |
| 3.7 | Zusammenfassung | 69 |
| 4 | Ordnung in polydispersen Kugelpackungen | 74 |
| 4.1 | Einleitung | 74 |
| 4.2 | Packungsdichten | 75 |
| 4.3 | Kovarianz | 77 |
| 4.4 | Paarkorrelationsfunktion | 78 |
| 4.5 | Koordinationszahl | 82 |
| 4.6 | Mosaikstatistik - Verallgemeinerung des Voronoi-Mosaiks | 89 |
| 4.7 | Lokale kristalline Konfigurationen | 104 |
| 4.8 | Zusammenfassung | 105 |
| A | Punktprozesse - allgemeine Theorie | 107 |
| A.1 | Grundlegende Definitionen | 107 |
| A.2 | Markierte Punktprozesse | 109 |
| A.3 | Palmsche Größen | 110 |
| B | Voronoi- und Delaunay-Zerlegung | 113 |
| C | Kugelfunktionen und Bindungsorientierung | 115 |

Kapitel 1

Überblick

1.1 Motivation

Kugelpackungen sind nützliche Modelle für die Struktur verschiedener Systeme, die in der Physik, Chemie und den Ingenieurwissenschaften untersucht werden. Sie dienen beispielsweise dazu, atomare und granulare Systeme, aber auch poröse Materialien zu modellieren.

Dabei kommen verschiedene Fragen auf, z. B.:

- Wie hängt die Packungsdichte von der Radienverteilung der Kugeln und der Packungsstruktur ab bzw. wie erreicht man die optimale Packungsdichte?
- Wie verändert sich die Packungsstruktur und dementsprechend die Eigenschaften der modellierten Materialien, wenn man die Packung verdichtet?

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Problem der optimalen Packungsdichte von zufällig dichten Packungen. Es wird ein Optimierungsalgorithmus vorgestellt, der aus einer vorgegebenen Klasse von Radienverteilungen diejenige bestimmt, für die die Packungsdichte maximal wird, unter der Voraussetzung, dass die Kugeln zufällig angeordnet sind und keine kristallinen Strukturen bilden.

Die Packungsstruktur kann durch verschiedene statistische Größen charakterisiert werden, die im zweiten Teil dieser Arbeit vorgestellt werden. Dabei wird die Abhängigkeit dieser Größen von der Packungsdichte und der Radienverteilung untersucht.

1.2 Simulation von Kugelpackungen

Die Eigenschaften von Kugelpackungen sind natürlich abhängig vom Verfahren, mit dem sie erzeugt werden. Für die Simulation von Kugelpackungen wurden verschiedene Algorithmen entwickelt. Am bekanntesten sind wohl Sedimentations- und sog. „collective rearrangement“-Algorithmen.

Der Sedimentationsalgorithmus [46] simuliert eine Packung durch „Fallenlassen“ von Kugeln in einen Container, ähnlich dem realen Packungsprozess. Er liefert Packungen mit einer relativ geringen Dichte und einer schwachen vertikalen Anisotropie. Solche Packungen sollen in dieser Arbeit nicht betrachtet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit basieren auf Packungen, die mit dem sog. Force-Biased-Algorithmus [45, 46, 65, 66] simuliert wurden. Dieser Algorithmus gehört zur Gruppe der „collective rearrangement“-Algorithmen und liefert sehr dichte isotrope Packungen. Er basiert auf dem klassischen Algorithmus zur Erzeugung monodisperser Kugelpackungen, der von Jodrey und Tory [46] vorgestellt wurde. Dieser Algorithmus wurde so erweitert, dass es damit möglich ist, Packungen mit beliebigen Durchmesserverteilungen zu simulieren.

Die Ausgangskonfiguration ist eine Menge von N Kugeln $b(x_i, r_i)$ mit Zentren x_i , die in einem Würfel mit periodischen Randbedingungen gleichmäßig verteilt sind. Die Radien r_i werden entsprechend einer vorgegebenen Radienverteilung gewählt. Diese zufällig verteilten Kugeln können sich natürlich überlappen. Der Algorithmus versucht nun, die Überlappungen zu reduzieren, indem überlappende Kugeln auseinandergezogen und die Radien nach und nach verkleinert werden. In diesem Algorithmus ist also nur die Anfangskonfiguration zufällig, das weitere Verfahren ist vollkommen deterministisch.

Zwischen jedem Paar (i, j) überlappender Kugeln wird eine „Abstoßungskraft“ definiert durch

$$F_{ij} = \rho \mathbf{1}_{ij} p_{ij} \frac{x_j - x_i}{\|x_j - x_i\|}, \quad (1.1)$$

wobei p_{ij} eine gegebene Potentialfunktion ist, ρ ein Skalierungsfaktor und

$$\mathbf{1}_{ij} = \begin{cases} 0, & b(x_i, r_i) \cap b(x_j, r_j) = \emptyset \\ 1, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.2)$$

Die neue Position der i -ten Kugel ergibt sich dann aus

$$x_i := x_i + \frac{1}{r_i} \sum_{j \neq i} F_{ij}. \quad (1.3)$$

In jedem Schritt des Algorithmus' wird solch eine Verschiebung der Kugeln entsprechend (1.3) durchgeführt. Zusätzlich werden alle Kugeln etwas verkleinert, wobei die ursprünglichen Radienverhältnisse aber erhalten bleiben. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis alle Überlappungen verschwunden sind.

Die Wahl der Potentialfunktion p_{ij} ist entscheidend für die Effizienz des Algorithmus'. Für die Simulation von Packungen gleich großer Kugeln genügt es, die Potentialfunktion proportional zum Volumen des überschrittenen Bereichs der überlappenden Kugeln i und j zu wählen. Dieses Potential ist jedoch nicht effektiv für Radienverteilungen mit großen Unterschieden zwischen den verschiedenen Radien. Ein besseres Potential ist

$$p_{ij} = d_i d_j \left(\frac{4 \|x_i - x_j\|^2}{(d_i + d_j)^2} - 1 \right), \quad (1.4)$$

wobei d_i und d_j die momentanen Durchmesser der überlappenden Kugeln sind. Es garantiert eine gewisse Stabilität der Positionen der großen Kugeln [16]. Bei der Bestimmung der Packungsdichten für die Optimierung wird deshalb dieses Potential verwendet.

Kapitel 2

Bestimmung der maximalen Packungsdichte für Kugelpackungen mit verschiedenen Radienverteilungen

2.1 Problemstellung

Es ist bekannt, dass in dichten, ungeordneten Packungen gleich großer harter Kugeln eine obere Grenze für die Packungsdichte existiert, die ungefähr bei 0,64 liegt. Besteht eine Packung aber aus verschieden großen Kugeln, können wesentlich höhere Packungsdichten erreicht werden. Das ist leicht vorstellbar: Fügt man in eine Packung von gleich großen Kugeln entsprechend kleinere Kugeln ein, können mit diesen kleinen Kugeln Lücken zwischen den größeren gefüllt werden. Nach diesem Prinzip wird z.B. die sogenannte Apollonische Packung konstruiert: In jeden Zwischenraum wird die größtmögliche Kugel eingefügt, die in diesen Zwischenraum passt. Wenn man diesen Vorgang unendlich oft wiederholt, ist irgendwann der gesamte Raum mit Kugeln gefüllt, d.h., man erhält eine Packung mit Dichte 1. Eine solche Packung ist für die Praxis natürlich nicht relevant.

Da viele reale Strukturen durch zufällige Kugelpackungen modelliert werden können, ergibt sich die Frage, welche Radienverteilungen möglichst dichte zufällige Packungen liefern. Dabei müssen gewisse Vorgaben entsprechend der praktischen Aufga-

benstellung berücksichtigt werden. Zum Beispiel könnte die Aufgabe sein, eine Legierung aus bestimmten Elementen herzustellen. Dann sind die Atomradien der einzelnen Elemente bekannt und die Legierung wird durch eine Packung von Kugeln der entsprechenden Größen modelliert. Interessant ist dabei, wie die Zusammensetzung sein muss, damit die Dichte des Materials so groß wie möglich ist. Eine andere Herangehensweise betrachtet die Kugeln als Poren. Wenn man weiss, dass in einem untersuchten porösen Material die Porengrößen einer bestimmten Verteilung folgen, könnte man sich fragen, wie die Parameter der Porengrößenverteilung verändert werden müssen, um eine möglichst große Porosität zu erreichen.

Gegeben ist also eine Klasse von Radienverteilungen, die von bestimmten Parametern abhängen. Es soll nun bestimmt werden, wie diese Parameter gewählt werden müssen, um eine maximale Packungsdichte zu erhalten, wenn man unendlich viele Kugeln mit der entsprechenden Radienverteilung zufällig dicht packt.

Die Radienverteilung kann zum Beispiel eine diskrete Verteilung von Radien r_1, \dots, r_m mit zugehörigen Häufigkeiten h_1, \dots, h_m sein. Dabei kann man verschiedene Problemstellungen betrachten: Es können sowohl die Radien als auch die Häufigkeiten variabel sein, es können aber auch gewisse Radien r_i gegeben und die zugehörigen optimalen Häufigkeiten h_i gesucht sein oder umgekehrt. Insgesamt sind dann n Parameter $\vartheta_1, \dots, \vartheta_n$ unbekannt bzw. nicht festgelegt. Die Radienverteilung der Kugeln kann aber auch einer stetigen Verteilung (z.B. Normal-, Lognormal- oder Exponentialverteilung) mit den Parametern $\vartheta_1, \dots, \vartheta_n$ folgen. In allen Fällen kann die Wahl der Parameter für die Radienverteilung die Packungsdichte deutlich beeinflussen. Dies führt zu folgendem Optimierungsproblem:

Die Zielfunktion $f(\vartheta_1, \dots, \vartheta_n)$ ist die Dichte einer Packung aus Kugeln mit der durch $\vartheta_1, \dots, \vartheta_n$ definierten Radienverteilung. Gesucht sind das Maximum der Funktion f und die zugehörigen Werte $\vartheta_1^0, \dots, \vartheta_n^0$, wobei die $\vartheta_1^0, \dots, \vartheta_n^0$ eventuell noch spezielle Nebenbedingungen erfüllen müssen. Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, dass es für die Funktion f keine explizite Berechnungsvorschrift gibt und wenig über sie bekannt ist. Da der Wert von f nur durch Simulationen bestimmt werden kann, erhält man nur Schätzungen ihrer Werte, die zufälligen Schwankungen unterliegen, und es gibt keine Informationen über Glattheit, Ableitungen und lokale Extrema der Funktion f . Dazu kommt, dass die numerische Bestimmung der Funktionswerte

von f sehr aufwändig ist.

Ein Optimierungsalgorithmus, der für genau solche Probleme entwickelt wurde, ist der sogenannte Simplex-Algorithmus von Nelder und Mead [70]. Dieser Algorithmus wird im Rahmen dieser Arbeit an das Problem der Bestimmung der maximalen Packungsdichte angepasst. Er wird für verschiedene Radienverteilungen getestet, hauptsächlich für diskrete Verteilungen mit 2 bzw. 5 verschiedenen Radien und für die Potenzverteilung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 1.4 vorgestellt. Es zeigt sich, dass der Optimierungsalgorithmus in allen Fällen sehr gute Ergebnisse liefert.

Der Wert der Funktion f , d.h. die Packungsdichte, wird mit Hilfe von Simulationen bestimmt. Dazu wird jeweils eine dichte Kugelpackung mit der entsprechenden Radienverteilung mit dem in Kapitel 1 vorgestellten Force-Biased-Algorithmus simuliert und ihre Dichte berechnet.

2.2 Der Optimierungsalgorithmus

In der Regel ist es schwierig, eine Funktion zu maximieren, über deren Eigenschaften (z.B. Glattheit, Ableitungen) wenig bekannt bzw. wenn die Berechnung der Funktionswerte sehr aufwändig ist. Ein heuristisches Optimierungsverfahren, das für solche Fälle sehr gut geeignet ist, ist der sogenannte Simplex-Algorithmus, der von Nelder und Mead [70] entwickelt und von Neddermeijer u.a. [69] und Gilli & Winker [34] speziell für Zielfunktionen erweitert wurde, die nur durch Simulation bestimmt werden können.

Gegeben ist eine Zielfunktion $f(\vartheta_1, \dots, \vartheta_n)$ mit n Variablen, die maximiert werden soll. Ausgegangen wird von einem Startsimplex mit $n+1$ Knoten, diese $n+1$ Punkte müssen als Startwerte gegeben sein. Bei der Suche nach den optimalen Parametern der Zielfunktion werden immer neue Simplexe gebildet. Die Simplexe passen sich dabei dem lokalen Verhalten der Zielfunktion an: Sie sind langgestreckt entlang langer, ansteigender „Ebenen“, ändern ihre Richtung, wenn sie einen Bereich mit hohen Zielfunktionswerten überqueren und ziehen sich in der Umgebung eines Maximums zusammen.

In den Abbildungen 2.1 - 2.3 wird die Verwendung des Simplex am Beispiel $n = 2$

illustriert. In diesem Fall ist das Simplex ein Dreieck mit den Eckpunkten x_1 , x_2 und x_3 .

Zunächst bestimmt man die Funktionswerte an den $n+1$ Simplexknoten x_1, \dots, x_{n+1} und ordnet sie so, dass für die entsprechenden Funktionswerte gilt: $f(x_1) \geq \dots \geq f(x_{n+1})$. Basierend auf dieser Ordnung wird nun ein neues Simplex adjazent zum alten konstruiert, das näher an der optimalen Lösung liegt. Dazu wird der Simplex-Knoten mit dem schlechtesten Funktionswert x_{n+1} durch einen neuen Testpunkt x_R ersetzt, der bestimmt wird durch

$$x_R = (1 + \alpha)\bar{x} - \alpha x_{n+1}, \quad (2.1)$$

wobei \bar{x} der Mittelpunkt der Punkte x_1, \dots, x_n ist und α eine positive Konstante, die sog. Reflexionskonstante. Diesen Schritt kann man sich vorstellen als Spiegelung des Simplex an der Ebene, die durch seine n besten Knoten verläuft (siehe Abb. 2.2), deshalb nennt man die Bestimmung von x_R auch *Reflexion*. Wenn x_R besser ist als der bisher beste Punkt x_1 (d.h., wenn $f(x_R) > f(x_1)$), wird versucht, die Suche nach dem maximalen Funktionswert in Richtung x_R auszuweiten. Dieser Vorgang wird als *Expansion* bezeichnet. Man erhält wieder einen neuen Punkt x_E mit

$$x_E = \gamma x_R + (1 - \gamma)\bar{x}. \quad (2.2)$$

Dabei ist γ der Expansionskoeffizient. Er berechnet sich aus

$$\gamma = \frac{\|x_E - \bar{x}\|}{\|x_R - \bar{x}\|} \quad (2.3)$$

und ist immer größer als Eins.

Ist x_E besser als x_R , ersetzt man den schlechtesten Punkt des aktuellen Simplex (x_{n+1}) durch x_E , sonst durch x_R . Bei einer glatten Funktion bedeutet eine fehlgeschlagene Expansion ($f(x_E) < f(x_R)$), dass an dieser Stelle gerade ein „Rücken“ überquert wurde, dessen Scheitel zwischen x_R und x_E liegt.

Der Reflexionspunkt x_R wird auch dann als neuer Simplexknoten gewählt, wenn er eine Verbesserung im Vergleich zum zweitschlechtesten Punkt x_n darstellt. Wenn dagegen der Zielfunktionswert an der Stelle x_R nur besser als $f(x_{n+1})$ ist, versucht man, nur ein Stück in Richtung x_R zu gehen. Dieser Schritt heisst *Kontraktion*, da das Simplex dadurch verkleinert wird. Durch die Kontraktion gelangt man zum Punkt x_I mit

$$x_I = \beta x_{n+1} + (1 - \beta)\bar{x}. \quad (2.4)$$

Der Kontraktionskoeffizient β liegt zwischen 0 und 1 und wird bestimmt durch

$$\beta = \frac{\|x_I - \bar{x}\|}{\|x_{n+1} - \bar{x}\|}. \quad (2.5)$$

x_I wird zum neuen Simplexknoten, außer wenn

$$f(x_I) < \max(f(x_{n+1}), f(x_R)), \quad (2.6)$$

d.h., wenn durch die Kontraktion keine Verbesserung des Zielfunktionswertes mehr erreicht wird. In diesem Fall wird das Simplex verkleinert, indem alle Eckpunkte des Simplex in Richtung des aktuellen Maximums bewegt werden, d.h., alle x_i werden ersetzt durch $(x_i + x_1)/2$ (siehe Abb. 2.3).

Bei glatten Funktionen kommt es zu einer Verkleinerung des Simplex, wenn ein lokales Maximum gefunden wurde. Ist wie im Fall der Packungsdichte die Bestimmung der Zielfunktion jedoch nur durch Simulationen möglich, unterliegt der geschätzte Zielfunktionswert zufälligen Schwankungen. So können zufällige lokale Maxima entstehen, die von der wirklichen optimalen Lösung weit entfernt sind. Es kann nun passieren, dass der Simplex-Algorithmus bei einem solchen zufälligen lokalen Maximum abbricht und nicht die gesuchte maximale Dichte liefert. Deshalb ist es in diesem Fall sinnvoll, den Simplex-Algorithmus durch ein Verfahren zu verfeinern, das dieses vorzeitige Abbrechen des Algorithmus' verhindert. Neddermeijer u. a. [69] und Gilli & Winker [34] schlugen vor, dafür das sogenannte Threshold-Accepting-Verfahren (TA) zu verwenden.

Threshold accepting ist ein lokales Suchverfahren, das von Dueck und Scheuer [26] entwickelt wurde. Wie der Name schon sagt, wird ein Schwellenwert (threshold) τ eingeführt, der dazu dient, lokale Maxima zu überwinden. Dies wird erreicht, indem auch Lösungen als „Fortschritt“ akzeptiert werden, die nicht um mehr als τ schlechter sind als die aktuelle Lösung.

Implementiert wird das klassische TA-Verfahren wie folgt: Zunächst wird eine bestimmte Anzahl von Iterationsrunden n_R festgelegt und eine beliebige mögliche Lösung als Startwert gewählt. In jeder Iterationsrunde wird das lokale Verhalten der Zielfunktion in der Umgebung des Startwertes untersucht. In einer vorgegebenen Anzahl n_S von Schritten wird dabei jeweils (lokal) nach einer besseren Lösung gesucht, wobei ein beliebiges Suchverfahren verwendet werden kann. Nach jedem

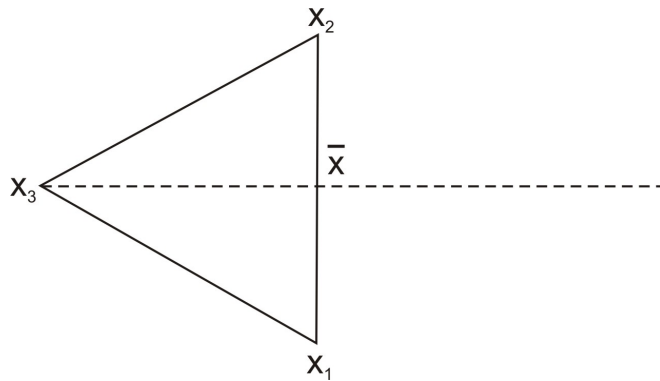


Abbildung 2.1: Bestimmung der Optimierungsrichtung im zweidimensionalen Fall

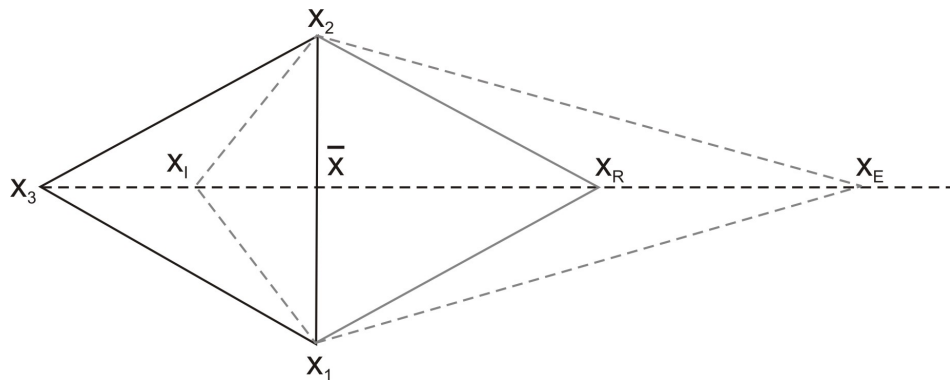


Abbildung 2.2: Reflexion, Expansion bzw. Kontraktion im zweidimensionalen Fall

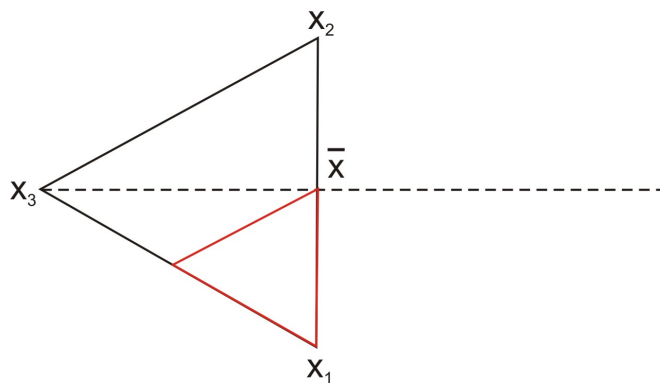


Abbildung 2.3: Verkleinerung des Simplex in der Umgebung eines lokalen Maximums

Schritt wird die beste gefundene Lösung als Startwert für den nächsten Schritt genommen, wenn die neue Lösung nicht um mehr als τ schlechter ist als die Lösung aus dem vorhergehenden Schritt. Der Schwellenwert τ wird in jeder Runde verkleinert und sollte in der letzten Runde gleich Null sein. Althöfer & Koschnick [1] zeigten, dass dieser Algorithmus fast sicher gegen eine Lösung nahe dem globalen Maximum konvergiert, wenn die Anzahl der Iterationen gegen ∞ geht. Die Komplexität wächst dabei linear mit der Anzahl der Iterationsschritte und ist außerdem abhängig von der Komplexität des Algorithmus', der zur Bestimmung der Zielfunktion angewendet wird.

Da bei Problemen wie der Bestimmung der optimalen Packungsdichte der Zielfunktionswert nur mit relativ großem Aufwand durch Simulationen bestimmt werden kann, sollte der verwendete Optimierungsalgorithmus mit möglichst wenigen Berechnungen von Funktionswerten auskommen. In solchen Fällen ist es sinnvoll, entsprechende Suchkriterien zu verwenden, um die Anzahl von möglichen besseren Lösungen einzuschränken. Für ein ähnliches Problem wurde von Gilli & Winker [34] vorgeschlagen, die Idee des Simplex-Algorithmus' von Nelder und Mead mit dem Threshold-Accepting-Verfahren zu verbinden. Anstatt den Zielfunktionswert an jeweils nur einem Punkt zu betrachten, wird dabei der Threshold-Accepting-Algorithmus auf ein Simplex angewandt.

Das Verfahren besteht aus zwei Methoden, die abhängig von einer gegebenen Wahrscheinlichkeit p ausgewählt werden: Die erste Methode, die mit Wahrscheinlichkeit p ausgeführt wird, ist ein zufälliges Verschieben des Simplex im Parameterraum, wobei Länge und Richtung der Verschiebung zufällig gewählt werden. Die neue Lösung wird akzeptiert, wenn der Zielfunktionswert am besten Knoten des neuen Simplex nicht um mehr als τ schlechter ist als der größte Wert der Zielfunktion an den Knoten des alten Simplex. Die zweite Methode wird mit Wahrscheinlichkeit $1 - p$ ausgeführt und ist ein Simplex-Suchschritt wie oben beschrieben. Allerdings wird im Gegensatz zum klassischen Simplexalgorithmus, wo ein Punkt (x_R , x_E oder x_I) nur dann als neuer Simplex-Knoten akzeptiert wird, wenn dort der Zielfunktionswert größer als an den zu vergleichenden Punkten ist, der neu konstruierte Punkt auch dann neuer Simplex-Knoten, wenn sein Zielfunktionswert nicht um mehr als τ kleiner ist als der zu vergleichende Wert. D.h., beim Nelder-Mead-Simplex-Algorithmus mit

Threshold-Accepting kann das Simplex zeitweise auch in eine Richtung „wandern“, wo der Zielfunktionswert geringfügig schlechter wird.

Der gesamte Optimierungsalgorithmus ist im Folgenden dargestellt:

Algorithmus Threshold Accepting

Schritt 1: Lege n_R , n_S und eine Folge von Schwellenwerten τ_r , $r = 1, \dots, n_R$ fest.

Schritt 2: Generiere ein Startsimplex, wobei x_{alt} der Simplexknoten mit dem maximalen Zielfunktionswert ist.

Schritt 3: Für jede Runde r ($r = 1, \dots, n_R$)

Für jeden Schritt s ($s = 1, \dots, n_S$)

Erzeuge eine Zufallszahl $u \in [0, 1]$

Wenn $u < p$

Zufällige Verschiebung des Simplex

x_{neu} - Knoten des neuen Simplex mit maximalem Funktionswert

Wenn $f(x_{neu}) > f(x_{alt}) - \tau_r$: Setze $x_{alt} = x_{neu}$

Sonst

Führe einen Simplex-Suchschritt aus

x_{neu} - Knoten des neuen Simplex mit maximalem Funktionswert

Setze $x_{alt} = x_{neu}$

Simplex-Suchschritt mit TA

Schritt 1: Konstruiere Knoten x_1, \dots, x_{n+1} des Startsimplex

Schritt 2: Sortiere die Knoten so, dass $f(x_1) \geq \dots \geq f(x_{n+1})$

Schritt 3: Wenn $f(x_R) > f(x_1) - \tau_r$

Wenn $f(x_E) > f(x_R) - \tau_r$: Setze $x^* = x_E$

Sonst: Setze $x^* = x_R$

Sonst

Wenn $f(x_R) > f(x_n) - \tau_r$: Setze $x^* = x_R$

Sonst

Wenn $f(x_R) > f(x_{n+1}) - \tau_r$

Wenn $f(x_I) > f(x_{n+1}) - \tau_r$: Setze $x^* = x_I$

Sonst: $x_i = (x_i + x_1)/2$, $i = 1, \dots, n + 1$ (Simplex verkleinern)

Sonst: Simplex verkleinern

Wenn das Simplex nicht verkleinert wurde: Setze $x_{n+1} = x^*$ (Ersetze den schlechtesten Knoten durch x^*)

Die Wahrscheinlichkeit p für eine zufällige Verschiebung des Simplex wurde, wie in [34] empfohlen, für alle durchgeführten Rechnungen auf 0,15 gesetzt.

2.3 Anwendung des Simplexalgorithmus' von Nelder & Mead zur Bestimmung der optimalen Packungsdichte

Im Folgenden soll nun der beschriebene Optimierungsalgorithmus an das Problem der Bestimmung der optimalen Dichte von Kugelpackungen angepasst werden. Der Wert der Zielfunktion f , d.h. im hier betrachteten Anwendungsfall die Packungsdichte, wird mit Hilfe des Force-Biased-Algorithmus' durch Simulationen bestimmt. Für eine Simulation wird die Radienverteilung der Kugeln vorgegeben, entweder durch Spezifikation der Parameter für eine spezielle Verteilungsfunktion oder durch Angabe der Kugelradien r_i und der zugehörigen Häufigkeiten h_i . Die berechnete Packungsdichte f unterliegt natürlich zufälligen Schwankungen. Deshalb wird der Nelder-Mead-Simplexalgorithmus wie oben beschrieben durch das Threshold-Accepting-Verfahren modifiziert: Für jede Berechnung von f werden mehrere (l) Simulationen durchgeführt und der approximierte Wert der Zielfunktion \tilde{f} als Mittelwert \bar{f} aller Ergebnisse bestimmt. Die Anzahl l der Simulationen wird in jeder der n_R Runden neu festgelegt: In der ersten Runde sollte l klein sein, damit die Rechenzeit möglichst nicht zu groß wird. \bar{f} ist dann eine raue Approximation des Zielfunktionswertes. Ist die Varianz der so bestimmten Zielfunktionswerte groß, muss der Schwellenwert τ ebenfalls entsprechend groß gewählt werden. In den nächsten

Runden wird l erhöht. Damit ergibt sich eine genauere Schätzung für f , und τ kann verringert werden.

Die Folge der Schwellenwerte τ_r , $r = 1, \dots, n_R$, sollte proportional zur Varianz der Zielfunktionswerte sein, die wiederum von der Anzahl der Wiederholungen R_r der Simulationen abhängt, aus denen der approximierte Zielfunktionswert gebildet wird. Der funktionale Zusammenhang zwischen Varianz und Anzahl der Wiederholungen wird anhand von empirischen Schätzungen der Varianz $\hat{\sigma}_{f_{R_k}}$ für verschiedene Wiederholungsanzahlen R_k bestimmt. Dazu wird das Modell

$$\hat{\sigma}_{f_{R_k}} = \alpha R_k^\beta \tag{2.7}$$

an die empirischen Daten angepasst. Für das Problem der optimalen Packungsdichte wurden dazu Varianzen von Simulationen mit verschiedenen Radienverteilungen (monodisperse und bidisperse Packungen, potenz- und normalverteilte Radien) betrachtet, wobei sich zeigte, dass sich die Varianzen der Packungsdichte bei gleichem R_k für die verschiedenen Radienverteilungen nur geringfügig unterscheiden. Es ergaben sich so Schätzungen von $\alpha = 0,00075$ und $\beta = -0,6166$.

Für einen gegebenen Wert R_r von Simulationenwiederholungen kann der Schwellenwert τ_r nun bestimmt werden durch

$$\tau_r = \gamma \hat{\sigma}_{f_{R_k}} \sqrt{R_r}. \tag{2.8}$$

Der Proportionalitätsfaktor γ wird wie in [34] auf 2 gesetzt.

Bei der Optimierung der Packungsdichte ist weiterhin zu beachten, dass für die Parameter oft bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen. Zum Beispiel müssen die Radien immer größer Null sein und manchmal darf auch ein gewisser maximaler Radius nicht überschritten werden. Der Simplexalgorithmus beachtet solche Einschränkungen aber im allgemeinen nicht, sondern die Simplexknoten sind beliebige Punkte im \mathbb{R}^n . Wenn das Simplex nun also über eine solche vorgegebene Grenze hinauswandert, muss es entsprechend modifiziert werden. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten: Man kann beispielsweise das gesamte Simplex verschieben. Richtung und Betrag der Verschiebung können dabei zufällig sein, sollten aber so gewählt werden, dass alle Knoten des neuen Simplex die gestellten Bedingungen

erfüllen. Eine andere Möglichkeit ist es, den Knoten, der außerhalb des Definitionsbereichs liegt, auf die Grenze des Definitionsbereiches (oder einen Punkt in der Nähe, der alle Bedingungen erfüllt) zu verschieben. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass, wenn das Maximum nahe der Grenze liegt, dort weiter gesucht wird, und dass man nicht wie nach einer zufälligen Verschiebung die Suche an einer anderen Stelle neu beginnt. Entsprechend hat sich auch in den betrachteten Anwendungsbeispielen gezeigt, dass es sinnvoll ist, die zweite Methode zu verwenden, da diese mit weniger Rechenaufwand zu nahezu dem selben Ergebnis führt wie die erste.

Die Rechenzeit für den Optimierungsalgorithmus ist, außer von n_R und n_S , abhängig von der Anzahl der Freiheitsgrade der Radienverteilung und der Komplexität des Simulationsalgorithmus'. In jedem Schritt muss mindestens zweimal die Packungsdichte bestimmt werden, nämlich bei der Reflexion und bei der Expansion oder Kontraktion. Wird das Simplex dann noch verkleinert, entstehen n neue Knoten, für die wiederum der Zielfunktionswert bestimmt werden muss. Wird das Simplex verschoben, muss der Wert von f sogar für $n + 1$ Punkte neu berechnet werden. Es muss also in jedem Schritt des Optimierungsalgorithmus' mindestens zweimal und maximal $n + 2$ mal die Packungsdichte bestimmt werden, d.h., es sind mindestens $2n_S \sum_{m=1}^{n_R} l_m$ und maximal $n_S(n + 2) \sum_{m=1}^{n_R} l_m$ Simulationen nötig, wobei l_m die für jede Runde festgelegte Anzahl von Simulationen ist, aus denen jeweils die mittlere Packungsdichte \bar{f} gebildet wird.

Die Rechenzeit für eine Simulation hängt stark von der Anzahl der Kugeln und von der Anzahl der ausgeführten Iterationsschritte ab. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, für die Optimierung zuerst Kugelpackungen aus relativ wenigen Kugeln (100-1000) simuliert mit relativ wenigen (ca. 1000) Iterationen des Force-Biased-Algorithmus zu benutzen und dann durch Simulation mit mehr Kugeln und Iterationen (z.B. jeweils 10000) zu überprüfen, ob die gefundene Lösung wirklich eine Verbesserung im Vergleich zum Startwert darstellt. In den durchgeführten Testrechnungen war dies fast immer der Fall. Wichtig ist nur, dass die Bedingungen (Anzahl der Kugeln und Iterationen und sonstige Parameter des Simulationsalgorithmus') für alle für die Optimierung verwendeten Kugelpackungen gleich sind. Je nach gewählter Anzahl der Runden und Schritte sollte evtl. der Optimierungsalgorithmus mit der neuen

Lösung als Startwert nochmals ausgeführt werden, solange, bis sich die Lösung nicht mehr verbessert. Es zeigte sich, dass dies bei drei Runden mit jeweils zehn Schritten oft schon nach 2-3 Starts der Fall war, insbesondere bei relativ einfachen Problemen mit bis zu drei Freiheitsgraden. Bei mehr Variablen, wie z.B. der Bestimmung der Häufigkeitsverteilung bei einem fünfkomponentigem System, sind mehr Starts bzw. mehr Runden nötig.

2.4 Fallstudien

2.4.1 Bidisperse Kugelpackungen

In der Literatur schon oft untersucht wurden Packungen von Kugeln mit zwei verschiedenen Radien, siehe z.B. [20, 23, 50, 67, 79, 97, 103]. Es ist bekannt, dass für solche Packungen eine höhere Dichte erreicht werden kann als für monodisperse Packungen. Die Dichte bidisperser Kugelpackungen ist abhängig von zwei Parametern: dem Verhältnis R_s/R_l zwischen dem Radius der kleinen und dem der großen Kugeln und dem Volumenanteil v_l der großen Kugeln (bzw. analog dem entsprechenden Volumenanteil der kleinen Kugeln), bestimmt durch

$$v_l = \frac{a_l R_l^3}{a_l R_l^3 + a_s R_s^3} \quad (2.9)$$

mit a_l der Anzahl der großen und a_s der Anzahl der kleinen Kugeln in der Packung. Im Allgemeinen kann man davon ausgehen, dass die Packungsdichte mit abnehmendem Radienverhältnis R_s/R_l zunimmt. Je kleiner das Radienverhältnis ist, um so besser können die Löcher zwischen den großen Kugeln durch kleine ausgefüllt werden. Außerdem ist eine dichte Packung von kleinen Kugeln um eine große dichter, als wenn man große Kugeln um eine kleine packt, da im zweiten Fall wesentlich größere Zwischenräume entstehen. Bedenkt man dies, kommt man zu dem Schluss, dass eine größere Packungsdichte durch eine höhere Konzentration von kleinen Kugeln erreicht werden kann. Allerdings sollte der Anteil der kleinen Kugeln wiederum nicht zu groß sein, da man dann eine fast monodisperse Packung von kleinen Kugeln (mit nur wenigen eingeschlossenen großen Kugeln) erhält, was wieder zu einer Abnahme der Packungsdichte führt. Das zeigt sich in den typischen dachförmigen Kurven, die man erhält, wenn man die Packungsdichte als Funktion des Volumenanteils v_l der

großen Kugeln darstellt (siehe Abb. 2.4). Solche Kurven wurden schon oft sowohl experimentell mit realen Kugeln als auch durch Computersimulationen bestimmt (z.B. in [20, 31, 79, 97, 107]) und ergaben sich auch für die mit dem hier verwendeten Force-Biased-Algorithmus simulierten Packungen. Betrachtet man diese Kurven für verschiedene Radienverhältnisse, ist auch erkennbar, dass die Packungsdichte bei gleichbleibendem v_l mit abnehmendem Radienverhältnis wächst. Clarke & Wiley [20] formulierten folgende theoretische Annahme: Wenn das Verhältnis R_s/R_l gegen Null strebt und der Anteil der großen bzw. kleinen Kugeln optimal gewählt wird, ergibt sich eine zufällige dichte Packung von großen Kugeln mit zufälligen dichten Packungen von kleinen Kugeln in den Zwischenräumen. Unter der Annahme, dass eine zufällige dichte monodisperse Packung eine Packungsdichte von etwa 0,64 erreichen kann [9, 14, 16, 96, 19, 45, 55, 78, 82], erhält man so theoretisch eine maximale Packungsdichte von $\approx 0,64 + 0,64(1 - 0,64) \approx 0,87$ bei einem Volumenanteil großer Kugeln von $v_l \approx 0,64/0,87 \approx 0,73$.

Es ist also schon sehr viel über das Verhalten der Dichte bidisperser Kugelpackungen in Abhängigkeit vom Radienverhältnis und vom Anteil großer bzw. kleiner Kugeln bekannt. Deshalb wurde dieses Beispiel als Testbeispiel gewählt, um zu sehen, ob der hier vorgestellte Optimierungsalgorithmus die schon bekannten Ergebnisse bestätigt und somit richtig funktioniert.

Abhängigkeit der Packungsdichte vom Volumenanteil der großen Kugeln

Wie Abb. 2.4 zeigt, ergeben sich für simulierte bidisperse Kugelpackungen mit den Radienverhältnissen 0,5, 0,3, 0,25 und 0,2 jeweils die typischen dachförmigen Kurven für die Packungsdichte in Abhängigkeit von v_l . Alle diese Kurven besitzen ein Maximum für v_l zwischen 0,7 und 0,8.

Es wird nun untersucht, ob der zur Optimierung der Packungsdichte verwendete modifizierte Simplexalgorithmus in der Lage ist, diese Maxima zu finden. Dabei ergeben sich bei einem Startwert von $v_l = 0,2$ bzw. dem daraus konstruierten Startsimplex mit Knoten bei $v_l = 0,2$ und 0,3 die in Tabelle 1.1 vorgestellten Ergebnisse.

Diese Resultate sind in Abb. 2.4 als Punkte dargestellt. Man kann erkennen, dass der Optimierungsalgorithmus in jedem Fall ein Ergebnis nahe der optimalen Lösung liefert, besonders dort, wo das Maximum deutlich ausgeprägt ist. Bei den flacher ver-

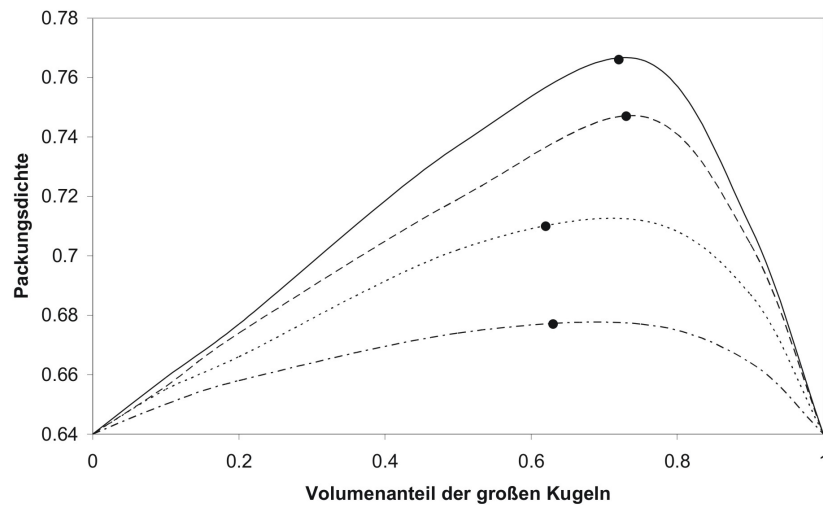


Abbildung 2.4: Dichte von simulierten bidispersen Kugelpackungen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der großen Kugeln: — $R_s/R_l = 0,2$, - - - $R_s/R_l = 0,25$, - - - - $R_s/R_l = 0,3$, - - - - $R_s/R_l = 0,5$. Die Punkte markieren die mit dem Simplexalgorithmus gefundenen Maxima, wobei als Startwert $v_l = 0,2$ gewählt wurde. Die Lösungen des Simplexalgorithmus' stimmen wie erwartet mit den wirklichen Maxima überein. Die Bestimmung der Maxima mit dem Simplexalgorithmus benötigt dabei erheblich weniger Rechenaufwand als die Bestimmung der gesamten Kurven.

| R_s/R_l | v_l |
|-----------|-------|
| 0,2 | 0,72 |
| 0,25 | 0,73 |
| 0,3 | 0,62 |
| 0,5 | 0,63 |

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Optimierung der Packungsdichte bezüglich der Volumenanteile großer Kugeln bei einem Startwert von $v_l = 0,2$

laufenden Kurven für $R_s/R_l = 0,3$ und $R_s/R_l = 0,5$ bricht der Simplexalgorithmus offenbar etwas zu früh ab, da die Verbesserung, die bei einer weiteren Vergrößerung von v_l erreicht würde, nur noch minimal ist und aufgrund von zufälligen Schwankungen der simulierten Packungsdichte womöglich nicht mehr erkannt wird. Man könnte diese Lösung als untere Grenze für den Bereich, in dem die optimale Lösung liegt, betrachten. Eine obere Grenze kann man durch nochmaliges Starten des Optimierungsalgorithmus mit einem Startwert größer als 0,8 erhalten. Beispielsweise liefert der Algorithmus mit einem Startsimplex mit Knoten bei $v_l = 0,8$ und 0,9, dass für $R_s/R_l = 0,3$ eine optimale Packungsdichte bei $v_l = 0,76$ und für $R_s/R_l = 0,5$ bei $v_l = 0,75$ erreicht wird. Der optimale Volumenanteil großer Kugeln liegt also für

$R_s/R_l = 0,3$ zwischen $v_l = 0,62$ und $v_l = 0,76$ und für $R_s/R_l = 0,5$ zwischen $v_l = 0,63$ und $v_l = 0,75$, wobei sich die Packungsdichten in diesem Bereich nur sehr geringfügig ändern, wie man in Abb. 2.4 erkennen kann, und damit ein absolutes Maximum schwierig zu bestimmen ist.

Abhängigkeit der Packungsdichte vom Radienverhältnis

Im Folgenden soll bestimmt werden, wie groß für gewisse fest vorgegebene Volumenanteile großer Kugeln v_l das optimale Radienverhältnis ist. Betrachtet werden dazu Volumenanteile v_l von 0,1, 0,5 und 0,75. Der Optimierungsalgorithmus ergibt, dass die Dichte maximal ist, wenn das Radienverhältnis R_s/R_l zwischen 0,12 und 0,17 liegt.

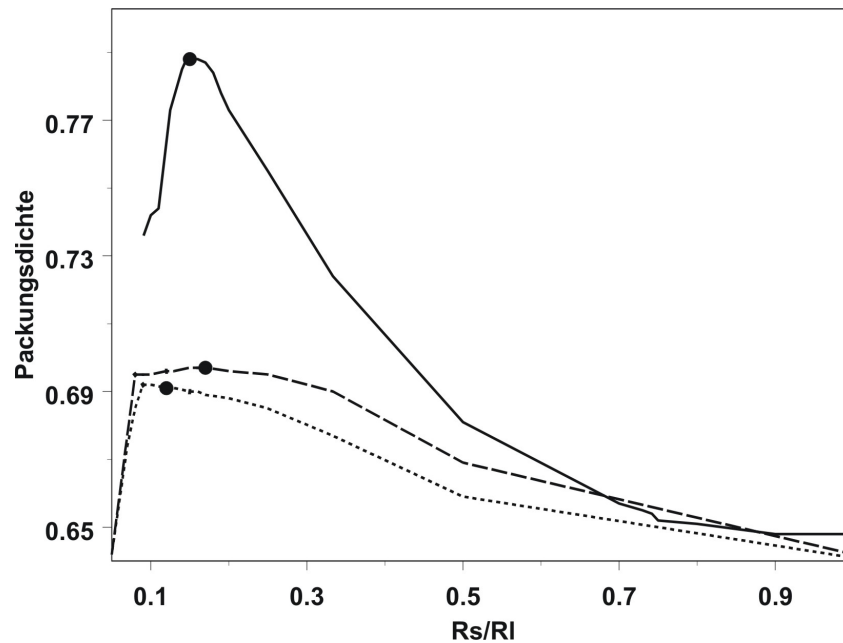


Abbildung 2.5: Dichte von simulierten Kugelpackungen in Abhängigkeit vom Radienverhältnis für verschiedene Volumenanteile v_l großer Kugeln: — $v_l = 0,75$, - - - $v_l = 0,5$ und - - - $v_l = 0,1$. Die Punkte repräsentieren die mit dem Simplexalgorithmus als optimal ermittelten Werte.

Die Lösungen für die jeweiligen Volumenanteile sind in Abb. 2.5 dargestellt. An den zum Vergleich dargestellten Kurven der simulierten Werte für die verschiedenen Radienverhältnisse ist deutlich zu erkennen, dass die Dichte für kleinere Radienverhältnisse wieder abnimmt. Das widerspricht vielen Modellen in der Literatur, z.B. in [20, 101, 102], bei denen angenommen wird, dass die Packungsdichte für $R_s/R_l \rightarrow 0$

immer weiter wächst. Diese Abnahme der Dichte für sehr kleine Radienverhältnisse kann verschiedene Ursachen haben. In [23] wurden zwei Effekte vorgestellt, die dies bewirken können: Zum einen gibt es dort, wo kleine und große Kugeln zusammenstoßen, einen sogenannten Wandeffekt. Da die kleinen Kugeln sehr viel kleiner als die großen sind, ist es bei der Anlagerung von kleinen an große Kugeln fast so, als würden die kleinen Kugeln an eine ebene Wand gepackt.

Dadurch entstehen größere Zwischenräume als bei einer Anlagerung von Kugeln an eine gewölbte Fläche. Der zweite Effekt, der mit Sicherheit auftritt, wenn mehr kleine Kugeln im System vorhanden sind, als in die Zwischenräume zwischen den großen Kugeln passen, ist das Verkeilen von kleinen Kugeln zwischen den großen. Dadurch werden die großen Kugeln teilweise auseinandergedrückt und es entstehen größere Zwischenräume, was natürlich zu einer Abnahme der Packungsdichte führt. Inwiefern diese Effekte die Packungsdichte in den hier betrachteten Packungen beeinflussen bzw. ob es noch weitere Ursachen für die Abnahme der Packungsdichte bei sehr kleinen Radienverhältnissen gibt, kann nur durch eine Untersuchung der Packungsstruktur herausgefunden werden.

Abhängigkeit der Packungsdichte von Radien- und Volumenverhältnis

Bisher wurden nur Optimierungsprobleme mit einem Freiheitsgrad untersucht. Dabei wurde jeweils nur für einen fest vorgegebenen Volumenanteil oder für ein festes Radienverhältnis die optimale Lösung gesucht. Nun ist die Frage, für welches Radienverhältnis und welchen Volumenanteil großer Kugeln die Packungsdichte maximal wird, wenn beide variabel sind. Gesucht sind also die Bedingungen für die maximale Packungsdichte bidisperser Kugelpackungen. Man betrachtet in diesem Fall ein Optimierungsproblem mit zwei Freiheitsgraden, dem Radienverhältnis und dem Volumenanteil.

Der modifizierte Simplexalgorithmus ergibt, dass die maximale Dichte bei einem Radienverhältnis von $R_s/R_l = 0,14$ und einem Volumenanteil großer Kugeln von $v_l = 0,75$ erreicht wird. Abb. 2.6 zeigt das Verhalten der Packungsdichte in Abhängigkeit von R_s/R_l und v_l bei Simulationen von Kugelpackungen mit dem Force-Biased-Algorithmus. Man kann erkennen, dass Packungen mit $R_s/R_l = 0,14$ und $v_l = 0,75$ tatsächlich zu denen mit der höchsten Packungsdichte gehören. Der hier bestimm-

te optimale Volumenanteil großer Kugeln entspricht damit ungefähr den in der Literatur, z.B. [20, 102], angegebenen Werten. Das optimale Radienverhältnis von $R_s/R_l = 0,14$ widerspricht dagegen den Annahmen in [20, 102], nach denen die Packungsdichte mit sinkendem R_s/R_l zunimmt und für $R_s/R_l \rightarrow 0$ maximal wird.

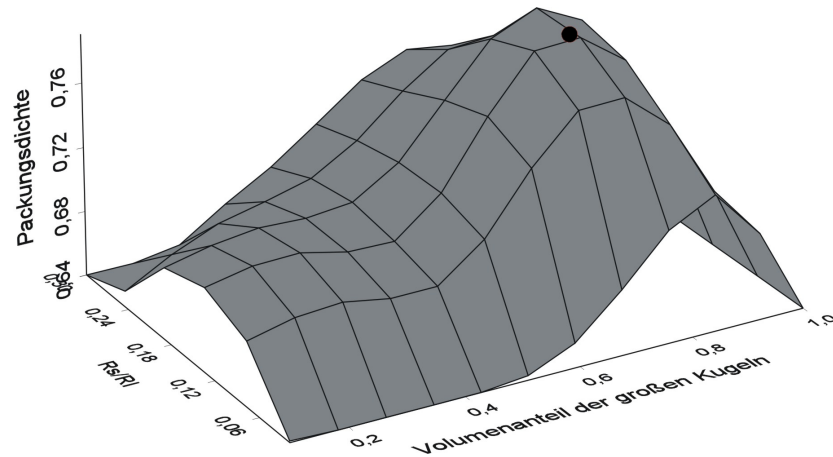


Abbildung 2.6: Verhalten der Packungsdichte bei Variation des Radienverhältnisses und des Volumenanteils der großen Kugeln. Das Maximum liegt offenbar im Bereich von v_l zwischen 0,7 und 0,8 bei einem Radienverhältnis zwischen 0,1 und 0,15. Der Punkt repräsentiert das mit dem hier vorgestellten, auf dem Force-Biased-Algorithmus basierenden, Optimierungsalgorithmus gefundene Maximum bei $R_s/R_l = 0,14$ und $v_l = 0,75$.

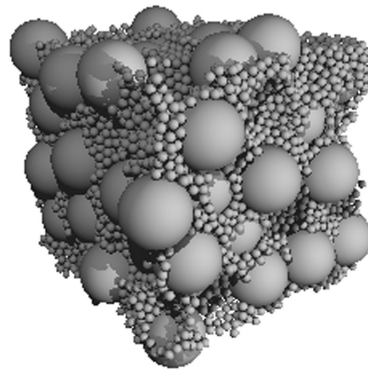


Abbildung 2.7: Packung von 10000 Kugeln mit $v_l = 0,75$ und $R_s/R_l = 0,14$.

In Abb. 2.7 ist eine simulierte Kugelpackung mit den durch den Simplexalgorithmus als optimal gefundenen Parametern dargestellt. Die abgebildete Packung besitzt eine Dichte von 0,79. Je nach Packungsalgorithmus und -parametern (z.B. Potential, Anzahl der Iterationsschritte, Startdichte) kann die maximale Dichte variieren. Testsimulationen und Ergebnisse in der Literatur, z.B. [20, 23, 79, 97, 101, 102, 107],

zeigen jedoch, dass sich das Verhalten in Abhängigkeit von R_s/R_l und v_l i.a. nicht ändert, solange die Simulationsparameter beibehalten werden. D.h., die maximale Dichte kann durch die Wahl anderer Simulationsparameter oder mit einem anderen Simulationsverfahren möglicherweise noch größer werden als 0,79, aber das Maximum wird vermutlich immer mit den Parametern im Bereich von $v_l \approx 0,75$ und $R_s/R_l \approx 0,14$ erreicht werden.

2.4.2 Optimierung fünfkomponentiger Systeme

In den Werkstoffwissenschaften werden Packungen von harten Kugeln beispielsweise benutzt, um die Strukturen verschiedener Materialien zu modellieren. Eine spezielle Anwendung ist die Modellierung von metallischen Legierungen [40], wobei die Kugeln Metallatome darstellen. Ziel ist es in diesem Fall, Legierungen zu finden, die massive metallische Gläser bilden können.

Zufällige dichte Kugelpackungen sind aus mehreren Gründen als Modelle für metallische Schmelzen und Gläser interessant [40], u.a.:

- Es gibt Argumente dafür, dass eine dichte Packung von (kugelförmigen) Atomen ein charakteristisches Merkmal von amorphen metallischen Legierungen ist [28, 27, 83, 60].
- Es ist momentan nicht möglich, Strukturmodelle für mehrkomponentige metallische Legierungen durch empirische Methoden zu erstellen [40].

Da man davon ausgeht, dass Legierungen, die durch zufällige dichte Hartkugelpackungen mit besonders hoher Dichte modelliert werden können, eine bessere Fähigkeit zu Glasbildung haben als solche mit geringerer Dichte [40], ist man daran interessiert herauszufinden, unter welchen Bedingungen die dichtesten Packungen entstehen.

Engami [27] formulierte vier Bedingungen, die die Bildung von massiven metallischen Gläsern fördern, wovon zwei wiederum mit dem Problem der maximalen Packungsdichte verbunden sind: die Änderung der Verhältnisse der Atomradien und die Erhöhung der Anzahl an verschiedenen Elementen.

Zusammengefasst ergibt sich folgende Aufgabenstellung:

Optimiere zufällige dichte Packungen harter Kugeln bezüglich ihrer Packungsdichte, wobei die Kugelradien den Radien vorgegebener Atome entsprechen, die jeweiligen Anteile aber variabel sind, und bestimme die Radienverteilung von Packungen mit hoher Dichte.

Das Ergebnis liefert dann mögliche Kandidaten für neue massive metallische Gläser (wobei natürlich auch noch andere Kriterien für die Glasbildung erfüllt sein müssen, siehe [27, 40]).

In Zusammenarbeit mit dem IFW Dresden wurden Legierungen untersucht, die aus fünf Komponenten mit den jeweiligen Atomradien R_A , R_B , R_C , R_D und R_E bestehen. Die Optimierung eines solchen fünfkomponentigen Systems ist ein Problem mit vier Freiheitsgraden, nämlich den Anteilen der jeweiligen Komponenten i_A , i_B , i_C und i_D an der Gesamtzahl der Atome, wobei für den Anteil der fünften Komponente i_E gilt: $i_E = 1 - (i_A + i_B + i_C + i_D)$. Die Komplexität des Problems wird durch die Vorgabe von festen Atomradien entsprechend der einbezogenen Komponenten bereits deutlich reduziert. Die für die hier untersuchten Systeme verwendeten Radien und zugehörige Metalle sind in Tabelle 2.2 angegeben.

| Atomradius | Elemente |
|------------|------------------------|
| 124-125 | Fe, Ni, Cr, Co |
| 143-146 | Nb, Ta, Al, Au, Ag, Ti |
| 158-164 | Hf, Mg, Zr, Pm, Nd |
| 178-181 | Dy, Tb, Ho, Gd, Y, Sm |
| 198-215 | Ca, Eu, Sr, Ba |

Tabelle 2.2: Ausgewählte Metallatomradien (aus [83]).

Gegeben sind also 5 Radien (proportional zu den Radien der Metallatome): $R_A = 0,125$, $R_B = 0,145$, $R_C = 0,16$, $R_D = 0,18$ und $R_E = 0,2$. Gesucht werden die

| Startwerte | | | | | | Ergebnisse | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| i_A | i_B | i_C | i_D | i_E | p | i_A | i_B | i_C | i_D | i_E | p |
| 36,8 | 30,2 | 6,3 | 4,7 | 33,0 | 0,657 | 36,8 | 30,2 | 6,3 | 4,7 | 33,0 | 0,657 |
| 30 | 15 | 10 | 15 | 30 | 0,655 | 37,77 | 11,11 | 2,24 | 11,11 | 37,77 | 0,657 |
| 10 | 20 | 40 | 20 | 10 | 0,650 | 53,91 | 1,73 | 2,82 | 7,18 | 34,36 | 0,660 |
| 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 0,653 | 41,52 | 16,44 | 16,44 | 15,58 | 10,02 | 0,655 |

Tabelle 2.3: Startwerte und Ergebnisse der Optimierung eines fünfkomponentigen Systems mit den fest vorgegebenen Radien $R_A = 0,125$, $R_B = 0,145$, $R_C = 0,16$, $R_D = 0,18$ und $R_E = 0,2$ (i_A - i_E hier jeweils in %).

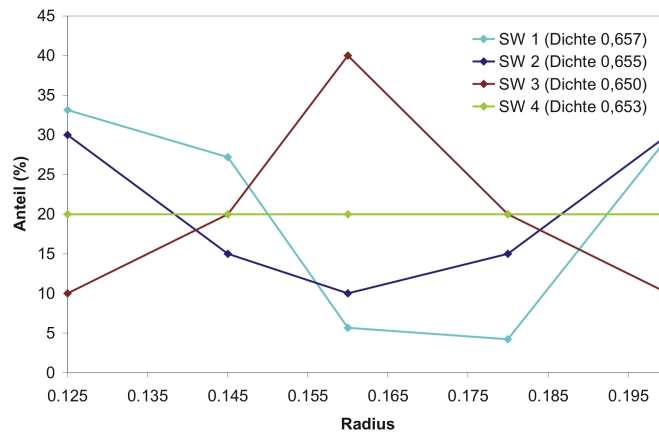


Abbildung 2.8: Radienverteilungen, mit denen der Nelder-Mead-Simplexalgorithmus gestartet wurde. Die höchsten Packungsdichten werden auch hier schon mit konvexen Radienverteilungen (SW 1 und 2) erreicht, die niedrigste dagegen mit einer konkaven Verteilung (3).

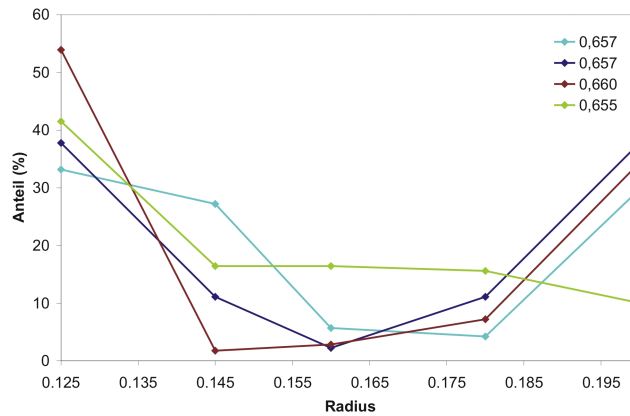


Abbildung 2.9: Mit dem Nelder-Mead-Simplexalgorithmus für die verschiedenen Startwerte bestimmte Radienverteilungen mit höchsten Packungsdichten

Anteile i_A , i_B , i_C , i_D und i_E der Kugeln der jeweiligen Sorte, so dass eine möglichst hohe Packungsdichte $\phi = f(i_A, i_B, i_C, i_D, i_E)$ erreicht wird. Man könnte natürlich nach der optimalen Lösung suchen, indem man verschiedene Kombinationen von i_A bis i_E ausprobiert. Das ist allerdings bei einem Problem mit 4 Freiheitsgraden sehr aufwändig, weshalb dies ein typisches Beispiel ist, bei dem die Anwendung des Simplexalgorithmus' sinnvoll ist.

Der Optimierungsalgorithmus wurde mit vier verschiedenen Ausgangsradienverteilungen (siehe Abb. 2.8) gestartet. Die Startwerte, die Optimierungsergebnisse und die damit erreichten Dichten sind in Tabelle 2.3 dargestellt. Aus einem Startwert wird ein Punkt $P_S \in \mathbb{R}^4$ gebildet mit $P_S = (i_A, i_B, i_C, i_D)$. Der Punkt P_S bildet einen

Knoten des Startsimplex für den Optimierungsalgorithmus. Entsprechend dem vorliegenden Problem mit vier Freiheitsgraden muss das Startsimplex jedoch aus fünf Knoten bestehen. Als weitere Simplexknoten werden deshalb vier beliebige Punkte $P_k = (i_{A_k}, i_{B_k}, i_{C_k}, i_{D_k})$, $k = 1, \dots, 4$ gewählt, die die Voraussetzung $i_{A_k} + i_{B_k} + i_{C_k} + i_{D_k} < 1$, $k = 1, \dots, 4$, erfüllen. Die mit der ersten Startkonfiguration erreichte Dichte ist mit 0,657 bereits relativ groß und bildet vermutlich ein lokales Maximum, so dass der Simplex-Algorithmus hier keine bessere Lösung findet. Für die anderen Startwerte aber werden bessere Packungen gefunden (siehe Tabelle 2.3). Man beobachtet eine moderate Verbesserung (von 0,655 auf 0,657) bei einer konvexen Anfangsverteilung (Zeile 2 in Tabelle 2.3), während in der Umgebung der Anfangsverteilung mit gleicher Konzentration aller Komponenten nur ein schwaches lokales Maximum mit einer maximalen Dichte von 0,655 zu existieren scheint. Besonders stark ist die Verbesserung, wenn die Ausgangsverteilung konkav ist (dritter Fall). Hier erhöht sich die Packungsdichte durch das Optimierungsverfahren von 0,650 auf 0,660. Es zeigt sich, dass alle Packungen mit einer sehr großen Dichte eine konvexe Radienverteilung aufweisen (siehe Abbildung 2.9). Diese konvexe Verteilung ist qualitativ ähnlich zur Radienverteilung von Zr-basierten massiven amorphen metallischen Legierungen [84].

Ein vergleichbares Ergebnis wurde übrigens auch mit einem zufälligen Suchverfahren gefunden: Es wurden jeweils fünf Zufallszahlen generiert, die den Anteil der zur entsprechenden Komponente gehörenden Atome an der Gesamtzahl darstellen. So wurde eine zufällige Radienverteilung für ein fünfkomponentiges System erzeugt. Mit Hilfe des Force-Biased-Algorithmus' wurde dann eine Kugelpackung mit dieser Radienverteilung simuliert und ihre Dichte bestimmt. Es wurden 50 verschiedene Radienverteilungen getestet, wobei die Dichte zwischen 0,645 und 0,66 variierte. Die beste zufällig erreichte Dichte entspricht also der maximalen Dichte, die mit dem Nelder-Mead-Simplexalgorithmus gefunden wurde. D.h., das Ergebnis der Optimierung mit dem Nelder-Mead-Simplexalgorithmus bestätigt, dass bereits mit dem zufälligen Suchverfahren ein lokales Maximum gefunden wurde. Der Vorteil des Simplexalgorithmus' ist jedoch, dass man eindeutige Abbruchkriterien festlegen kann, die bestimmen, wann ein lokales Maximum gefunden wurde. Das ist bei einer zufälli-

gen Suche nicht möglich und man weiß nie, ob man nun gerade zufällig die optimale Lösung gefunden hat oder ob es noch eine deutlich bessere Lösung gibt bzw. in welcher Richtung man diese bessere Lösung suchen muss.

Im Falle der Optimierung eines fünfkomponentigen Systems kommt man allerdings mit beiden Verfahren zu der Erkenntnis, dass die Packungsdichte wesentlich vom Typ der Radienverteilung abhängt: Am dichtesten sind die Packungen, die eine konvexe Radienverteilung aufweisen, d.h. Packungen mit einem hohen Anteil von großen und kleinen Kugeln und einem relativ geringen Anteil von Kugeln mittlerer Größe.

2.4.3 Potenzverteilte Radien

Eine andere Anwendung für Hartkugelpackungen ist die Simulation poröser Materialien. Hierbei entsprechen die Kugeln den Poren und die Zwischenräume bilden das feste Material. Ein interessantes Anwendungsgebiet, das u. a. im Rahmen des DFG-Projektes „Computersimulation und Optimierung nanoskaliger poröser Strukturen mit sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten“ bearbeitet wurde, ist die Entwicklung von leistungsfähigen Halbleiterbauelementen.

Die Leistungsfähigkeit mikroelektronischer Bauelemente, insbesondere von Mikroprozessoren, wird zunehmend durch die Signalverzögerung im Bereich der on-chip-Verdrahtung bestimmt. Eine Verringerung dieser Signalverzögerung kann durch die Entwicklung isolierender Schichtmaterialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante k erreicht werden [54, 58, 106]. Das klassische Schichtmaterial ist Siliziumdioxid, das eine Dielektrizitätskonstante von $k \approx 4$ besitzt. Angestrebt ist die Entwicklung von Materialien mit $k < 1,5$. Nach dem heutigen Erkenntnisstand müssen Materialien mit $k < 2$ porös sein [54, 58, 106]. Deshalb ist eine Möglichkeit, bessere Schichtmaterialien zu entwickeln, Poren mit einer Größe im nm-Bereich in das Material einzufügen. Der dadurch erreichte höhere Volumenanteil der Poren führt zu einer niedrigeren Dielektrizitätskonstante k , wobei allerdings beachtet werden muss, dass dadurch auch die mechanische Stabilität des Materials geringer wird. In Zusammenarbeit mit dem IFW Dresden wurde im Rahmen des oben genannten DFG-Projektes versucht, eine optimale Porenverteilung zu finden.

In [39] wurde die Struktur von nanoporösem Silizium mit $k = 2,1$ untersucht und

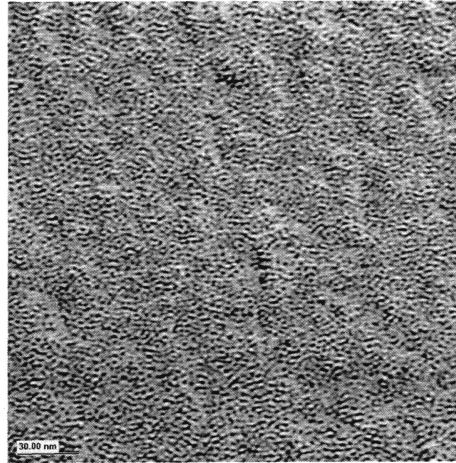


Abbildung 2.10: TEM-Bild einer Probe von nanoporösem Silizium (aus [39])

durch Computersimulation modelliert. Das TEM-Bild (Abb. 2.10) des untersuchten Materials zeigt, dass die Poren i. a. kugelförmig sind. Mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms wurde die Größenverteilung der Poren bestimmt, siehe Abb. 2.11. Dabei wurde aber vermutlich die Anzahl der großen Poren überschätzt, weil das Verfahren nicht zwischen einzelnen großen Poren und Agglomeraten von verbundenen Poren unterscheidet. Die Anzahl der kleinen Poren dagegen wurde aufgrund der begrenzten Auflösung des Mikroskops sicher unterschätzt.

Zusätzlich zur Untersuchung der Porengrößen durch Bildverarbeitung wurde die Kleinwinkelstreuung betrachtet. Die Ergebnisse beider Verfahren weisen darauf hin, dass die Porenradien in einem begrenzten Intervall liegen und potenzverteilt mit dem Exponenten a sind [39], d. h., es gilt:

$$f(r) = \begin{cases} c\left(\frac{r}{R_{\max}}\right)^a, & R_{\min} \leq r \leq R_{\max} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.10)$$

wobei c eine Normierungskonstante ist und die anderen Parameter durch Anpassung an die empirische Verteilung als $R_{\min} = 1$ nm, $R_{\max} = 6$ nm und $a = -3.6$ bestimmt wurden.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen also, dass ein Modell von kugelförmigen Poren mit potenzverteilten Radien gut als Strukturmodell für nanoporöses Silizium geeignet ist. Hinsichtlich der offenbar zufälligen geometrischen Anordnung [39] und unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Poren ist es auch hier sinnvoll,

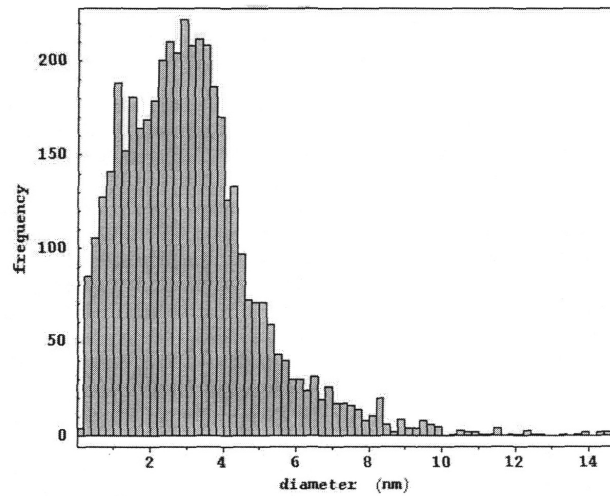


Abbildung 2.11: Histogramm der Porendurchmesser für die untersuchte Probe von nanoporösem Silizium (aus [39]). Wenn man davon ausgeht, dass die Anzahl der kleinen Poren aufgrund der begrenzten Auflösung des Mikroskops unterschätzt wurde, kann man möglicherweise annehmen, dass die Porendurchmesser potenziert verteilt sind.

ein System von zufällig gepackten harten Kugeln zu verwenden.

Man möchte nun wissen, für welche Parameter R_{\min} , R_{\max} und a eine maximale Porosität, d.h. in diesem Fall wiederum eine maximale Packungsdichte der Kugeln, erreicht wird. In [39] wurde durch eine Reihe von Simulationen herausgefunden, dass man bei einem festen Radienverhältnis von $R_{\max}/R_{\min} = 10$ eine maximale Porosität von 0.73 für $a = -3,3$ erhält. Eine solche Verteilung der Porenradien würde zu einem Material mit einer Dielektrizitätskonstante von $k = 1,9$ führen [39]. Für dasselbe Radienverhältnis liefert der Nelder-Mead-Simplex-Algorithmus mit TA bei einem Startwert von $a = -5$ als optimale Lösung $a = -3,2$, also nahezu das gleiche Ergebnis. Auch mit anderen Startwerten führt der Optimierungsalgorithmus für a zu Ergebnissen um -3. Eine Realisierung einer solchen Porenstruktur mit potenzierten Radien und $a = -3,2$ sowie $R_{\max}/R_{\min} = 10$ ist in Abb. 2.12 dargestellt.

Bisher wurde nur der Einfluss des Exponenten a untersucht. Variiert man nun auch noch das Verhältnis zwischen minimalem und maximalem Radius (wobei zu beachten ist, dass $R_{\min} > 0$ sein muss), ergibt sich mit dem modifizierte Simplexalgorithmus eine maximale Packungsdichte von 0,744 für $R_{\max}/R_{\min} = 10,8$ und $a = -3,1$. Dass die Radien R_{\min} und R_{\max} beliebig variabel sind, ist natürlich nur eine theoretische

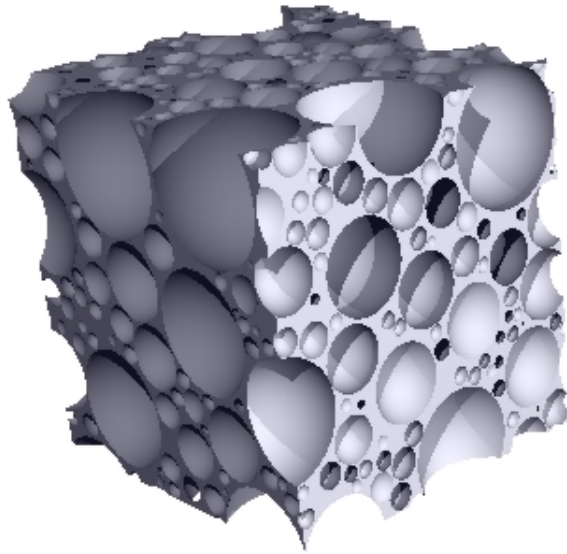


Abbildung 2.12: Simulierte Porenstruktur mit potenzverteilten Porenradien mit $a = -3,2$ und $R_{\max}/R_{\min} = 10$

Annahme. In der Praxis müssen bei der Wahl der Radien nämlich i. a. bestimmte Einschränkungen beachtet werden. Beispielsweise sollte bei porösen low- k -Dielektrika der maximale Radius der Poren eine bestimmte Größe nicht überschreiten. So gilt z.B. für das in [39] vorgestellte Modell $R_{\max}/R_{\min} < 10$ nm. Falls ein Simplexknoten entsteht, der diese Bedingung verletzt, wird, wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, der maximale Radius entsprechend verkleinert. Außerdem wird der minimale Radius immer auf 1 gesetzt, wenn die Bedingung $R_{\min} > 0$ nicht erfüllt ist. Bezieht man diese Randbedingung in die Optimierung ein, erhält man als optimale Werte $R_{\max}/R_{\min} = 9,5$ und $a = -3,1$. Damit konnte mit dem Force-Biased-Algorithmus eine Kugelpackung mit einer Dichte von 0,734 simuliert werden.

Es wurde bereits in [39] gezeigt, dass die Porosität von nanoporösem Silizium durch eine Änderung der Porengrößenverteilung weiter erhöht werden kann. Der hier verwendete Optimierungsalgorithmus bestätigt dieses Ergebnis, hat jedoch den Vorteil, dass auch bei der Variation weiterer Parameter recht schnell eine optimale Lösung gefunden werden kann. Das würde ansonsten, wenn man wie in [39] verschiedenste Parameterkombinationen testen müsste, einen erheblichen zusätzlichen Rechenaufwand bedeuten.

2.5 Diskussion: Der mit TA modifizierte Simplexalgorithmus und andere heuristische Möglichkeiten der Optimierung von Hartkugelpackungen

Der Simplex-Algorithmus von Nelder und Mead wurde durch das Threshold-Accepting-Verfahren verfeinert und auf das Problem der Bestimmung der maximalen Packungsdichte bei gegebenen Klassen von Radienverteilungen angewandt. Zur Anpassung an spezielle Aufgabenstellungen wurden verschiedene Modifikationen des ursprünglichen Algorithmus' vorgenommen, die dazu dienen, zufällige lokale Maxima zu überwinden, den Rechenaufwand möglichst gering zu halten und spezielle zusätzliche Bedingungen wie z.B. $R > 0$ einzubeziehen. Damit der Optimierungsalgorithmus nicht bei zufälligen lokalen Maxima abbricht, wurde, zusätzlich zur Einführung eines Schwellenwertes τ für das Threshold-Accepting-Verfahren, in jedem Schritt der Wert der Zielfunktion als mittlere Dichte von l simulierten Kugelpackungen bestimmt. Die Anzahl der Simulationen wurde in jeder Iterationsrunde erhöht, wodurch die zufälligen Schwankungen der geschätzten Zielfunktion abnehmen und τ verringert werden kann. Zur Beachtung spezieller Nebenbedingungen wurde das Simplex entsprechend modifiziert, wenn eine dieser Bedingungen verletzt wurde.

Vergleichsdaten lieferten andere heuristische Optimierungsverfahren wie sukzessives Testen verschiedener Parameterwerte bzw. Kombinationen davon oder ein zufälliges Suchverfahren. Es stellte sich heraus, dass der modifizierte Simplexalgorithmus sehr gute Ergebnisse liefert, die mit den Ergebnissen der heuristischen Optimierung übereinstimmen. Dabei ist der Rechenaufwand des Simplexalgorithmus' in vielen Fällen wesentlich geringer, da ausgehend von einem Startwert nur in der Richtung gesucht wird, wo der Zielfunktionswert (also die Packungsdichte) besser wird. Dagegen hat man bei zufälliger Suche und auch beim sukzessiven Testen keine Information über die beste Suchrichtung und führt so viele Simulationen durch, die eigentlich unnötig sind, was den Rechenaufwand dieser Verfahren natürlich deutlich erhöht.

Je nach Wahl der Simulationsparameter kann jede einzelne Simulation einer Kugelpackung eine beachtliche Rechenzeit erfordern. Damit ist aber auch der Simplexalgo-

rithmus, besonders bei Problemen mit vielen Freiheitsgraden, oft sehr aufwändig, da in jedem Schritt mehrere Simulationen durchgeführt werden müssen. Hier kann die Rechenzeit verringert werden, indem die Simulationen mit weniger Kugeln und evtl. auch weniger Iterationsschritten des Simulationsalgorithmus' durchgeführt werden, wobei darauf zu achten ist, dass diese Parameter innerhalb eines Durchlaufs des Optimierungsalgorithmus' nicht verändert werden. Dann bleiben offenbar die Verhältnisse der resultierenden Packungsdichten ungefähr genauso wie bei aufwändigeren Simulationen mit mehr Kugeln und Iterationsschritten. Das zeigen jedenfalls die hier vorgestellten Testbeispiele, für die der Simplexalgorithmus auch mit den etwas ungenaueren Simulationen optimale Lösungen lieferte.

Kapitel 3

Ordnungscharakteristiken für monodisperse Kugelpackungen

3.1 Problemstellung

Packungen gleich großer harter Kugeln werden als Modelle für verschiedene Systeme in der Physik, Chemie und den Ingenieurwissenschaften verwendet. Sie repräsentieren beispielsweise die Struktur atomarer und granularer Systeme und können u.a. auch dazu benutzt werden, Phasenübergänge zu simulieren, die z.B. beim Gefrieren von Flüssigkeiten oder bei der Glasbildung auftreten [10, 41, 75, 77, 98].

Die Struktur solcher Packungen hängt sehr stark von der Packungsdichte ϕ ab. Dabei können oft schon kleine Änderungen der Packungsdichte mit erheblichen Strukturänderungen verbunden sein.

Bekannt ist, dass ungeordnete (nicht kristalline) Packungen maximal eine Dichte von etwa 0,64 erreichen können. Dies wurde schon oft sowohl experimentell mit realen Kugeln [9, 14, 96, 55, 82] als auch durch Simulationen [16, 19, 45, 78] untersucht.

Die dichtesten monodispersen Kugelpackungen sind kristallin, typische Beispiele sind die FCC- (face centered cubic) und die HCP- (hexagonal closest packed) Struktur, siehe Abb. 3.1. Solche dichtesten Kugelpackungen erhält man, indem man Kugeln in einer Ebene so dicht wie möglich packt und dann diese dichtest gepackte Ebenen übereinanderstapelt, siehe Abb. 3.2. Man startet mit einer hexagonalen zweidimensionalen A-Ebene; darauf kommt eine B-Ebene, und zwar so, dass das Zentrum einer Kugel der B-Ebene genau zwischen drei Kugeln der A-Ebene liegt.

Für die dritte Ebene gibt es zwei Möglichkeiten: Sie kann so gelegt werden, wie mit der roten Kugel in Abb. 3.2 begonnen, oder aber so wie mit der grünen Kugel gezeigt. Die rote Kugel liegt genau über einem Atom der A-Ebene. Wenn man ausgehend von dieser Kugel die dritte Ebene baut, erhält man also wieder eine A-Ebene. Setzt man das periodisch fort, erhält man die Stapelfolge ABABABABA... Die Kugelpackung, die dadurch entsteht, hat eine HCP-Struktur. Die grüne Kugel liegt dagegen weder über der A- noch über der B-Ebene. Mit dieser Anordnung entsteht also eine neue Ebene, die C-Ebene, und damit eine Stapelfolge ABCABCABC..., die zu einer FCC-Struktur führt. Sowohl bei HCP- als auch bei FCC-Strukturen beträgt die Packungsdichte $\phi = \frac{1}{6}\pi\sqrt{2} \approx 0,7405$, eine höhere Dichte kann für monodisperse Kugelpackungen nicht erreicht werden.

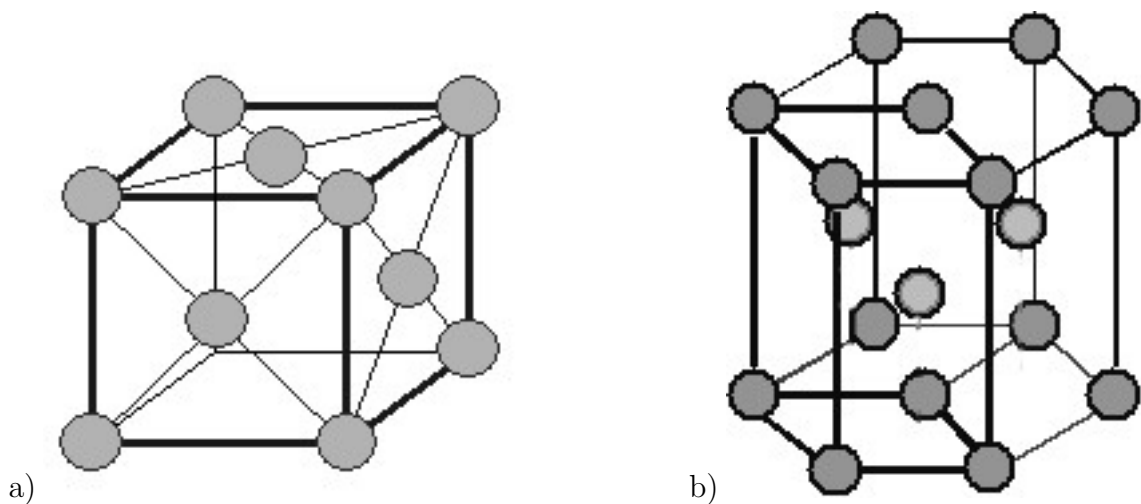


Abbildung 3.1: a) FCC-, b) HCP-Gitter

Packungen mit einer Dichte zwischen 0,64 und 0,74 weisen vermutlich schon kristalline Bereiche auf, sind aber teilweise noch zufällig gepackt bzw. enthalten zufällige Störungen der kristallinen Packungsstruktur.

Aus physikalischer Sicht charakterisieren Änderungen der Packungsstruktur Phasenübergänge: Eine Dichte $\phi < 0,494$ ist typisch für die flüssige Phase, die bei $\phi = 0,494$ instabil wird. Eine zunehmende Packungsdichte kann zu Kristallisation führen oder die Flüssigkeit wird sehr stark abgekühlt und geht bei $\phi \approx 0,494$ in einen festen amorphen Zustand über. Amorphe, also nicht kristalline Packungen können vermutlich nicht viel dichter als etwa 0,64 werden.

In dieser Arbeit soll mit Hilfe statistischer Methoden untersucht werden, wie sich

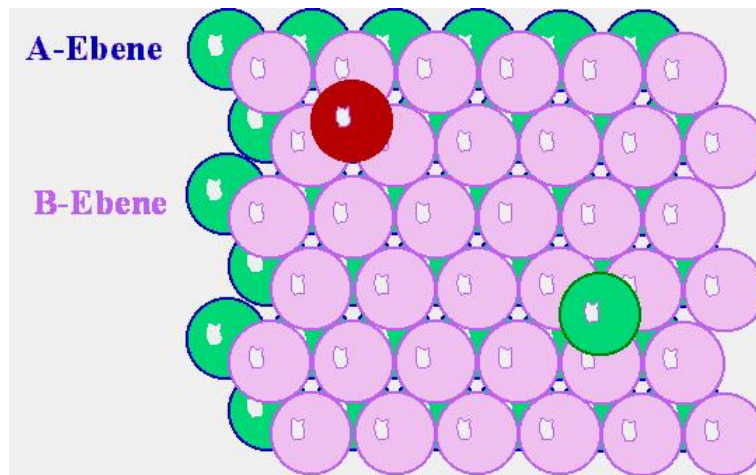


Abbildung 3.2: Stapelfolgen für dichteste Kugelpackungen (Quelle: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/backbone/r3_3_2.html).

die Struktur von mit dem Force-biased-Algorithmus simulierten Packungen gleich großer Kugeln mit zunehmender Dichte ändert, wobei hier besonders der Übergang von amorphen, also ungeordneten Systemen zu kristallinen Packungen im Vordergrund stehen soll. Dabei wird sich zeigen, dass sich die Struktur der untersuchten Packungen mit zunehmender Verdichtung einer FCC-Struktur annähert. Es wird vorausgesetzt, dass alle betrachteten Kugelpackungen als Realisierungen des gleichen Modells aufgefasst werden können.

3.1.1 Methoden

Um festzustellen, wo genau der Übergang von ungeordneten zu geordneten, kristallinen Packungen stattfindet, ist es wichtig, Ordnungscharakteristiken zu finden, die schon auf kleine kristalline Bereiche in der Packung empfindlich reagieren.

Klassische Methoden zur Strukturanalyse in der Physik sind der Strukturfaktor bzw. die Paarkorrelationsfunktion. Eine weitere bekannte Methode ist die Betrachtung der Orientierungen der Bindungen zwischen benachbarten Kugeln, was z.B. zur Definition der Ordnungscharakteristik Q_6 führt [6, 52, 61, 87, 95, 98]. Dabei werden die Bindungsvektoren durch die Kugelfunktionen 6. Ordnung Y_{6m} charakterisiert. Das Maß Q_6 reagiert besonders empfindlich auf FCC-Kristalle im System.

Eine andere Methode ist die Mosaikstatistik, die mit den Arbeiten von Bernal [13, 14] über Voronoi-Polyeder begann. Basis der Mosaikstatistik ist die sog. Voronoi-

Zerlegung (siehe Anhang B), wobei jede Voronoi-Zelle genau eine Kugel enthält. Metrische und topologische Parameter des zu einer Kugel gehörenden Voronoi-Polyeders reflektieren dabei geometrische Eigenschaften der nächsten Nachbarschaft dieser Kugel. Beispielsweise kann die Anzahl der Nachbarn einer Kugel so definiert werden, dass sie der Anzahl der Seitenflächen ihres Voronoi-Polyeders entspricht, und das Volumen einer Voronoi-Zelle kann verwendet werden, um eine lokale Dichte zu definieren [29, 77, 86].

Dual zur Voronoi-Zerlegung wird die Delaunay-Zerlegung definiert, siehe z.B. [22, 57, 68]. Darauf basierend führte Medvedev [56] die sog. Voronoi-Delaunay-Methode zur Strukturcharakterisierung von atomaren Systemen ein. Ein Delaunay-Simplex ist ein Tetraeder, dessen Eckpunkte von vier benachbarten Kugelmittelpunkten gebildet werden. Die Formen dieser Simplexes spielen eine wichtige Rolle in der Strukturcharakterisierung. In dieser Arbeit werden verschiedene Maße betrachtet und weiterentwickelt, die zur Klassifizierung der Simplexformen verwendet werden können. In [57] wurden Maße basierend auf den Kantenlängen der Simplexes vorgestellt. Noch genauer können die Simplexformen aber durch Anwendung von Methoden der Formstatistik charakterisiert werden, wie sie auch in [4, 51] verwendet wurden. Beide Methoden sollen im Folgenden im Hinblick darauf verglichen werden, wie gut sie Simplexes einer bestimmten Form identifizieren, deren räumliche Verteilung im System wertvolle Strukturinformationen liefert.

Unabhängig von der Mosaikstatistik gibt es weitere Methoden, bei denen ebenfalls Eigenschaften der typischen Kugel betrachtet werden (sog. Palmsche Größen, zur Definition siehe Anhang A). Dazu gehören die lokale Bindungsorientierung, d.h. das mittlere Q_6 gebildet aus den Orientierungen der Bindungen jeweils einer Kugel zu ihren Nachbarn, und der Translationsordnungsparameter T [53, 95].

Neben der Paarkorrelationsfunktion als Größe zweiter Ordnung wurde in [81] eine Größe dritter Ordnung $T(r)$ eingeführt, die hier verwendet werden soll, um die Lagebeziehung zwischen jeweils drei Kugeln zu untersuchen.

Die verschiedenen Ordnungscharakteristiken reagieren unterschiedlich stark auf feine strukturelle Unterschiede in Kugelpackungen. Manche ändern sich kontinuierlich mit zunehmender Verdichtung einer Packung, andere weisen deutliche, zum Teil sprunghafte Änderungen auf, vermutlich wenn sich kristalline Strukturen bilden.

Ziel dieser Arbeit ist es, zu zeigen, welche Ordnungscharakteristiken geeignet sind, um Phasenübergänge wie den von amorphen zu kristallinen Packungen zu charakterisieren.

3.1.2 Untersuchte Kugelpackungen

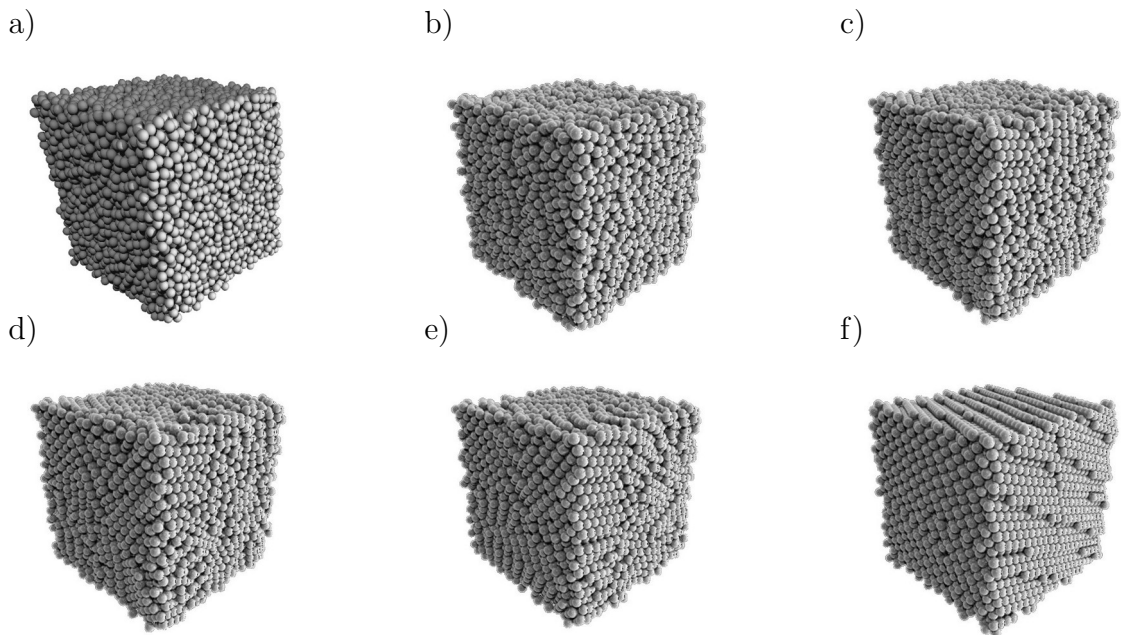


Abbildung 3.3: Serie von monodispersen Packungen harter Kugeln: a) 0,64, b) 0,65, c) 0,654, d) 0,66, e) 0,67, f) 0,71. Jede Packung besteht aus 10000 Kugeln. Die Ordnung in den Packungen wächst offensichtlich mit zunehmender Dichte.

Untersucht werden Packungen bestehend aus 10000 Kugeln mit Dichten zwischen 0,62 und 0,72. Dabei wird besonders der Bereich zwischen 0,64 und 0,66 betrachtet, also der Bereich kurz nach dem Überschreiten der kritischen Dichte für ungeordnete Packungen. Hier treten erste kristalline Bereiche auf und eine gute Ordnungscharakteristik sollte darauf entsprechend reagieren. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, werden die Kugelpackungen so skaliert, dass alle Kugeln den Durchmesser Eins haben.

Abb. 3.3 zeigt eine Serie solcher Packungen. Sie wurden mit dem Force-Biased-Algorithmus simuliert, wobei das Ergebnis einer Simulation jeweils als Ausgangskonfiguration für die nächste Simulation verwendet wurde. Dabei wurden die Kugelradien der neuen Ausgangskonfiguration so vergrößert, dass wieder eine Packung mit überlappenden Kugeln entstand, und der Packungsalgorithmus wurde damit neu gestartet. Dieses Verfahren führte zu einer immer stärkeren Verdichtung der

Packung. Bisher konnten so Packungsdichten bis zu 0,72 erreicht werden. Physikalisch können solche Packungen beispielsweise als Modelle für metallische Gläser verwendet werden oder sie können die Strukturänderungen eines granularen Systems während fortschreitender Verdichtung, z.B. durch Vibration und Druck, darstellen. Wie Abb. 3.3 zeigt, ist die Packung mit einer Dichte von $\phi = 0,64$ offenbar noch völlig ungeordnet. Bei einer Dichte von $\phi = 0,65$ erhält man auch noch eine ziemlich ungeordnete Packung, aber einige linear angeordnete Reihen von Kugeln sind bereits zu erkennen. Bei $\phi = 0,654$ sind deutlich kristalline Regionen erkennbar, was sich bei $\phi = 0,66$ noch verstärkt. Die sehr dichten Packungen sind nahezu kristallin. Bei einer Dichte von $\phi = 0,67$ treten zwar noch viele Defekte auf, aber bei $\phi = 0,70$ ergibt sich eine fast perfekte Kristallstruktur. Die wesentlichen strukturellen Veränderungen, in diesem Fall der Übergang von amorphen zu kristallinen Packungen, scheinen also in dem relativ engen Intervall 0,64-0,66 stattzufinden.

Es wird davon ausgegangen, dass die hier untersuchten Kugelpackungen „maximal ungeordnete“ Packungen darstellen. Es ist schwierig, eine mathematisch eindeutige Bedingung für den Begriff „maximale Unordnung“ zu formulieren, aber seine physikalische Bedeutung kann man sich so vorstellen: Packungen der gleichen Dichte können ganz verschiedene Strukturen haben. Es ist bekannt, dass schon eine Packung mit einer Dichte größer als 0,495 kristalline Bereiche enthalten kann. Andererseits können Packungen bis zu einer Dichte von etwa 0,64 völlig ungeordnet sein. Die Struktur einer simulierten Packung hängt vom Simulationsverfahren ab, sowohl vom Packungsalgorithmus als auch von den gewählten Parametern [100, 105]. Während eine schnelle Verdichtung einer ursprünglich zufälligen Konfiguration von Kugeln zu „blockierten“ ungeordneten Packungen (siehe z.B. [24, 92]) führt, ermöglicht eine langsame Verdichtung das Auftreten von kristallinen Bereichen

Die hier betrachteten Packungen mit einer Dichte bis 0,64 enthalten offenbar keine erkennbaren Kristallstrukturen (diese könnte man auf jeden Fall anhand verschiedener Ordnungscharakteristiken, z.B. der Paarkorrelationsfunktion, nachweisen). In diesem Sinne können diese Packungen als maximal ungeordnet bezeichnet werden. Solche Packungen können auch leicht experimentell erzeugt werden, siehe z.B. [9]. Packungen mit höherer Dichte können wahrscheinlich nicht ohne kristalline Teilstrukturen gebildet werden. Die kristallinen Cluster, die sich bei Dichten zwischen

0,64 und 0,66 bilden, sind zufällig in den Packungen verteilt. Die noch dichteren Packungen ($\phi \geq 0,67$) besitzen offenbar eine vollständig kristalline Struktur und die Unordnung in diesen Packungen ergibt sich durch zahlreiche Defekte im Kristall. Man kann davon ausgehen, dass die maximale Unordnung bei solchen hohen Dichten nur auf diese Weise realisiert werden kann.

Im Folgenden werden also Packungen untersucht, bei denen man davon ausgehen kann, dass sie die maximal mögliche Unordnung bei einer bestimmten Dichte aufweisen, unabhängig von physikalischen Prozessen oder Simulationsalgorithmen, die zu ihrer Erzeugung verwendet wurden.

3.2 Bindungsorientierung

Eine in der Physik und Chemie oft verwendete Methode zur Strukturbeschreibung von Kugelpackungen bzw. atomaren Systemen ist die Betrachtung der Bindungswinkel, siehe z.B. [30, 32, 99, 104]. Dazu wird der Mittelpunkt jeder Kugel mit den Mittelpunkten der benachbarten Kugeln verbunden und der eingeschlossene Winkel zwischen jeweils zwei dieser Bindungen ermittelt. Die Nachbarn einer Kugel können dabei auf verschiedene Weise definiert werden. Beispielsweise können alle Kugeln als Nachbarn betrachtet werden, die von der zentralen Kugel einen Abstand haben, der kleiner als ein bestimmter maximaler Wert ist. Dieser maximale Abstand kann zum Beispiel der Wert r sein, bei dem die Paarkorrelationsfunktion das erste lokale Minimum annimmt. Eine andere Möglichkeit, die Nachbarschaft einer Kugel festzulegen, ist die Verwendung der Delaunay-Triangulation oder des Voronoi-Mosaiks. Dabei werden alle Kugeln als Nachbarn betrachtet, die durch eine Kante der Delaunay-Triangulation miteinander verbunden sind, oder äquivalent dazu, die zu benachbarten Voronoi-Zellen gehören. Dies ist wohl der natürlichere Ansatz, weshalb für alle Berechnungen in dieser Arbeit diese Methode verwendet wurde.

Betrachtet werden jeweils zwei Bindungen j und k zwischen benachbarten Kugeln und der von ihnen eingeschlossene Winkel γ_{jk} . Die Verteilung dieser Bindungswinkel reagiert deutlich auf die Struktur der Packung: Während in einer ungeordneten Packung verschiedenste Winkel zwischen 0 und π vorkommen, treten bei kristallinen Strukturen jeweils nur bestimmte Bindungswinkel auf. Im kristallinen Fall ist die

Winkelverteilung diskret mit großen Werten bei den für die jeweilige Kristallstruktur typischen Bindungswinkeln. Auf diese Weise gibt die Verteilung der Bindungswinkel Auskunft über den Grad der Ordnung einer Kugelpackung. Noch besser ist es natürlich, wenn die Ordnung in einem System durch skalare Größen beschrieben werden kann. Solche Maße können nun auf Basis der Winkelverteilung definiert werden. Als Hilfsmittel verwendet man dazu Funktionen $f(\gamma_{jk})$, die bei einem Winkel γ_{jk} nahe einem für bestimmte kristalline Strukturen typischen Bindungswinkel Extremwerte annehmen.

Dichte Kugelpackungen sind beispielsweise geprägt durch FCC- und HCP-Strukturen. In der Physik interessiert man sich außerdem oft dafür, ob in einem System ikosaedrische Cluster auftreten. Deshalb ist es natürlich sinnvoll, eine Funktion $f(\gamma_{jk})$ zu wählen, die möglichst empfindlich auf diese Strukturen reagiert.

Es hat sich gezeigt, dass für das Erkennen von ikosaedrischen und kristallinen Strukturen das Legendre-Polynom 6. Ordnung

$$P_6(\cos \gamma_{jk}) = \frac{1}{16}(231(\cos \gamma_{jk})^6 - 315(\cos \gamma_{jk})^4 + 105(\cos \gamma_{jk})^2 - 5)$$

sehr gut geeignet ist: Es besitzt lokale Maxima bei den Winkeln $\gamma_{jk} = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ (bzw. $0, \frac{\pi}{3}, \frac{2}{3}\pi, \pi$), siehe Abb. 3.4. Deshalb sei im Folgenden $f(\gamma_{jk}) = P_6(\cos \gamma_{jk})$.

Da in Ikosaedern nur Bindungswinkel von 63° und 116° auftreten, erhält man in diesem Fall immer positive und relativ große Werte für P_6 . In FCC-Strukturen kommen Bindungswinkel von 60° und 120° und, zu einem geringeren Anteil, von 90° vor. Hier wird P_6 nur bei Winkeln von 90° negativ, sonst nimmt es maximale Werte an. Auch bei HCP-Strukturen überwiegen Bindungswinkel von 60° und 120° , es treten aber auch Winkel von $90^\circ, 109,47^\circ$ und $146,44^\circ$ auf, denen kleinere Werte von P_6 entsprechen.

D.h., ist der Mittelwert von P_6 über alle Bindungswinkel einer Packung groß, ist das ein Indiz dafür, dass eine gut geordnete Packung, wahrscheinlich überwiegend mit einer FCC-Struktur, vorliegt. Bestimmt man also P_6 für alle Winkel zwischen je zwei Bindungen einer Packung (auch wenn die Bindungen nicht zur selben Kugel gehören) in einem Beobachtungsfenster W , in dem $N(W)$ Kugeln liegen, kann der Mittelwert

$$P_6^W = \frac{1}{N(W)^2} \sum_{j=1}^{N(W)} \sum_{k=1}^{N(W)} P_6(\cos \gamma_{jk}) \quad (3.1)$$

als Maß für den Grad der Ordnung der Packung dienen. Normalerweise ist bei diesem Verfahren eine Randkorrektur nötig. Da aber die in dieser Arbeit betrachteten Kugelpackungen, die mit dem Force-Biased-Algorithmus simuliert wurden, periodische Randbedingungen aufweisen, erfolgt hier auch die Berechnung der Bindungsorientierung periodisch.

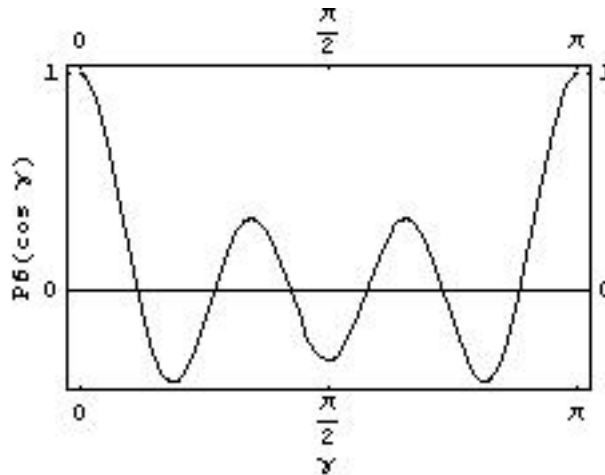


Abbildung 3.4: Legendre-Polynom 6. Ordnung $P_6(\cos \gamma)$.

P_6^W ist sehr groß für ikosaedrische Cluster, da hier nur positive Werte für $P_6(\cos \gamma_{jk})$ angenommen werden, die nahe an lokalen Maxima liegen. Auch für FCC-Strukturen ist P_6^W relativ groß, da in diesem Fall überwiegend Winkel von 60° und 120° auftreten, für die $P_6(\cos \gamma_{jk})$ maximale Werte annimmt.

In ungeordneten Systemen dagegen kommen verschiedene zufällige Bindungswinkel zwischen 0 und π vor, so dass in diesem Fall der Wert von P_6^W für $W \rightarrow \mathbb{R}^3$ gegen 0 geht.

Eine andere Vorgehensweise, die Bindungen zwischen den Kugeln einer Packung zu betrachten, die zum gleichen Ergebnis führt, aber mit weniger Rechenaufwand verbunden ist, ist die folgende: Anstelle der Bindungswinkel betrachtet man die Orientierung der Bindungsvektoren zwischen benachbarten Kugeln bezüglich eines beliebigen Bezugssystems. In ungeordneten Systemen werden die Orientierungen der Bindungsvektoren völlig zufällig sein, während in kristallinen Systemen nur bestimmte Orientierungen auftreten werden. Auf Basis dieser Bindungsorientierungen können skalare Maße definiert werden, die den Grad der Ordnung des Systems bzw.

von lokal gebildeten Clustern angeben. Von Steinhardt u.a. [87] wurde das Maß

$$Q_6(W) = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{N_b(W)} \sum_{j=1}^{N_b(W)} Y_{6m}(\theta_j, \varphi_j) \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

als Ordnungsmaß bezüglich der Bindungsorientierung eingeführt, das besonders gut auf ikosaedrische und FCC-Strukturen reagiert. Es basiert auf den Kugelfunktionen 6. Ordnung Y_{6m} , wobei θ_j der Polar- und φ_j der Azimutwinkel der j -ten Bindung und $N_b(W)$ die Anzahl aller Bindungen in W ist. Wie im Anhang gezeigt, besteht folgende Beziehung zwischen $Q_6(W)$ und P_6^W :

$$Q_6(W) = |P_6^W|^{\frac{1}{2}}. \quad (3.3)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Kugelmittelpunkte einen stationären Punktprozess im \mathbb{R}^3 bilden, existiert eine Größe

$$Q_6 = \lim_{W \rightarrow \mathbb{R}^3} Q_6(W). \quad (3.4)$$

Im Fall einer zufälligen Packung ist $Q_6(W)$ proportional zu $1/\sqrt{N_b(W)}$ [94]. Da für $W \rightarrow \mathbb{R}^3$ die Anzahl der Bindungen gegen unendlich geht, ist in diesem Fall also

$$Q_6 = 0. \quad (3.5)$$

Q_6 wird dagegen größer, wenn kristalline Strukturen im System vorhanden sind und ist maximal für eine perfekte FCC-Struktur ($Q_6^{fcc} = 0.57452$ [94]). Q_6 ist also ein globales Maß, das den Anteil der FCC-Kristalle in einer Kugelpackung widerspiegelt.

Anstelle des globalen Maßes Q_6 kann auch ein lokales Maß $Q_{6,lokal}$ definiert werden, welches die Bindungsorientierungen für jede Kugel einzeln untersucht. D.h., $Q_{6,lokal}$ beruht auf der Betrachtung der Ordnung in der Umgebung einer typischen Kugel und ist somit eine Palmische Größe.

Jeder Kugel (d.h. jedem Kugelmittelpunkt) wird dabei das lokale Maß für die Bindungsorientierung $Q_{6,lokal}$ als Marke zugeordnet, in dessen Berechnung jeweils nur die Bindungen der aktuellen Kugel zu ihren Nachbarn eingehen. Für die i -te Kugel bedeutet das:

$$Q_{6,lokal}(i) = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{n_b^i} \sum_{j=1}^{n_b^i} Y_{6m}(\theta_j, \varphi_j) \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.6)$$

wobei n_b^i die Anzahl der nächsten Nachbarn der i -ten Kugel ist. Es entsteht also ein markierter Punktprozess $\Psi = \{[x_n; m_n]\}$, wobei x_i der Kugelmittelpunkt der i -ten Kugel ist und die Marke $m_i = Q_{6,lokal}(i)$. Die Verteilung der lokalen Bindungsorientierung entspricht somit der Markenverteilung von Ψ und $Q_{6,lokal}$ ist der Erwartungswert im Sinne der Palmschen Verteilung, d.h. das mittlere Maß der Bindungsorientierung der typischen Kugel mit

$$Q_{6,lokal} = \mathbb{E}_o \left(\left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{n_b^i} \sum_{j=1}^{n_b^i} Y_{6m}(\theta_j, \varphi_j) \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right). \quad (3.7)$$

Für eine endliche Stichprobe in einem Beobachtungsfenster W wird $Q_{6,lokal}$ geschätzt durch

$$Q_{6,lokal}(W) = \frac{1}{N(W)} \sum_{i=1}^{N(W)} Q_{6,lokal}(i). \quad (3.8)$$

Dabei ist $N(W)$ die Anzahl der Kugeln in W .

Erfahrungsgemäß reagiert diese lokale Ordnungscharakteristik sensibler auf kleine kristalline Regionen als das globale Maß. Sie kann deshalb verwendet werden, um gut geordnete Bereiche von zufällig gepackten zu differenzieren. $Q_{6,lokal}$ ist außerdem in der Lage, ikosaedrische Cluster zu erkennen, die zwar keine kristalline Packung bilden können, aber lokal eine sehr gute Ordnung und auch eine sehr große Dichte aufweisen. Aufgrund seiner Definition ist $Q_{6,lokal}$ maximal für solche ikosaedrischen Strukturen, siehe Tabelle 3.1. Die Suche nach ikosaedrischen Clustern ist für diese Arbeit zwar nicht von Bedeutung, wird aber für bestimmte physikalische oder chemische Modelle benötigt.

| Struktur | $Q_{6,lokal}$ |
|-----------|---------------|
| FCC | 0.574524 |
| HCP | 0.484784 |
| Ikosaeder | 0.663325 |

Tabelle 3.1: $Q_{6,lokal}$ für FCC-, HCP- und Ikosaeder-Strukturen

Bei der Analyse von Kugelpackungen verschiedener Dichte fällt auf, dass im Allgemeinen $Q_6 \leq Q_{6,lokal}$ ist.

Gleichheit gilt dann, wenn eine perfekte Kristallstruktur (wie beispielsweise FCC) vorliegt. In diesem Fall sind Anzahl und Richtungen der Bindungen für alle Kugeln

gleich. Wenn also $N(W)$ die Anzahl der Kugeln in einem Fenster W und n_b die Anzahl der Bindungen pro Kugel sind, ist $N_b(W) = N(W)n_b$ und damit

$$\begin{aligned} Q_6(W) &= \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{N(W)n_b} \sum_{i=1}^{N(W)n_b} Y_{6m}(\theta_i, \varphi_i) \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{N(W)n_b} N(W) \sum_{i=1}^{n_b} Y_{6m}(\theta_i, \varphi_i) \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

und

$$Q_{6,lokal}(W) = \frac{N(W)}{N(W)} \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} Y_{6m}(\theta_i, \varphi_i) \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} = Q_6(W)$$

In einer zufälligen (ungeordneten) Packung gilt das i.a. nicht. Der Unterschied zwischen dem lokalen und dem globalen Maß ergibt sich aus der Form von P_6 und der Beziehung (3.3): Sei P_6^i der Mittelwert der P_6 aller Winkel zwischen den Bindungen der i -ten Kugel. P_6 schwankt um 0 und damit ist das globale Maß P_6^W klein. Trotzdem können lokal gut geordnete Cluster auftreten. Dadurch erhält man für einige Kugeln große Werte von P_6^i und somit besitzt auch der mit den $Q_{6,lokal}(i)$ markierte Punktprozess der Kugelmittelpunkte einige große Marken, und damit einen großen Markenmittelwert.

Das Gesetz der großen Zahlen besagt: Mit zunehmendem Stichprobenumfang strebt der Stichprobenmittelwert gegen den Erwartungswert. Die Standardabweichung des Mittelwertes ist dabei um so kleiner, je kleiner die Standardabweichung der Grundgesamtheit und je größer der Stichprobenumfang n ist. Es gilt: Für Folgen von iid Zufallsvariablen X_1, \dots, X_n aus der gleichen Grundgesamtheit sind die Mittelwerte normalverteilt mit $N(\mu, \sigma_{\bar{X}})$, wobei μ der Erwartungswert der Grundgesamtheit ist und

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

mit σ gleich der Standardabweichung der Grundgesamtheit.

Betrachtet man $Q_6(W) = (|P_6^W|)^{\frac{1}{2}}$ oder vereinfacht $Q_6(W)^2 = |P_6^W|$ ist der Stichprobenumfang $n = N_b(W)^2$. Gemittelt wird über die Werte von P_6 für alle $N_b(W)^2$ Bindungswinkel. Die Standardabweichung von $Q_6(W)^2$ ist damit proportional zu $1/N_b(W)$, also umso kleiner, je mehr Bindungen im Beobachtungsfenster liegen. Der Unterschied zwischen der lokalen und der globalen Größe besteht darin, dass

Stichproben von Kugelpackungen in verschieden großen Fenstern W betrachtet werden. Im globalen Fall ist W groß und die Verteilung der Mittelwerte für mehrere solche Stichproben besitzt eine kleine Streuung. Lokal dagegen werden nur kleine Stichproben untersucht, d.h., man bildet jeweils Mittelwerte von P_6 für nur wenige Bindungen und die Verteilung dieser Mittelwerte besitzt somit eine vergleichsweise große Streuung.

Für eine völlig ungeordnete Packung gilt $\mathbf{E}(P_6^W) = 0$ [94]. Wegen der Betragsbildung in (3.3) sind alle geschätzten $Q_6(W)^2$ größer oder gleich Null, d.h. die Verteilung der $Q_6(W)^2$ ist deutlich asymmetrisch. Wegen der größeren Streuung im lokalen Fall ist die Standardabweichung von $Q_6(W)^2$ lokal größer als global, d.h., mit hoher Wahrscheinlichkeit nimmt $Q_6(W)^2$ lokal größere Werte an als global. Damit ist natürlich auch der Erwartungswert $Q_{6,lokal}$ der lokalen Größen größer als Q_6 .

Bei gut geordneten Packungen dagegen ist $Q_6(W)^2 = |P_6^W| > 0$, wobei der genaue Wert abhängig von der vorherrschenden Struktur ist. Je besser die Ordnung, umso größer ist $|P_6^W|$ und umso klarer ist die Symmetrie der Verteilung der $|P_6^W|$ ausgeprägt. Damit liegt bei entsprechend großen Stichproben von gut geordneten Packungen der Mittelwert der lokalen $|P_6^i|$ -Werte nahe bei dem globalen $|P_6^W|$.

Je größer die Unordnung wird, umso kleiner ist P_6^W . Dadurch geht die Symmetrie in der Verteilung der $|P_6^W|$ immer mehr verloren. Die Wahrscheinlichkeit, dass das geschätzte Q_6^2 größere Werte als der Erwartungswert von $|P_6^W|$ annimmt, nimmt dadurch zu und ist wegen der größeren Streuung bei kleineren Stichproben (lokal) größer als bei einer größeren (globalen) Stichprobe. Das bedeutet, dass $Q_{6,lokal}(W)$ mit zunehmender Ordnung zunächst deutlich schneller wächst als das globale Maß Q_6 . Das lokale Maß reagiert somit empfindlicher als das globale auf leichte Strukturänderungen, besonders auf kleine Bereiche mit guter Ordnung bzw. auf kristalline Strukturen um eine einzelne Kugel.

3.2.1 Entwicklung der Bindungsorientierung in den simulierten Packungen

Die Verteilungen der lokalen Werte der Bindungsorientierung der einzelnen Kugeln für verschieden dichte, mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierten Kugelpackungen sind in Abb. 3.5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die mittlere lokale Bin-

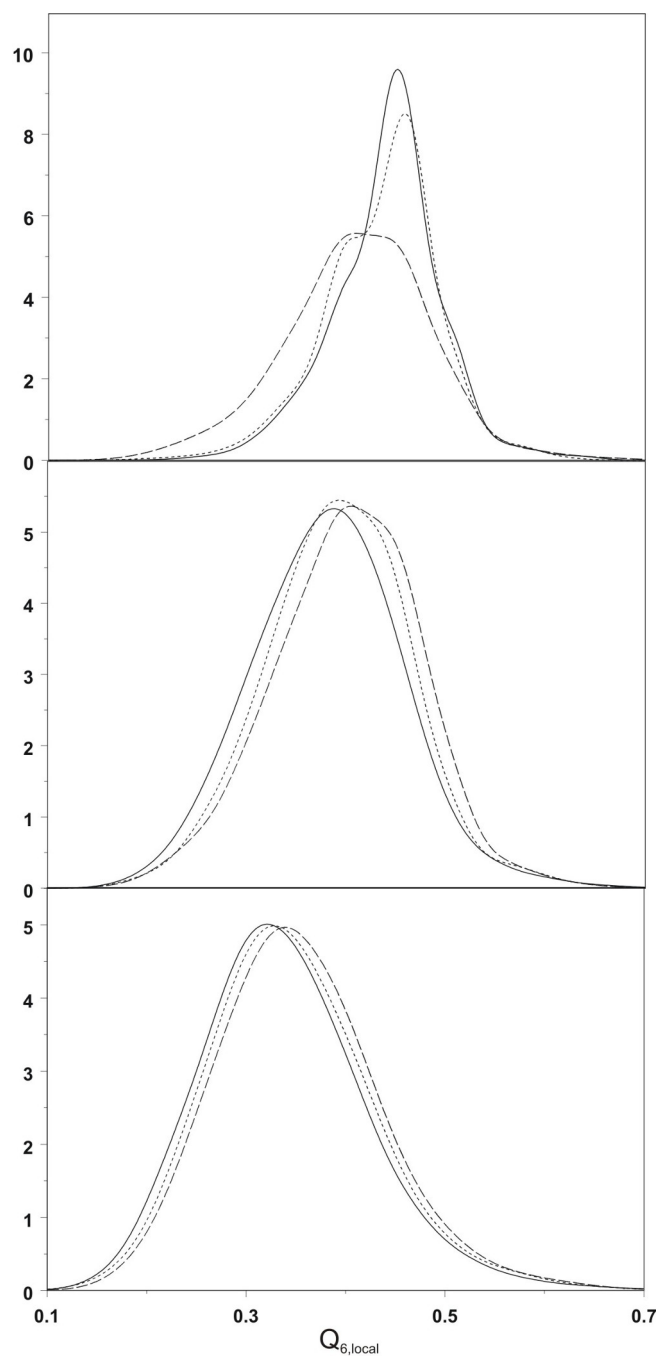


Abbildung 3.5: Entwicklung der Verteilung der lokalen Bindungsorientierung der i -ten Kugel $Q_{6,local}(i)$ mit zunehmender Dichte: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (- - -), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (- - -), oben - 0.68 (- - -), 0.7 (- - -), 0.72 (—).

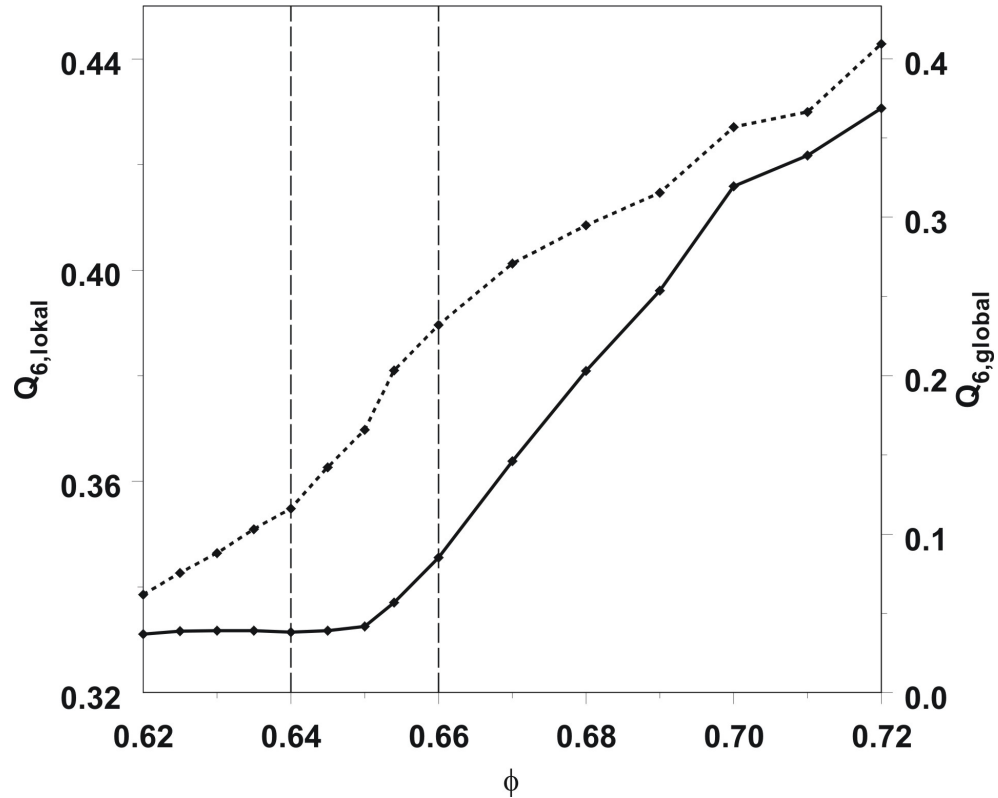


Abbildung 3.6: Entwicklung von $Q_{6,lokal}(W)$ (---) und $Q_6(W)$ (—) mit zunehmender Dichte. $Q_{6,lokal}$ wächst nahezu linear, während bei dem globalen Q_6 ein Knick bei einer Dichte von $\approx 0,65$ zu beobachten ist.

dungsorientierung $Q_{6,lokal}(W)$ mit zunehmender Packungsdichte größer wird. Die Verteilung wird dabei schmaler, d.h., die Varianz nimmt ab. Bei Dichten um 0,7 erscheint eine „Schulter“ neben dem hauptsächlichen Maximum. Das weist auf eine Strukturänderung hin, die möglicherweise mit dem Auftreten von großen kristallinen Bereichen verbunden ist, wo sowohl FCC- als auch HCP-Strukturen vorkommen können. Mit weiterer Verdichtung verschwindet diese Schulter wieder, es entwickelt sich eine gleichmäßige kristalline Struktur, die vermutlich der FCC-Struktur entspricht.

In Abb. 3.6 ist die Entwicklung des globalen $Q_6(W)$ und des lokalen Maßes $Q_{6,lokal}(W)$ mit zunehmender Dichte monodisperser Kugelpackungen und damit zunehmender Kristallisation dargestellt. Man sieht, dass $Q_{6,lokal}$ nahezu linear wächst, während das globale Q_6 zunächst etwa konstant bleibt, aber ab einer Dichte von etwa 0,65 deutlich ansteigt. Der Knick der Kurve von Q_6 bei 0,65 ist wahrscheinlich ein Hinweis darauf, dass spätestens bei dieser Dichte die Kugeln nicht mehr völlig zufällig

gepackt sind, sondern dass in Packungen mit dieser oder höherer Dichte auf jeden Fall größere gut geordnete Bereiche mit kristallinen Strukturen auftreten.

3.3 Translationsordnung

Eine andere Ordnungscharakteristik ist der Translationsordnungsparameter T , der von Torquato u.a. eingeführt wurde, siehe [92]. T enthält Informationen über die Abstände von Kugeln im betrachteten System im Vergleich zur Lage der Kugeln bei einer perfekten FCC-Struktur. Dabei wird die mittlere Besetzung dünner Schalen konzentrisch um eine Kugel verglichen mit der mittleren Besetzung der selben Schalen bei einer FCC-Struktur und beim idealem Gas (d.h. bei völlig zufälliger Lage der Kugeln).

Sei $\Phi = \{x_n\}$ ein stationärer Punktprozess mit Intensität λ . Geht man davon aus, dass die Kugelmittelpunkte einer simulierten Packung eine Realisierung von Φ bilden, kann das Maß T mit Hilfe der K -Funktion beschrieben werden. Bekanntlich ist $\lambda K(r)$ die mittlere Anzahl von Punkten in einer Kugel mit dem Radius r um einen typischen Punkt. Es seien nun r_{i1} der innere und r_{i2} der äußere Radius der i -ten Schale. Dann gilt für die mittlere Besetzung n_i der i -ten Schale um den typischen Punkt

$$n_i = \lambda(K(r_{i2}) - K(r_{i1})). \quad (3.9)$$

Bei einem idealen Gas bzw. einem Poisson-Prozess gilt

$$K(r) = \frac{4}{3}\pi(r^3 - r_K^3), \quad (3.10)$$

wobei r_K der Kugelradius ist. Wenn man davon ausgeht, dass der innere Radius der ersten Schale gleich dem Kugelradius gewählt wird (oder zumindest nicht kleiner), gilt

$$T = \frac{\sum_{i=1}^n (K(r_{i2}) - K(r_{i1})) - \frac{4}{3}\pi(r_{i2}^3 - r_{i1}^3)}{\sum_{i=1}^n (K_{fcc}(r_{i2}) - K_{fcc}(r_{i1})) - \frac{4}{3}\pi(r_{i2}^3 - r_{i1}^3)}. \quad (3.11)$$

Sind die Kugeln zufällig angeordnet, bilden die Kugelmittelpunkte einen Poisson-Prozess. In diesem Fall ist $K(r_{i2}) - K(r_{i1}) = \frac{4}{3}\pi(r_{i2}^3 - r_{i1}^3)$ und damit $T = 0$. Bilden die Kugeln in einer Packung jedoch eine perfekte FCC-Struktur, ist $T = 1$.

Das ist auch in Abbildung 3.7 zu erkennen: Bei Packungen mit geringer Dichte ist die Translationsordnung T relativ klein, während sie mit zunehmender Verdichtung

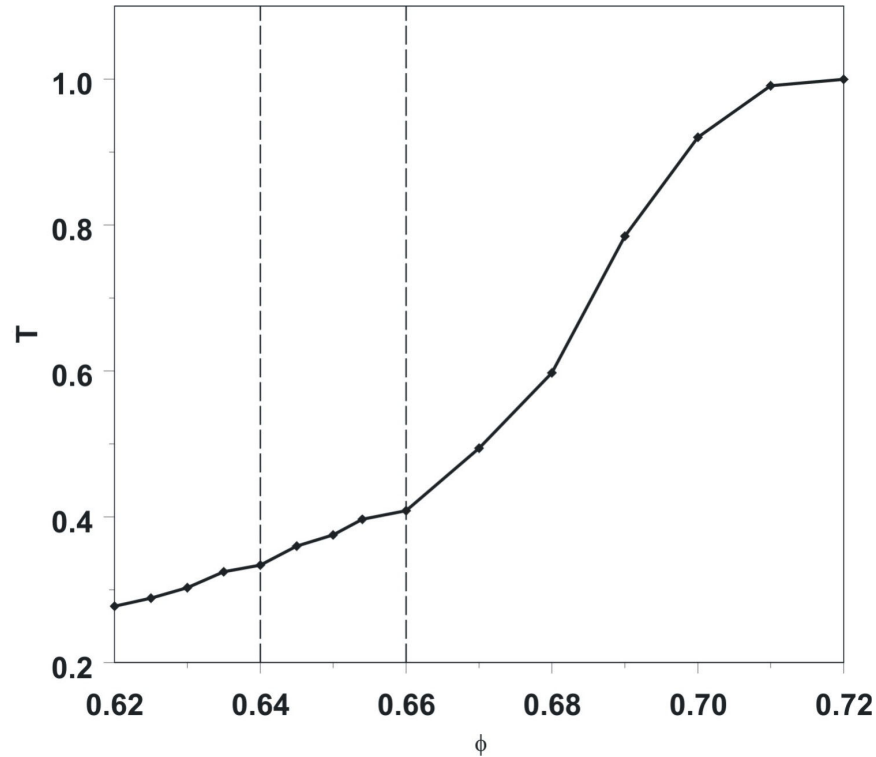


Abbildung 3.7: Entwicklung der Translationsordnung T mit zunehmender Packungsdichte.

gegen 1 strebt. Das bestätigt die Vermutung, dass die untersuchten Packungen mit großer Dichte eine FCC-ähnliche Struktur aufweisen, während Packungen mit geringer Dichte ungeordnet sind. Der Anstieg von T mit zunehmender Verdichtung der Packungen ist dabei nahezu linear. Damit ist allerdings nicht zu erkennen, bei welcher Dichte die Bildung kristalliner Strukturen beginnt. Das liegt daran, dass T genau wie $Q_{6, \text{lokal}}$ eine Palmsche Größe ist und somit ebenfalls empfindlich auf lokal gut geordnete Strukturen reagiert, die auch in weniger dichten Packungen manchmal zufällig auftreten können.

Im Folgenden werden weitere Maße vorgestellt, die weniger empfindlich auf solche lokalen Strukturen reagieren, dadurch aber besser geeignet sind, um festzustellen, bei welcher Dichte der Übergang von amorphen zu kristallinen Packungen stattfindet.

3.4 Paarkorrelationsfunktion

Eine vor allem aus der physikalischen Literatur bekannte Charakteristik ist die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$. Mit Hilfe von technischen Geräten ist es möglich, die Paar-

korrelationsfunktion von Partikelmittelpunkten (Atome, Moleküle,...) bzw. mit ihr verwandte Größen zu bestimmen.

Aus mathematischer Sicht handelt es sich bei der Paarkorrelationsfunktion um eine Charakteristik zweiter Ordnung basierend auf der Ripleyschen K -Funktion. Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ erfüllt

$$g(r) = \frac{d(K(r))}{dr} / (db_d r^{d-1}). \quad (3.12)$$

Es gilt: $g(r) \geq 0$ für alle r und für die Paarkorrelationsfunktion von mischenden Punktprozessen $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$. Die Form der Paarkorrelationsfunktion hängt stark von den Eigenschaften des untersuchten Punktprozesses ab. Große Werte von $g(r)$ bzw. Werte von $K(r)$ größer als $b_d r^d$ weisen auf ein häufiges Auftreten von Punktpaaren mit dem Abstand r hin; kleine Werte dagegen kennzeichnen Abstände, die sehr selten vorkommen. Es ist $g(r) = 0$, wenn der Zwischenpunktabstand r unmöglich ist. Für Packungen von gleich großen Kugeln mit dem Durchmesser 1, die sich nicht überlappen, bedeutet das:

$$g(r) = 0, \quad \text{wenn } r < 1.$$

Der Abstand $r = 1$ wird als Hardcore-Abstand bezeichnet. An der Stelle $r = 1$ weist die Paarkorrelationsfunktion für dichte Packungen harter Kugeln ein deutliches Maximum auf. Dies ist plausibel, da die Mittelpunkte zweier Kugeln, die sich berühren, genau den Abstand 1 haben. Je dichter eine Packung ist, um so mehr Paare von Kugeln, die direkt aneinanderstoßen, gibt es, und dementsprechend besitzt $g(r)$ in dichten Packungen eine δ -Komponente bei $r = 1$. Außerdem findet man für Packungen mit kristalliner Struktur Maxima bei den für die jeweilige Kristallstruktur typischen Abständen, bei FCC z.B. 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2 usw. Die Ausprägung dieser Maxima gibt Auskunft darüber, wie gut die Ordnung in der betrachteten Packung ist; mit zunehmender Dichte und damit fortschreitender Kristallisation kann man eine entsprechende Verstärkung der Maxima beobachten. Diese Entwicklung ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den drei Gruppen von Packungen erkennbar: In ungeordneten Packungen (unten) treten nur Maxima bei $r = 1$, $r = \sqrt{3}$ und $r = 2$ auf. In den Packungen der zweiten Gruppe (Mitte) kann man bereits kristalline Bereiche vermuten, was sich in der Ausbildung weiterer Maxima, insbesondere einem bei $r = \sqrt{2}$, äußert. In der Gruppe der sehr dichten

Packungen (oben) sind die „kristallinen“ Maxima sehr stark ausgeprägt, während $g(r)$ für andere r nahezu Null ist. Das weist auf eine sehr gute Ordnung in diesen Packungen hin. Das Auftreten der Maxima bei solchen r , die den Abständen der Gitterpunkte in einem FCC-Gitter entsprechen, lässt vermuten, dass es sich wie angenommen um Packungen mit einer leicht gestörten FCC-Struktur handelt.

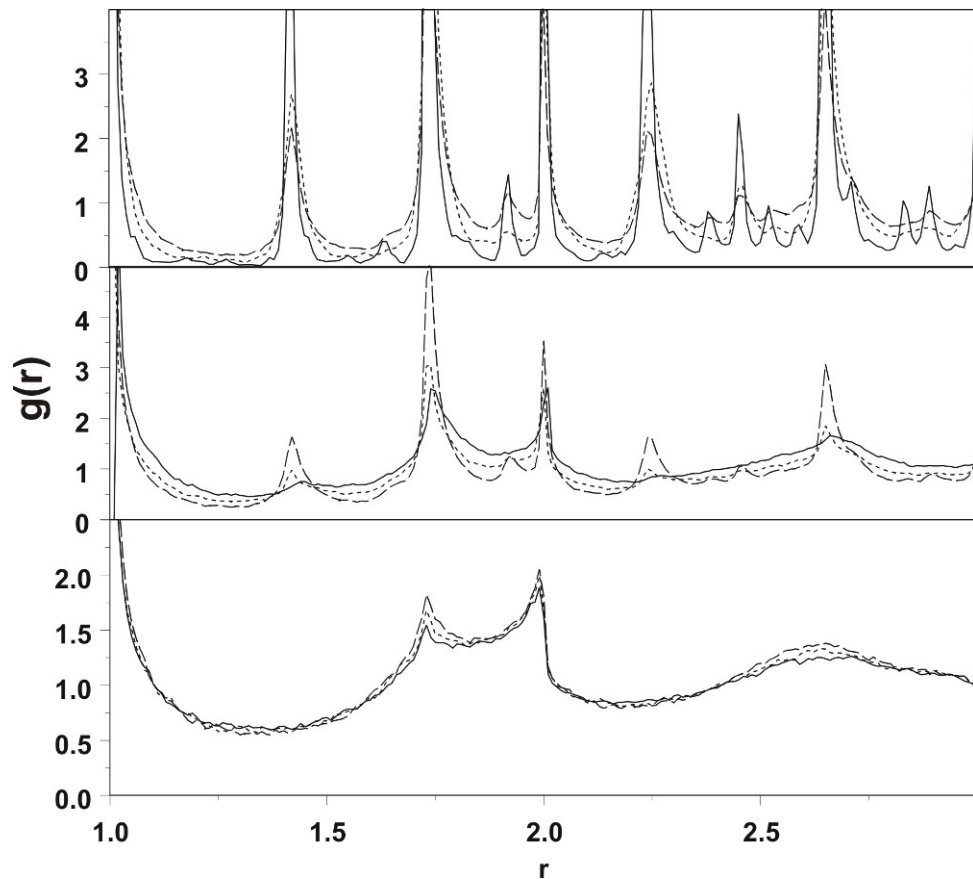


Abbildung 3.8: Paarkorrelationsfunktionen für Packungen gleich großer Kugeln mit zunehmender Dichte: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (- - -), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (- - -), oben - 0.68 (- - -), 0.7 (- - -), 0.72 (—).

3.5 Korrelation zwischen Tripeln von Kugeln

Die K -Funktion und andere Standardgrößen wie Paarkorrelationsfunktion und Intensität basieren darauf, dass Punkte bzw. Punktpaare in einem Gebiet gezählt werden. Es handelt sich dabei also um Größen erster oder zweiter Ordnung.

Es ist bekannt, dass solche Größen die Verteilung eines Punktprozesses nicht vollständig beschreiben. Baddeley & Silverman [11] konstruierten beispielsweise einen Punkt-

prozess, der dieselbe K -Funktion wie ein homogener Poisson-Prozess hat, sich aber ansonsten wesentlich von einem Poisson-Prozess unterscheidet.

Abhängig von speziellen Fragestellungen wurden nun verschiedene Größen dritter Ordnung eingeführt, siehe z.B. [36, 37, 62]. Für stationäre Punktprozesse schlugen Schladitz & Baddeley [81] vor, die mittlere Anzahl $T(r)$ von Punkttripeln mit maximalem Abstand r zwischen je zwei dieser Punkte pro Einheitsvolumen zu betrachten. Analog dazu kann $T(r)$ definiert werden als mittlere Anzahl von Punktepaaren mit Abstand kleiner oder gleich r in einer Kugel mit Radius r um den typischen Punkt. Diese zweite Definition von $T(r)$ benutzt das Konzept der reduzierten Palmischen Verteilung und führt für einen stationären Punktprozess Φ zu folgender Formel:

$$T(r) = \frac{1}{2\lambda^2} \mathbb{E}_o^! \sum_{x,y \in \Phi \cap b(o,r)} cl_r(x,y), \quad r \geq 0. \quad (3.13)$$

Dabei ist λ die Intensität von Φ , $\mathbb{E}_o^!$ der Erwartungswert bezüglich der reduzierten Palmischen Verteilung $P_o^!$ des stationären Punktprozesses Φ im Ursprung o und

$$cl_r(x,y) = \begin{cases} 1, & 0 < \|x - y\| \leq r, \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.14)$$

eine Indikatorfunktion, die anzeigt, ob x und y Punkte mit Abstand kleiner oder gleich r sind.

Geschätzt wird $T(r)$ durch Zählen von Punkttripeln in einem konvexen Fenster $W \subseteq \mathbb{R}^3$. Zu beachten ist dabei, dass für Punkte am Rand von W viele Nachbarn mit Abstand kleiner r außerhalb des betrachteten Gebietes liegen. Es gibt verschiedene Methoden, solche Randeffekte zu korrigieren, siehe [81]. Eine Möglichkeit ist die sog. Translationskorrektur. Dabei werden fehlende Tripel ausgeglichen, indem man jedem beobachteten Tripel ein Gewicht zuordnet, das der Wahrscheinlichkeit entspricht, mit der es beobachtet wird. Die Größe $\lambda^3 T(r)$ kann so geschätzt werden durch

$$\widehat{\lambda^3 T(r)} = \frac{1}{2|W|} \sum_{x,y,z \in \Phi \cap W} cl_r(x,y) cl_r(x,z) cl_r(y,z) k(x,y,z), \quad (3.15)$$

wobei $|W|$ das Volumen des Beobachtungsfensters und k eine Gewichtsfunktion ist. Eine geeignete Wahl von k führt zu einem erwartungstreuem Schätzer für $\lambda^3 T(r)$. Sei W_x das um x verschobene Fenster W . In [81] wurde gezeigt, dass (3.15) ein erwartungstreuer Schätzer ist, wenn

$$k(x,y,z) = \frac{|W|}{|W_x \cap W_y \cap W_z|}. \quad (3.16)$$

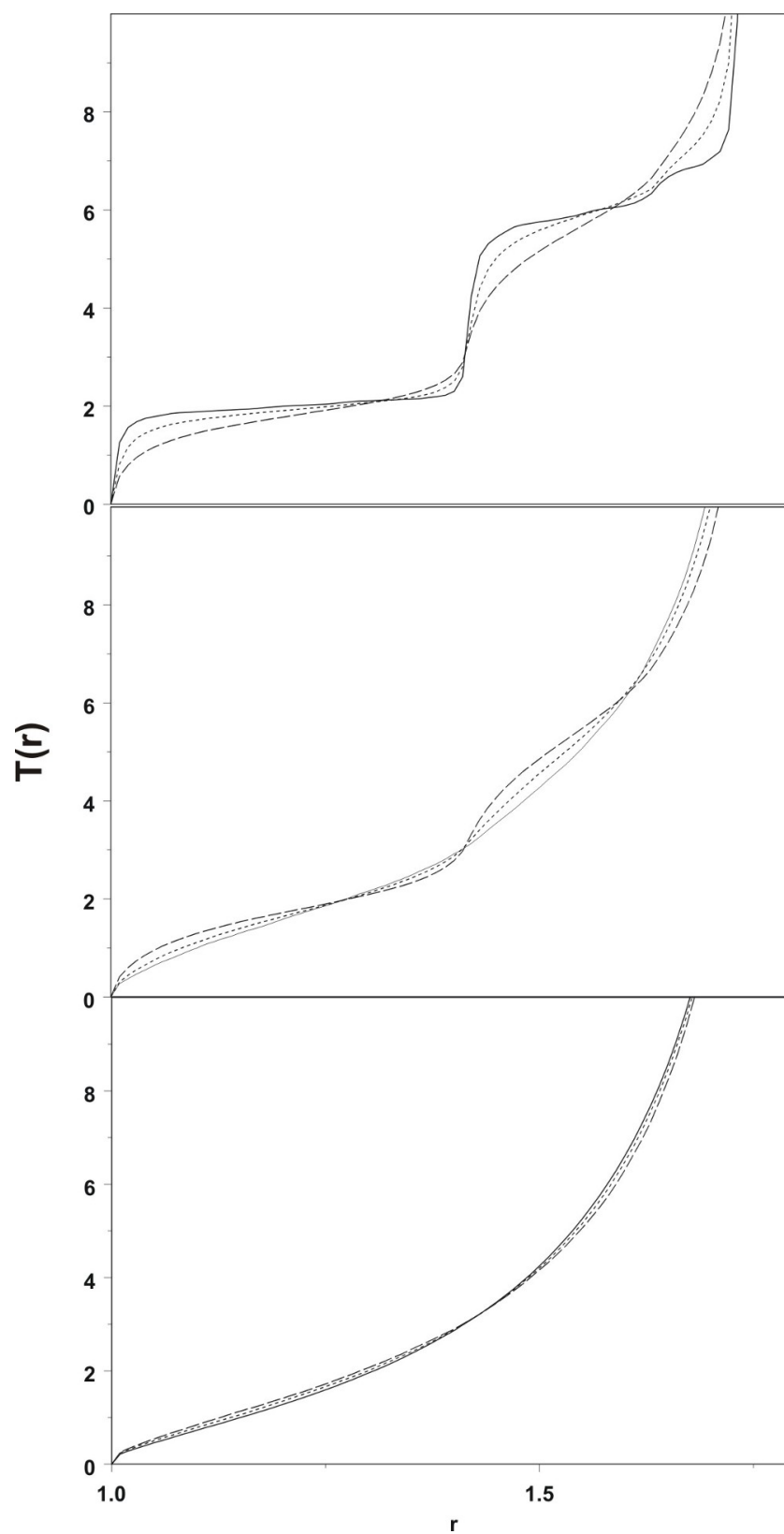


Abbildung 3.9: $T(r)$ für Packungen mit Dichten zwischen 0.62 und 0.72: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (- - -), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (- - -), oben - 0.68 (- - -), 0.7 (- - -), 0.72 (—).

Das führt zu folgendem Schätzer für $\lambda^3 T(r)$:

$$\widehat{\lambda^3 T_t}(r) = \frac{1}{2} \sum_{x,y,z \in \Phi \cap W} cl_r(x,y) cl_r(x,z) cl_r(y,z) \frac{\mathbf{1}\{|W_x \cap W_y \cap W_z| \neq 0\}}{|W_x \cap W_y \cap W_z|} \quad (3.17)$$

Dieser Schätzer ist erwartungstreu für alle r , für die gilt: $|W_x \cap W_y \cap W_z| \neq 0$ für alle Tripel $x, y, z \in W$ mit Abstand kleiner r . Ist W quaderförmig, ist diese Bedingung erfüllt, wenn alle Kanten von W länger als r sind.

Um einen Schätzer für $T(r)$ zu erhalten, teilt man $\widehat{\lambda^3 T_t}(r)$ durch

$$\hat{\lambda}^3 = \frac{\Phi(W)(\Phi(W) - 1)(\Phi(W) - 2)}{|W|^3}. \quad (3.18)$$

Daraus ergibt sich

$$\tilde{T}_t(r) = \frac{|W|^3}{\Phi(W)(\Phi(W) - 1)(\Phi(W) - 2)} \lambda^3 T_t(r). \quad (3.19)$$

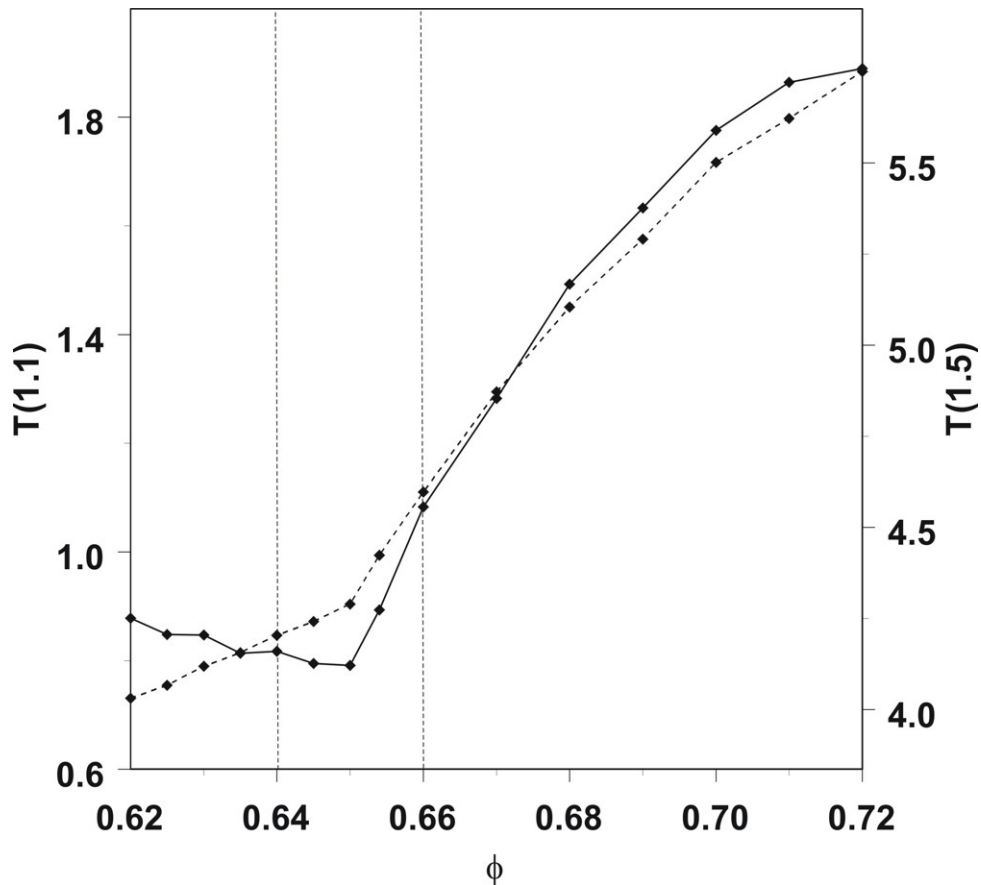


Abbildung 3.10: Entwicklung von $T(1.1)$ (---) und $T(1.5)$ (—) mit zunehmender Dichte.

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, reagiert bereits die Paarkorrelationsfunktion stark auf Strukturänderungen während der Verdichtung von Kugelpackungen. Es ist anzunehmen, dass diese Strukturänderungen auch anhand von $T(r)$ deutlich werden.

Schätzt man $T(r)$ für die Kugelmittelpunkte von Packungen verschiedener Dichte (wobei hier die Kugeldurchmesser wiederum gleich Eins sind), fällt tatsächlich folgendes auf: Die Form von $T(r)$ unterscheidet sich deutlich für Packungen mit niedriger und hoher Dichte: Bei kleiner Dichte ist ein kontinuierlicher Anstieg von $T(r)$ mit wachsendem r zu beobachten, während bei hohen Dichten Sprünge auftreten, und zwar bei den in FCC-Strukturen typischen Mittelpunktabständen $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}$ usw. Wie Abb. 3.9 zeigt, passiert das nicht nur bei den besonders hohen Dichten (über 0,7), sondern eine erste Entwicklung in diese Richtung kann schon bei Packungen mit einer Dichte von $\approx 0,65$ beobachtet werden. Das weist darauf hin, dass wahrscheinlich auch in solchen Packungen schon kristalline Bereiche auftreten. Um $T(r)$ mit skalaren Ordnungscharakteristiken vergleichen zu können, kann die Entwicklung von $T(r)$ für spezielle r mit zunehmender Verdichtung von Kugelpackungen untersucht werden. Ein interessantes Verhalten kann man an den Sprungstellen ($r = 1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \dots$) erwarten. Aufgrund von numerischen Effekten in den simulierten Packungen ist es sinnvoll, etwas größere r zu verwenden. Deshalb werden hier $T(1, 1)$ und $T(1, 5)$ genauer untersucht.

Abb. 3.10 zeigt, dass $T(1, 1)$ mit zunehmender Packungsdichte monoton wächst. Bei einer Dichte von $\phi \approx 0,65$ ist ein Knick in der Kurve zu beobachten, nach dem der Anstieg von $T(1, 1)$ offensichtlich größer wird. Bei $T(1, 5)$ ist dieser Knick noch deutlicher ausgeprägt. $T(1, 5)$ nimmt zunächst sogar ab, beginnt dann aber ab $\phi \approx 0,65$ stark anzusteigen. Diese im Vergleich zu $T(1, 1)$ wesentlich stärkere Reaktion von $T(1, 5)$ auf Strukturänderungen ist wohl damit zu erklären, dass Kugeltripel, in denen Mittelpunktabstände von $\sqrt{2}$ auftreten, meist an kristalline Strukturen gebunden sind und seltener zufällig vorkommen als Tripel von Kugeln in direktem Kontakt.

$T(r)$ ist also eine Größe, die sehr sensibel auf Strukturänderungen in Kugelpackungen reagiert. Besonders $T(1, 5)$ zeigt deutlich, wann bei der Verdichtung von Kugelpackungen die Kristallisation beginnt. Damit ist $T(r)$ und besonders $T(1, 5)$ eine gut zur Strukturuntersuchung von Kugelpackungen geeignete Größe.

3.6 Mosaikstatistik

3.6.1 Eigenschaften des Voronoi-Mosaiks

Die Voronoi-Zerlegung ist ein bekanntes Mittel zur Charakterisierung der geometrischen Anordnung von harten Kugeln, siehe z.B. [2, 18, 33, 56, 76]. Das Voronoi-Mosaik hat die Eigenschaft, dass jede seiner Zellen genau eine Kugel der zu untersuchenden Packung enthält.

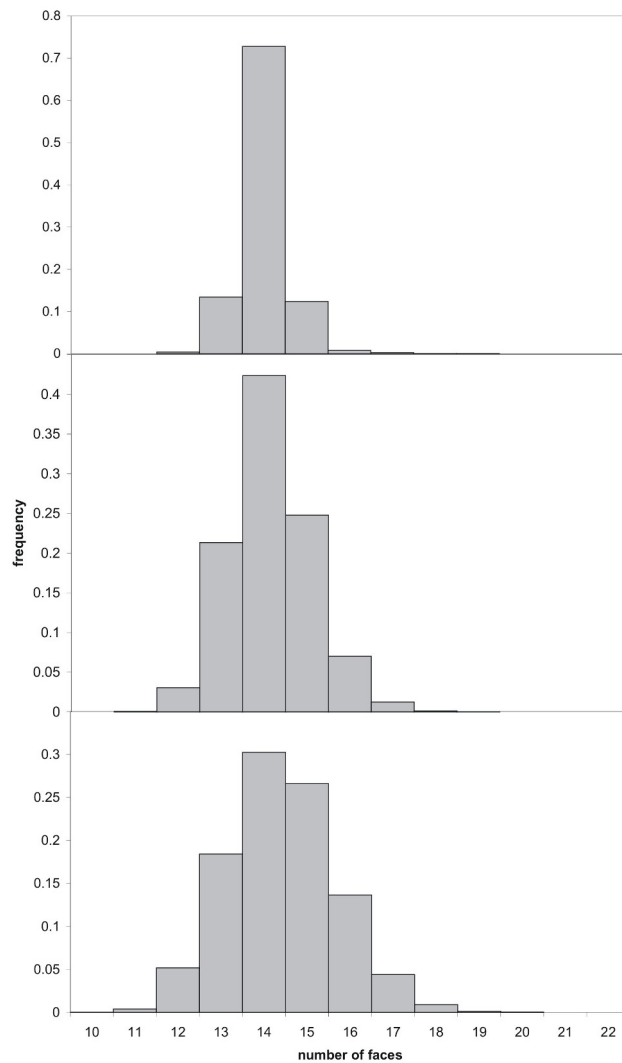


Abbildung 3.11: Verteilung der Anzahl der Seitenflächen pro Voronoi-Zelle für Packungen mit den Dichten 0.62 (unten), 0.654 und 0.72 (oben)

Nützliche Eigenschaften der Voronoi-Zerlegung, die Auskunft über die Struktur einer Kugelpackung geben, sind verschiedene Palm'sche Größen, wie die Wahrscheinlichkeiten $p(f)$ für das Auftreten einer Zelle mit f Seitenflächen und die mittlere Anzahl

von Seitenflächen \bar{f} einer Zelle, die gleichzeitig die mittlere Anzahl von Nachbarn \bar{n} einer Kugel repräsentiert. Es ist bekannt, dass in FCC- und HCP-Strukturen $\bar{f} = 14$ gilt [33].

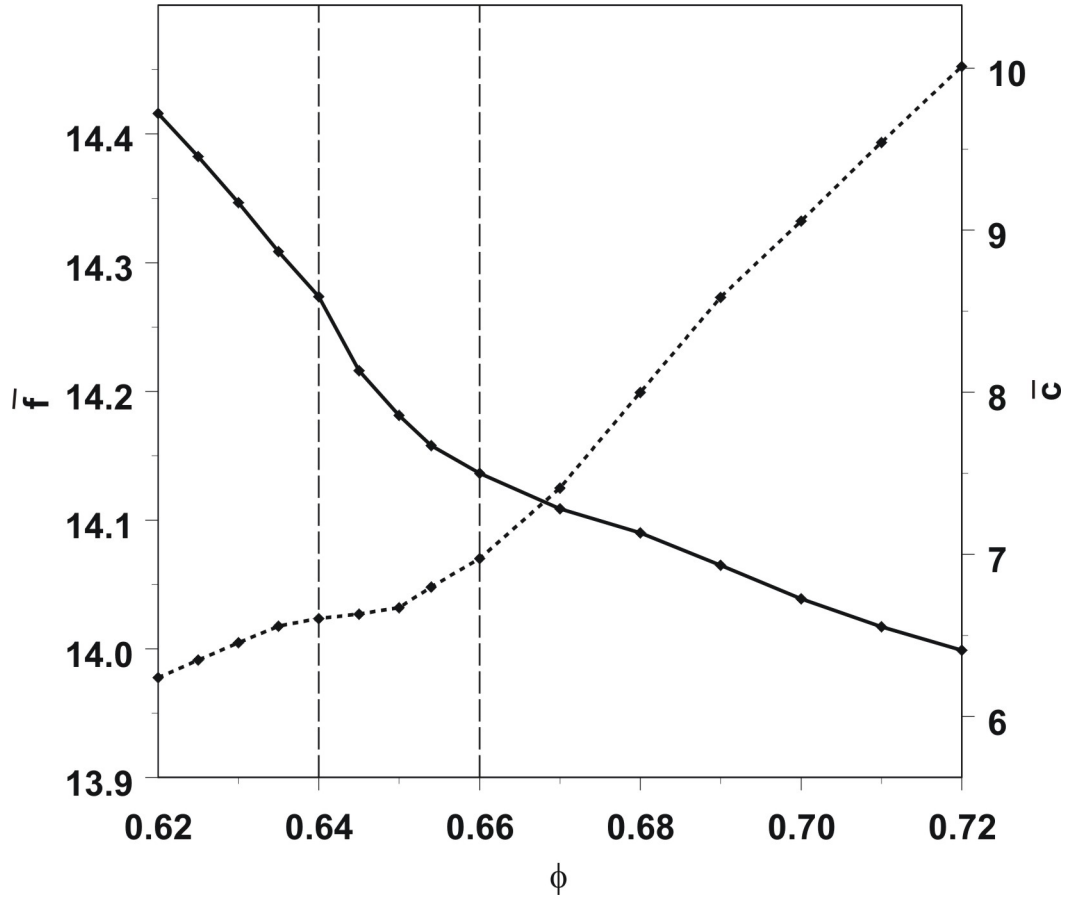


Abbildung 3.12: Entwicklung der mittleren Anzahl von Seitenflächen der Voronoi-Zellen \bar{f} (—) und der mittleren Kontaktzahl \bar{c} (- - -) bei der Verdichtung von Kugelpackungen.

Abb. 3.11 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Anzahl von Voronoi-Seitenflächen für verschieden dichte Kugelpackungen. Es ist zu erkennen, dass die Streuung mit wachsender Dichte abnimmt. Das deutet auf eine bessere Ordnung in dichten Packungen hin: In einer kristallinen Struktur haben alle Kugeln die gleiche Anzahl von Nachbarn, während die Anzahl von Nachbarn je Kugel umso stärker schwankt, je größer die Unordnung in der Packung ist.

In Abb. 3.12 ist zu sehen, dass die mittlere Anzahl von Seitenflächen je Voronoi-Zelle mit wachsender Dichte abnimmt und gegen 14 konvergiert. Das entspricht der Annahme, dass sich in den hier untersuchten Kugelpackungen mit zunehmender Verdichtung möglicherweise eine FCC-Struktur entwickelt. Die Kurve für \bar{f} verläuft

allerdings nahezu linear. Sie zeigt also keine plötzlichen Strukturänderungen an, wie z.B. den Beginn der Kristallisation bei einer Dichte zwischen 0,64 und 0,66, und ist damit nicht geeignet, um verschiedene Kristallisationsphasen zu unterscheiden.

Die mittlere Anzahl der Voronoi-Flächen \bar{f} ist eng verwandt mit der mittleren Kontaktzahl \bar{c} , die angibt, wie viele ihrer Nachbarn eine Kugel direkt berührt. Bei deren Bestimmung für simulierte Kugelpackungen stößt man allerdings auf ein numerisches Problem: Die Kugeln in den simulierten Packungen berühren sich meist nicht exakt, sondern es treten kleine Zwischenräume oder leichte Überlappungen auf. Das Problem wird durch die Einführung eines Toleranzparameters ε gelöst [16]: Haben zwei Kugeln einen Abstand kleiner als ε , gelten sie als in direktem Kontakt. Wie in [16] wurde für ε 1% des Radius' gewählt. In Abb. 3.12 ist zu erkennen, dass die mittlere Kontaktzahl mit zunehmender Packungsdichte nahezu linear wächst und genau wie \bar{f} keine besonders auffälligen Reaktionen auf plötzliche Strukturänderungen zeigt. Sowohl \bar{f} als auch \bar{c} sind also nicht geeignet, um Strukturänderungen während der Verdichtung von Kugelpackungen zu untersuchen. Man kann zwar eine gewisse Veränderung mit zunehmender Dichte erkennen, jedoch nicht, wann plötzliche, deutliche Strukturänderungen auftreten.

3.6.2 Delaunay-Simplizes - Untersuchung der Lage von vier benachbarten Kugeln

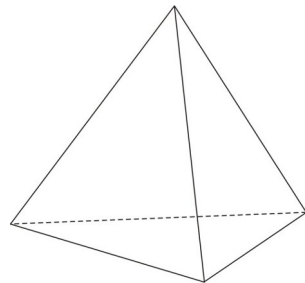
Auch wenn die Voronoi-Zerlegung eine gängige Methode ist, um die Struktur von Kugelpackungen zu untersuchen, hat sie doch einige Nachteile: Im Voronoi-Sinne haben die verschiedenen Kugeln unterschiedlich viele Nachbarn, wobei unklar ist, wie stark der Einfluss jedes einzelnen Nachbarn ist. Außerdem variiert die Form der Voronoi-Zellen, d.h., die Anzahlen der Seitenflächen und Kanten können verschieden sein. Das führte zu der Idee, die zur Voronoi-Zerlegung duale Delaunay-Zerlegung zu verwenden, deren Kanten die Mittelpunkte benachbarter Kugeln verbinden.

Durch die Delaunay-Zerlegung entstehen die sog. Delaunay-Simplizes, wobei jeder Delaunay-Simplex ein Tetraeder mit vier benachbarten Kugelmittelpunkten als Eckpunkten ist. Die Form eines solchen Tetraeders enthält lokale Informationen über die Beziehung dieser vier benachbarten Kugeln. Da Delaunay-Simplizes immer Tetraeder sind, ist es leicht möglich, ihre Formen zu vergleichen. Kristalline Strukturen

(z.B. FCC-, HCP-Konfigurationen) sind durch wenige bestimmte Tetraederformen gekennzeichnet, während in zufälligen Packungen verschiedenste Tetraederformen auftreten können. Packungen oder Teile einer Packung mit einer bestimmten Struktur können somit anhand von bestimmten Delaunay-Simplex-Formen identifiziert werden.

Kristalline Strukturen wie FCC und HCP bestehen aus drei Arten von Delaunay-Simplizes [56]: perfekte Tetraeder (T), Viertel-Oktaeder (Q) und nahezu quadratische Simplizes (K). Die Hauptkonfiguration, die die Mittelpunkte benachbarter Kugeln in dichten Kugelpackungen bilden, besteht aus perfekten Tetraedern (Abb. 3.13a). Bei FCC- und HCP-Anordnung treten ferner Oktaeder-Konfigurationen auf, die in vier ähnliche Simplizes (Viertel-Oktaeder) geteilt werden (Abb. 3.13b). Dabei hat jeder dieser vier Simplizes fünf gleich lange Kanten und eine Kante, die $\sqrt{2}$ -mal so lang ist wie die anderen. Wenn vier Kugeln nahezu in einer Ebene liegen, entsteht schließlich eine weitere Simplex-Art, das Quadrat. Dabei sind zwei Kanten $\sqrt{2}$ -mal so lang wie die anderen vier.

a)



b)

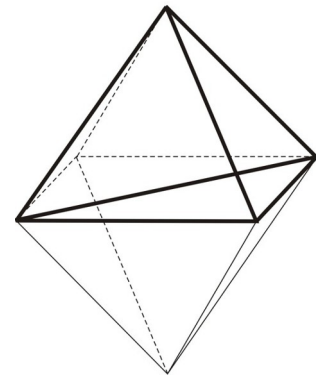


Abbildung 3.13: a) Perfekter Tetraeder, b) Oktaeder and Viertel-Oktaeder (fett)

Anhand dieser für kristalline Strukturen typischen Simplex-Formen können aussagekräftige Ordnungscharakteristiken gebildet werden. So definierte Medvedev [56] Maße basierend auf den Kantenlängen der Delaunay-Simplizes. Noch genauere Ergebnisse erhält man durch Anwendung von Methoden der Formstatistik, wie sie schon kurz in [4] und [51] vorgestellt wurden.

Tetraedermaße basierend auf den Kantenlängen

In [56] wird die Abweichung eines Tetraeders von bestimmten Simplexformen mit Hilfe der Kantenlängen bestimmt.

Als Maß für die Abweichung eines Simplexes vom perfekten Tetraeder wird das Maß \mathbf{T} definiert durch

$$\mathbf{T} = \frac{\sum_{i<j}(e_i - e_j)^2}{15\bar{e}^2}, \quad (3.20)$$

wobei e_i, e_j die Kantenlängen der i -ten und j -ten Kante und \bar{e} die mittlere Kantenlänge des Simplexes sind. Die 15 im Nenner ist die Anzahl der möglichen Paare der sechs Simplex-Kanten.

Nur für perfekte Tetraeder ist $\mathbf{T} = 0$. Weiterhin ist $\mathbf{T} \approx 0,05$ für Viertel-Oktaeder. Allerdings gilt dieser Wert auch für andere Tetraederformen.

Um Viertel-Oktaeder eindeutig zu identifizieren, wird das Maß \mathbf{Q} definiert:

$$\mathbf{Q} = \frac{(\sum_{i<j;i,j \neq m}(e_i - e_j)^2 + \sum_{i \neq m}(e_i - e_m/\sqrt{2})^2)}{15\bar{e}^2}, \quad (3.21)$$

wobei die m -te Kante die längste ist, also in einem Viertel-Oktaeder diejenige, die $\sqrt{2}$ -mal so lang ist wie die anderen. Für perfekte Viertel-Oktaeder ist $\mathbf{Q} = 0$, während es für alle anderen Simplexformen größere Werte annimmt, z.B. für perfekte Tetraeder etwa 0,029.

Außerdem wurde in [56] das Maß \mathbf{K} eingeführt, das die Abweichung vom Quadrat repräsentiert, durch

$$\mathbf{K} = \frac{\sum_{i<j;i,j \neq m,n}(e_i - e_j)^2 + \sum_{i \neq m,n}(e_i - e_m/\sqrt{2})^2 + \sum_{i \neq m,n}(e_i - e_n/\sqrt{2})^2}{15\bar{e}^2}. \quad (3.22)$$

Es gilt $K = 0$, wenn der untersuchte Simplex ein Quadrat ist.

Dieses Maß ist allerdings nicht eindeutig: Es gibt nämlich auch Simplexformen, die deutlich von einem Quadrat abweichen, für die trotzdem $\mathbf{K} = 0$ ist. Das sind Tetraeder, deren Seitenflächen ein gleichseitiges und drei gleichschenklige Dreiecke bilden, wobei zwei Kanten etwa $\sqrt{2}$ -mal länger sind als die anderen vier.

Um einen Delaunay-Simplex einer bestimmten Form zuzuordnen zu können, wurden in [3] bestimmte Kriterien festgelegt. Demnach werden Simplex mit Werten für \mathbf{T} , \mathbf{Q} bzw. \mathbf{K} kleiner als $\mathbf{T}_{max} = 0,018$, $\mathbf{Q}_{max} = 0,013$ bzw. $\mathbf{K}_{max} = 0,007$ der entsprechenden Simplex-Struktur zugeordnet. Für \mathbf{T} und \mathbf{Q} führt das zu einer guten

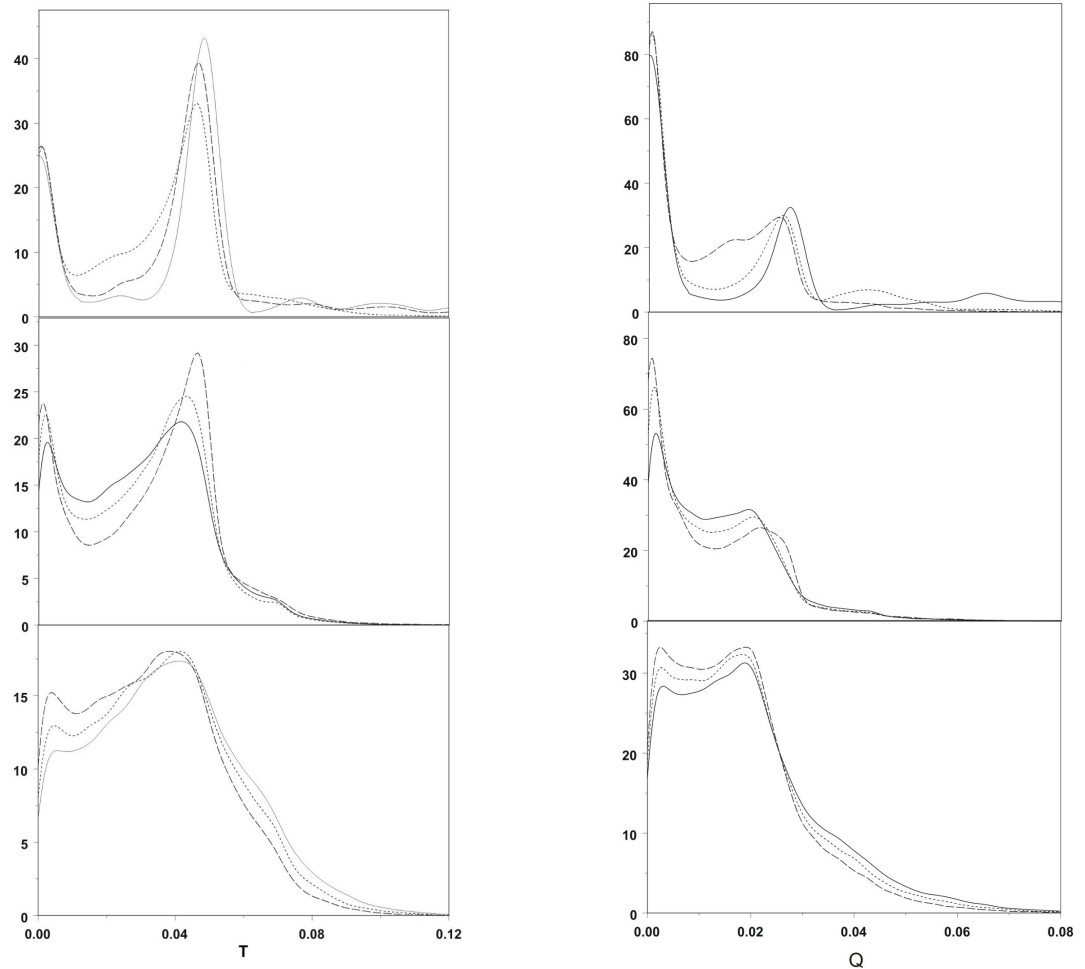


Abbildung 3.14: Verteilungen von \mathbf{T} und \mathbf{Q} für Packungen mit Dichten zwischen 0.62 und 0.72: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (- - -), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (- - -), oben - 0.68 (- - -), 0.7 (- - -), 0.72 (—)

Schätzung der Anzahl von perfekten Tetraedern und Viertel-Oktaedern im untersuchten System. Die Anzahl der Quadrate wird auf diese Weise aber vermutlich überschätzt, da das Maß \mathbf{K} zum Teil fälschlicherweise Simplexes als Quadrate identifiziert, die eine ganz andere Form haben.

Da jedoch in FCC- und HCP-Strukturen nur perfekte Tetraeder und Viertel-Oktaeder eine Rolle spielen und andere Ordnungscharakteristiken schon darauf hindeuten, dass die in dieser Arbeit untersuchten dichten Packungen nahezu eine FCC-Struktur aufweisen, sollen hier nur die Maße \mathbf{T} und \mathbf{Q} genauer betrachtet werden.

Abb. 3.14 zeigt die Entwicklung der Verteilungen von \mathbf{T} und \mathbf{Q} mit wachsender Packungsdichte. In beiden Verteilungen entstehen mit zunehmender Verdichtung zwei Maxima, eins bei dem perfekten Tetraedern entsprechenden Wert, das andere bei dem Wert für Viertel-Oktaeder. Das deutet sich schon bei geringer Dichte an

und wird besonders deutlich ab einer Dichte von 0,67.

Das erste Maximum in der Verteilung von \mathbf{T} repräsentiert die perfekten Tetraeder, das zweite hauptsächlich Viertel-Oktaeder, für \mathbf{Q} ist es umgekehrt. Man kann erkennen, dass in den dichten Packungen fast ausschließlich diese beiden Simplexformen auftreten (bzw. Formen, die nur leicht davon abweichen). Das bestätigt wiederum die Vermutung der FCC-Struktur.

Abb. 3.14 zeigt, dass die Verteilungen von \mathbf{T} und \mathbf{Q} empfindlich auf Strukturänderungen reagieren.

Eine skalare Größe zur Charakterisierung von Verteilungen ist z.B. der Mittelwert. Abb. 3.15 zeigt, dass dieser für \mathbf{T} ein Minimum bei 0,65 und für \mathbf{Q} bei 0,67 annimmt. Zumindest das mittlere \mathbf{T} erkennt also den Beginn der Kristallisation, während der Mittelwert von \mathbf{Q} offenbar erst später reagiert, wenn schon größere kristalline Bereiche ausgeprägt sind.

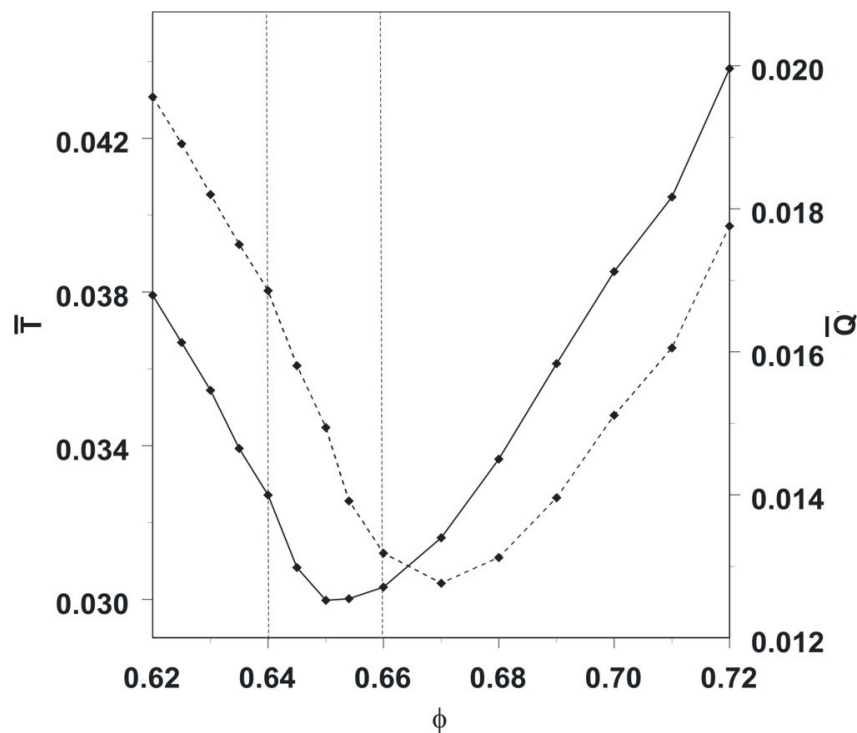


Abbildung 3.15: Entwicklung des Mittelwertes von \mathbf{T} (—) und \mathbf{Q} (- -) mit zunehmender Dichte

Als weitere skalare Größe für die Charakterisierung dieser Verteilungen wird der Median verwendet, wobei sich zeigt, dass der Median von \mathbf{T} genau wie der Mittelwert sehr gut auf plötzliche Strukturänderungen reagiert. In Abb. 3.16 ist zu erkennen,

dass der Median von \mathbf{Q} mit zunehmender Dichte kleiner wird und gegen 0 strebt, während der Median von \mathbf{T} bis zu einer Dichte von etwa 0,65 abnimmt und dann plötzlich stark wächst. Dieses Verhalten ist eng mit dem Prozess der Kristallisation verbunden: Mit wachsender Dichte steigt der Grad der Ordnung in der Packung und es entwickeln sich mehr und mehr nahezu regelmäßige Tetraeder. Das führt überwiegend zu sinkenden Werten für \mathbf{T} und \mathbf{Q} . Mit weiterer Verdichtung müssen sich kristalline Bereiche entwickeln, wodurch offenbar die Anzahl der Viertel-Oktaeder zunimmt. In einer FCC-Struktur gibt es schließlich doppelt so viele Viertel-Oktaeder wie perfekte Tetraeder. Der Median wird dann natürlich von den Viertel-Oktaedern dominiert, was für den \mathbf{Q} -Median zu einer Konvergenz gegen Null führt, da zwei Drittel der \mathbf{Q} -Werte gleich Null sind, und zu wachsenden Werten für den \mathbf{T} -Median, der für eine perfekte FCC-Struktur etwa 0,05 ist, d.h. gleich dem \mathbf{T} -Wert für ein Viertel-Oktaeder.

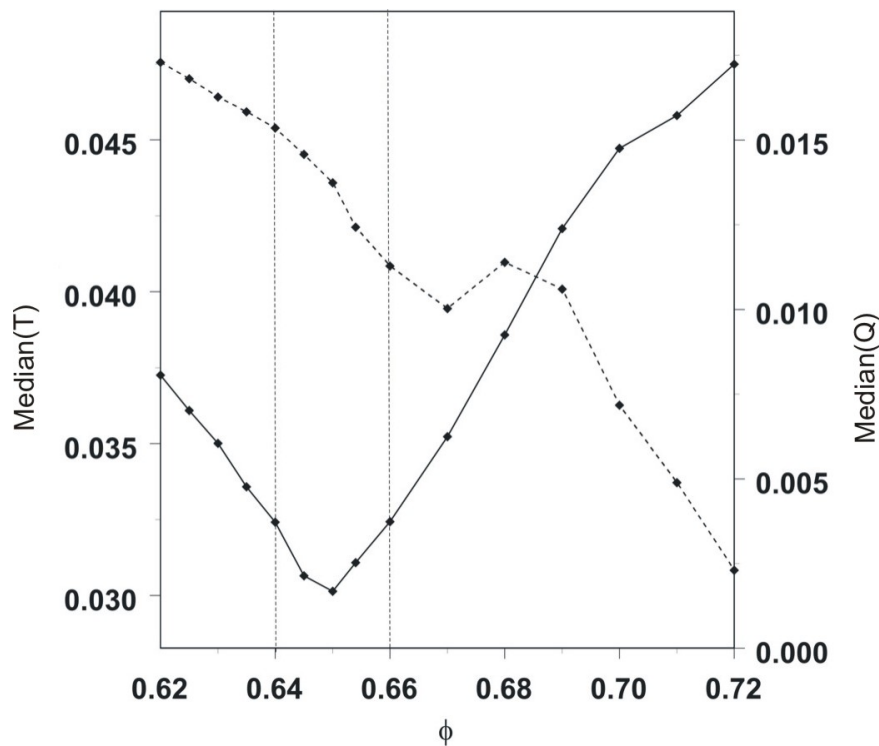


Abbildung 3.16: Entwicklung der Mediane von \mathbf{T} (—) und \mathbf{Q} (- - -) mit zunehmender Dichte

Es zeigt sich also, dass besonders der Median von \mathbf{T} sehr empfindlich auf Strukturänderungen während der Verdichtung von Kugelpackungen reagiert. Der Knick bei einer Dichte von ungefähr 0,65 weist darauf hin, dass bei dieser Dichte eine

Strukturänderung stattfindet, nämlich der Übergang von einer amorphen zu einer kristallinen Packung.

Eine andere mit \mathbf{T} und \mathbf{Q} verbundene Ordnungscharakteristik, die ebenfalls sehr stark auf den Beginn der Kristallisation reagiert, wurde in [5] eingeführt. Dort wird das Verhältnis T/Q der Anteile von perfekten Tetraedern und Viertel-Oktaedern im System betrachtet, wobei die Zuordnung unter Verwendung der oben genannten Grenzwerte \mathbf{T}_b und \mathbf{Q}_b erfolgt. Die Kurve von T/Q in Abhängigkeit von der Packungsdichte zeigt einen scharfen Peak bei einer Dichte von rund 0,645. Dieser Wert wurde somit als maximale Packungsdichte interpretiert, die eine dichte amorphe Packung annehmen kann [5].

Untersuchung der Simplex-Formen durch Procrustes-Analyse

1. Grundlagen des Verfahrens

Die bisher vorgestellten Tetraedermaße beruhen nur auf der Betrachtung der Seitenlängen der Delaunay-Simplizes. Eine genauere Differenzierung der Simplex-Formen ist möglich, indem man Methoden der Formstatistik benutzt. Zum Verständnis sollen hier nur die wichtigsten theoretischen Grundlagen dargelegt werden, ausführliche Informationen dazu findet man z.B. in [25, 85].

Im alltäglichen Gebrauch benutzt man den Begriff „Form“ gewöhnlich zur Beschreibung der Erscheinung eines Objektes. Entsprechend intuitiv ist die Definition des Formbegriffes von Kendall [47], der unter der Form eines Objektes alle geometrischen Informationen versteht, die erhalten bleiben, nachdem Ortsinformationen, Skalierung und Rotationseffekte eliminiert wurden.

Jedes Objekt kann durch eine gewisse Anzahl markanter Punkte beschrieben werden, den sog. Landmarken. In unserem Fall sind das die Eckpunkte der Delaunay-Simplizes. Jede Landmarke besitzt eine Markierung, d.h. einen Namen oder eine ihr zugeordnete Zahl, die beim Vergleich von zwei Objekten bestimmt, welche Paare von Landmarken zusammengehören. Hier liegt eine Schwierigkeit bei der Formstatistik für Delaunay-Simplizes: Ihre Eckpunkte sind nicht markiert, man muss also erst noch eine Markierung einführen, indem man die Eckpunkte nummeriert. Dabei können verschiedene Nummerierungen zu unterschiedlichen Ergebnissen der Formstatistik

führen. Eine Lösung für dieses Problem wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Für eine Konfigurationsmatrix X eines Objektes, also der $k \times m$ -Matrix, die die kartesischen Koordinaten der k m -dimensionalen Landmarken des Objektes enthält, ist die Menge der Euklidischen Ähnlichkeitstransformationen definiert als die Menge der verschobenen, rotierten und isotropisch reskalierten X , d.h.

$$\{\beta X\Gamma + 1_k\gamma^T : \beta \in \mathbb{R}^+, \Gamma \in SO(m), \gamma \in \mathbb{R}^m\}, \quad (3.23)$$

wobei β die Skalierung, Γ eine Rotationsmatrix, γ ein Translationsvektor und 1_k der k -dimensionale Vektor von Einsen ist. Zwei Objekte haben die gleiche Form, wenn sie durch eine Euklidische Ähnlichkeits-transformation ineinander überführt werden können.

Bei der Procrustes-Analyse werden nun zwei Objekte verglichen, indem eins von ihnen solange verschoben, rotiert und skaliert wird, bis es so gut wie möglich in das andere passt. Im m -dimensionalen Fall kann dies wie folgt realisiert werden:

Gegeben ist eine Konfiguration X von k m -dimensionalen Landmarken. Die Form von X ergibt sich durch Herausfiltern aller Ähnlichkeitstransformationen:

Zunächst werden die Translationen elimiert, was man durch Multiplikation mit einer geeigneten Matrix erreicht, wie beispielsweise bei der Helmert-Transformation, bei der X mit der sog. Helmert-Untermatrix multipliziert wird.

Die Helmert-Matrix ist eine orthogonale $k \times k$ -Matrix. Daraus wird die Helmert-Untermatrix gebildet, deren i -te Zeile definiert ist durch

$$H_i = [h_i \quad \dots \quad h_i \quad -ih_i \quad 0 \quad \dots \quad 0], \quad h_i = -1/\sqrt{i(i+1)}, \quad (3.24)$$

wobei h_i i -mal wiederholt wird.

Die transformierten Landmarken erhält man dann durch

$$X_H = HX. \quad (3.25)$$

Die geometrische Interpretation dieser Transformation ist in [25] ausführlich erläutert.

Nach dem Eliminieren von Ortsinformationen durch die Helmert-Transformation muss nun der Einfluss von Größeneffekten ausgeschlossen werden. Das erreicht man, indem man die Matrix X_H der transformierten Landmarken durch ihre Größe dividiert, die bestimmt wird durch

$$\|X_H\| = \sqrt{\text{Spur}(X^T H^T H X)}. \quad (3.26)$$

Das ergibt die sog. Vor-Form Z der Konfiguration X

$$Z = \frac{X_H}{\|X_H\|} = \frac{HX}{\|HX\|}. \quad (3.27)$$

Sie ist invariant unter Translation und Skalierung der ursprünglichen Konfiguration X .

Der Begriff Vor-Form [47] stammt daher, dass noch ein Schritt bis zur Bestimmung der Form nötig ist, nämlich die Elimination der Rotation. Alle rotierten Versionen der Vor-Form bilden eine Äquivalenzklasse $[X]$, die als Form von X bezeichnet wird und all die geometrischen Informationen über X enthält, die invariant unter Translation, Rotation und Skalierung sind.

Für die Beschreibung von Formunterschieden zwischen zwei Objekten wurden verschiedene Distanzen zwischen zwei Formen definiert, beispielsweise die Procrustes-Distanz.

Für die Bestimmung der Procrustes-Distanz betrachtet man zwei Konfigurationsmatrizen X_1 und X_2 von k Punkten im \mathbb{R}^m mit Vor-Formen Z_1 und Z_2 . Man minimiert über Rotationen und Skalierung, um die kleinste Euklidische Entfernung zwischen Z_1 und Z_2 zu finden. Das liefert:

Definition 1 Die *volle Procrustes-Distanz* zwischen zwei Konfigurationen X_1 und X_2 ist

$$d_F(X_1, X_2) = \inf_{\Gamma \in SO(m), \beta \in \mathbb{R}} \|Z_2 - \beta Z_1 \Gamma\| \quad (3.28)$$

mit $Z_i = HX_i / \|HX_i\|$, $i = 1, 2$.

Nach [47] bestimmt man das optimale β und Γ wie folgt:

Es ist

$$\begin{aligned} d_F^2 &= \inf_{\Gamma \in SO(m), \beta} \text{Spur}\{(Z_2 - \beta Z_1 \Gamma)^T (Z_2 - \beta Z_1 \Gamma)\} \\ &= \inf_{\Gamma \in SO(m), \beta} \text{Spur}\{Z_2^T Z_2 - \beta (Z_1 \Gamma)^T Z_2 - \beta Z_2 Z_1 \Gamma + \beta^2 (Z_1 \Gamma)^T Z_1 \Gamma\} \\ &= \inf_{\Gamma \in SO(m), \beta} \text{Spur}\{Z_2^T Z_2 - \beta (Z_2^T Z_1 \Gamma)^T - \beta Z_2^T Z_1 \Gamma + \beta^2 Z_1 \Gamma \Gamma^T Z_1^T\} \\ &= \inf_{\Gamma \in SO(m), \beta} (\|Z_2\|^2 + \beta^2 \|Z_1\|^2 - 2\beta \text{Spur}(Z_2^T Z_1 \Gamma)) \\ &= \inf_{\beta} (\|Z_2\|^2 + \beta^2 \|Z_1\|^2 - 2\beta \sup_{\Gamma \in SO(m)} \text{Spur}(Z_2^T Z_1 \Gamma)) \end{aligned}$$

Durch die Eliminierung der Skalierung gilt: $\|Z_1\| = \|Z_2\| = 1$.

Gesucht ist nun $\sup_{\Gamma \in SO(m)} \text{Spur}(Z_2^T Z_1 \Gamma)$. Dazu betrachtet man zunächst die Singulärwertzerlegung von $Z_2^T Z_1$, die gegeben ist durch

$$Z_2^T Z_1 = V \Lambda U^T \quad (3.29)$$

mit $U, V \in SO(m)$ und $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$, $\lambda_1 \geq \dots \geq |\lambda_m| \geq 0$, wobei die λ_i die Wurzeln der Eigenwerte von $Z_1^T Z_2 Z_2^T Z_1$ bzw. die Singulärwerte von $Z_2^T Z_1$ sind. λ_m ist genau dann negativ, wenn $\det(Z_1^T Z_2) < 0$ ist.

Es gilt

$$\begin{aligned} & -2\beta \sup_{\Gamma \in SO(m)} \text{Spur}(Z_2^T Z_1 \Gamma) \\ &= -2\beta \sup_{\Gamma \in SO(m)} \text{Spur}(V \Lambda U^T \Gamma) \\ &= -2\beta \sup_{\Gamma \in SO(m)} \text{Spur}(V U^T \Gamma \Lambda) \\ &= -2\beta \sup_{R \in SO(m)} \text{Spur}(R \Lambda) \\ &= -2\beta \sup_{R \in SO(m)} \sum_{i=1}^m r_{ii} \lambda_i \end{aligned}$$

Horn [42] zeigte, dass die Menge der Diagonalelemente von $R \in SO(m)$ eine kompakte, konvexe Menge mit Extrempunkten $\{(\pm 1, \dots, \pm 1)\}$ mit einer geraden Anzahl von negativen Koordinaten ist.

Das Supremum wird somit erreicht, wenn $r_{ii} = 1$, $i = 1, \dots, m$. Damit ist

$$d_F^2(X_1, X_2) = \inf_{\beta} (1 + \beta^2 - 2\beta \sum_{i=1}^m \lambda_i)$$

Das minimale β ergibt sich also aus

$$2\beta - 2 \sum_{i=1}^m \lambda_i = 0,$$

d.h.

$$\beta_{\min} = \sum_{i=1}^m \lambda_i.$$

Damit erhält man für die volle Procrustes-Distanz zwischen X_1 und X_2

$$d_F(X_1, X_2) = \sqrt{1 - \left(\sum_{i=1}^m \lambda_i\right)^2}. \quad (3.30)$$

Anstelle der vollen Procrustes-Distanz d_F kann auch die Procrustes-Distanz d als Maß für Formunterschiede verwendet werden, die aufgefasst werden kann als der kleinste Winkel zwischen den Vektoren Z_1 und Z_2 über alle Rotationen dieser beiden Vektoren (für die genaue Definition siehe [25]). Es gilt:

$$d_F(X_1, X_2) = \sin d \quad (3.31)$$

und damit

$$\begin{aligned} d &= \arcsin(\sqrt{1 - (\sum_{i=1}^m \lambda_i)^2}) \\ &= \frac{\pi}{2} - \arccos(\sqrt{1 - (\sum_{i=1}^m \lambda_i)^2}) \\ &= \arccos(\sum_{i=1}^m \lambda_i). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Da aufgrund der Normierung bei der Definition von Z in (3.27) $0 \leq \sum_{i=1}^m \lambda_i \leq 1$ gilt, ist $0 \leq d \leq \frac{\pi}{2}$.

2. Anwendung auf die Formanalyse von Delaunay-Simplizes

Die Procrustes-Distanz soll nun verwendet werden, um die Formen der zu einer Kugelpackung gehörenden Delaunay-Simplizes zu untersuchen. Dabei wird wiederum nach perfekten Tetraedern und Viertel-Oktaedern gesucht, also den typischen Simplizes für kristalline Strukturen. Dazu wird für jeden Delaunay-Simplex die Procrustes-Distanz $d(T)$ zu einem perfekten Tetraeder und die Distanz $d(Q)$ zu einem Viertel-Oktaeder bestimmt.

Man wählt als X_1 eine Konfiguration von Landmarken bestehend aus den Eckpunkten des Tetraeders mit der zu testenden Form, im Fall eines perfekten Tetraeders die Matrix

$$X_T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

bzw. für ein Viertel-Oktaeder

$$X_Q = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0,5 & \sqrt{2}/2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

X_2 besteht entsprechend aus den Eckpunkten des zu untersuchenden Delaunay-Simplexes. Dabei stößt man allerdings auf folgendes Problem: Die Reihenfolge, in der die Eckpunkte eines Delaunay-Simplexes gegeben sind, ist zunächst beliebig. Bei der Bestimmung der Procrustes-Distanz mit dem oben beschriebenen Verfahren muss jedoch die Reihenfolge der Landmarken x_1, \dots, x_4 beachtet werden. So haben zwei eigentlich gleiche Tetraeder eine Procrustes-Distanz größer 0, wenn ihre Eckpunkte unterschiedlich nummeriert sind, d.h., es werden Formunterschiede festgestellt, die in Wirklichkeit nicht existieren. Die Eckpunkte der Simplizes müssen also in einer bestimmten Reihenfolge nummeriert sein. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, ist, einfach alle möglichen Permutationen der Eckpunkte des Simplexes X_2 zu testen

und die minimale Procrustes-Distanz zu X_T bzw. X_Q , die sich dabei ergibt, als Wert für $d(T)$ bzw. $d(Q)$ zu nehmen. Das ist allerdings recht aufwändig. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, wird hier eine Heuristik verwendet, die die Eckpunkte der Delaunay-Simplizes zunächst sortiert, so dass die zu vergleichenden Tetraeder so ähnlich wie möglich sind. Dazu werden die Abstände zwischen den Eckpunkten bestimmt und die zwei Punkte p_1 und p_2 ausgewählt, die den größten Abstand haben. Wenn mehrere Punktepaare mit maximalem Abstand existieren sollten, spielt es keine Rolle, welches Paar als p_1 und p_2 gewählt wird. Als nächstes sucht man den Punkt p_3 mit dem größten Abstand von p_2 . Die Matrix X_2 ergibt sich entsprechend aus $X_2 = (p_1|p_2|p_3|p_4)$. Die oben angegebene Matrix X_Q ist bereits nach diesem Verfahren sortiert; bei X_T ist die Reihenfolge dagegen egal, da bei einem perfekten Tetraeder alle Seiten gleich lang sind.

Für alle Delaunay-Simplizes einer Kugelpackung wird nun eine solche Konfiguration X_2 erzeugt und mit (3.32) die Procrustes-Distanz $d(T)$ bzw. $d(Q)$ zwischen X_T bzw. X_Q und X_2 bestimmt. Für jeden Simplex erhält man so Werte, die seine Abweichung von einem perfekten Tetraeder bzw. von einem Viertel-Oktaeder charakterisieren.

Die Procrustes-Distanz zwischen einem perfektem Tetraeder und einem Viertel-Oktaeder beträgt etwa 0,27. Abb. 3.17 zeigt die Verteilungen von $d(T)$ und $d(Q)$ für Kugelpackungen verschiedener Dichte. Auch hier kann man mit zunehmender Dichte wieder die Entwicklung von zwei Maxima beobachten. Dabei repräsentiert wiederum das erste Maximum der Verteilung von $d(T)$ die perfekten Tetraeder und das zweite die Viertel-Oktaeder, bei $d(Q)$ ist es umgekehrt.

Noch deutlicher als bei den auf den Seitenlängen basierenden Tetraedermaßen \mathbf{T} und \mathbf{Q} ist hier zu erkennen, dass in den dichten, nahezu kristallinen Packungen doppelt so viele Viertel-Oktaeder auftreten wie perfekte Tetraeder. Überhaupt kann durch die Procrustes-Analyse genauer zwischen verschiedenen Simplexformen unterschieden werden, als wenn man nur die Verhältnisse der Kantenlängen betrachtet. Die Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen, dass Tetraeder mit dem gleichen Wert von \mathbf{T} bzw. \mathbf{Q} viele mögliche Werte von $d(T)$ bzw. $d(Q)$ annehmen können. D.h., es gibt viele Tetraeder, bei denen die Verhältnisse der Kantenlängen ähnlich sind, die aber trotzdem verschiedene Formen haben.

Es ist also nicht, wie man vielleicht zunächst erwartet hätte, \mathbf{T} proportional zu

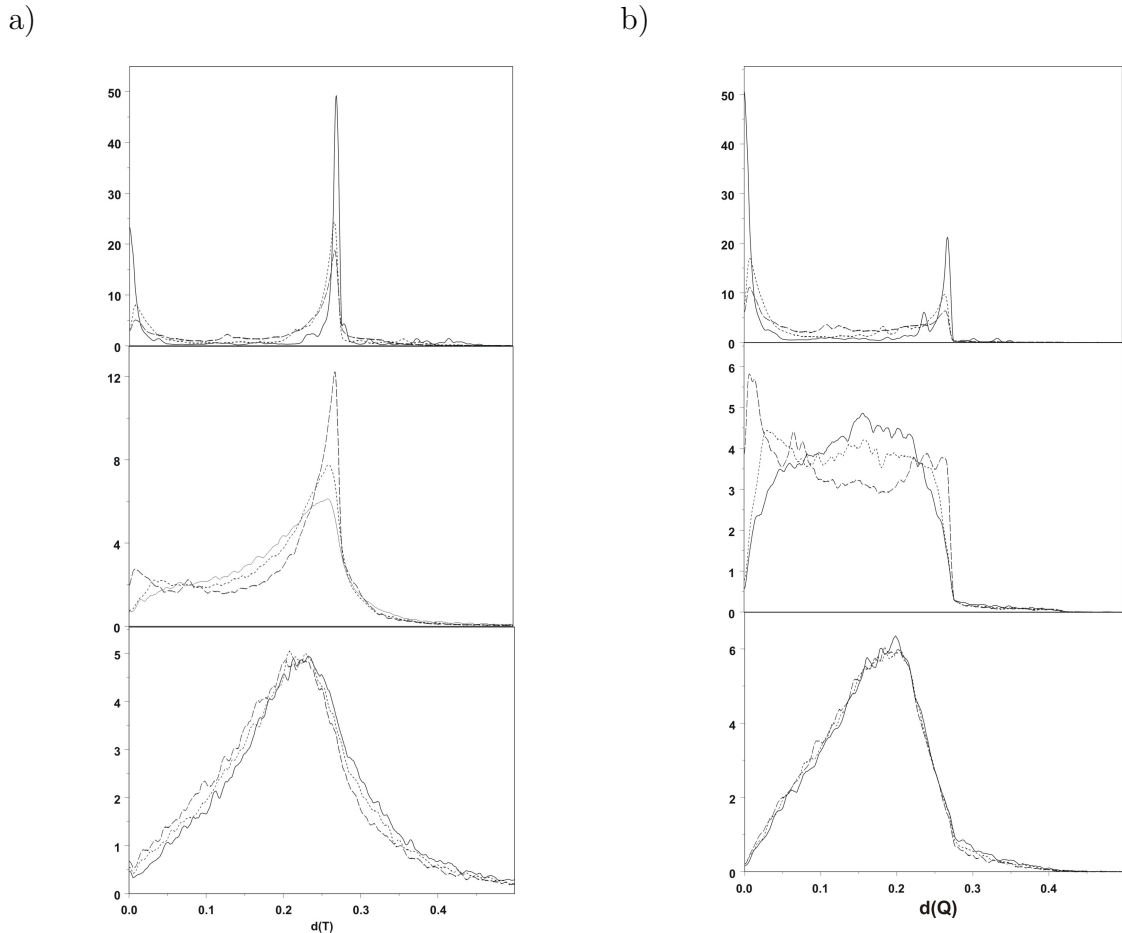


Abbildung 3.17: Verteilungen von a) $d(T)$ und b) $d(Q)$ für Packungen mit Dichten zwischen 0.62 und 0.72: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (- - -), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (- - -), oben - 0.68 (- - -), 0.7 (- - -), 0.72 (—)

$d(T)$ und \mathbf{Q} proportional zu $d(Q)$. Diese Proportionalität gilt nur für kleine \mathbf{T} und $d(T)$ bzw. kleine \mathbf{Q} und $d(Q)$, da das Maß \mathbf{T} nur für perfekte Tetraeder bzw. \mathbf{Q} nur für Viertel-Oktaeder eindeutig ist. Bei größeren \mathbf{T} oder \mathbf{Q} kann ein bestimmter Wert aber verschiedene Tetraederformen repräsentieren, die unterschiedlich große Procrustes-Distanzen zu den „perfekten“ Formen haben können. Abbildung 3.18 zeigt beispielsweise, dass die Variabilität der Tetraederformen bei gleicher Kantenlänge mit zunehmender Abweichung vom perfekten Tetraeder polynomial wächst. Insbesondere ist das Maß \mathbf{K} nicht eindeutig: Es kann einerseits ein Quadrat charakterisieren. Es gibt aber auch Tetraeder mit kleinem Maß \mathbf{K} , die nicht einmal annähernd ein Quadrat sind, nämlich diejenigen, deren Seitenflächen ein gleichseitiges und drei gleichschenklige Dreiecke bilden, wobei zwei Kanten etwa $\sqrt{2}$ -mal länger sind als die anderen vier. Solche Simplexes sind einem perfekten Tetraeder oder einem Viertel-Oktaeder natürlich ähnlicher als ein Quadrat und haben so eine

wesentlich kleinere Procrustes-Distanz zu diesen „perfekten“ Formen. Dagegen erkennt man nahezu quadratische Simplizes an sehr großen Werten für $d(T)$ und $d(Q)$ bzw. daran, dass $d(K) = 0$ ist, was definitiv nur für Quadrate der Fall ist.

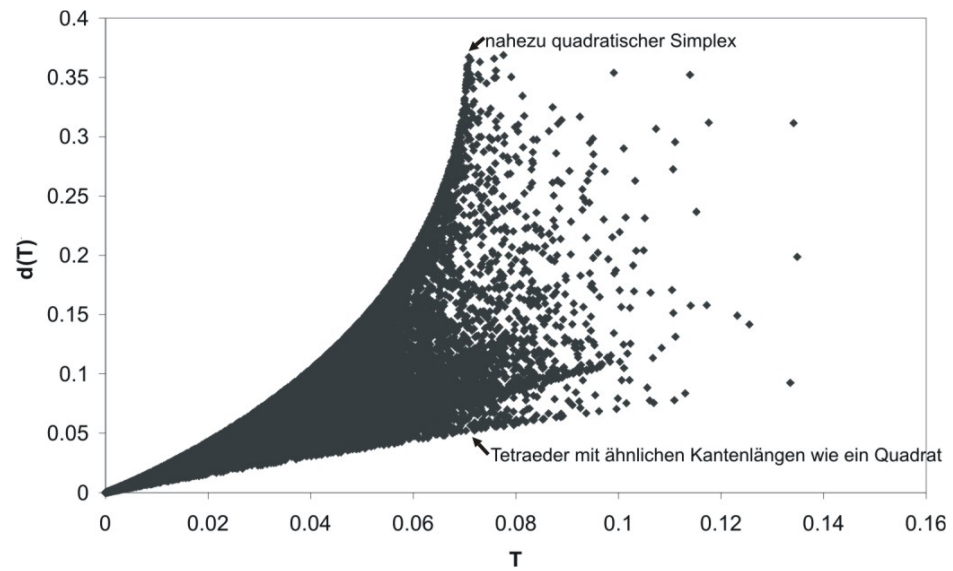
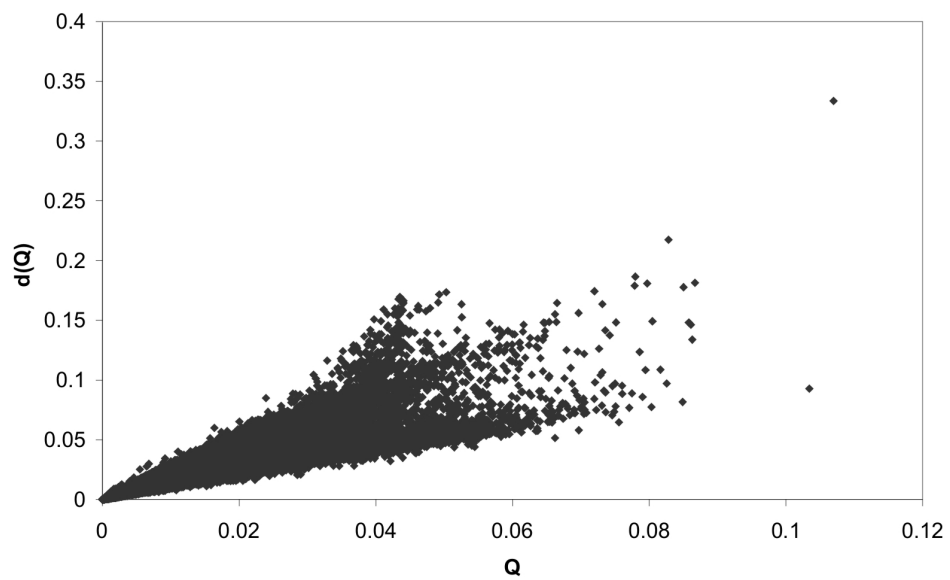
Auch für die Maße $d(T)$ und $d(Q)$ kann wieder die Entwicklung von Mittelwert und Median mit zunehmender Dichte betrachtet werden, siehe Abb. 3.20. Wie bei **T** und **Q** ist auch hier eine kontinuierliche Verringerung von Mittelwert und Median von $d(Q)$ zu beobachten. Median und Mittelwert von $d(T)$ besitzen dagegen wiederum ein Minimum, welches für den Mittelwert bei einer Dichte von etwa 0,66 liegt und für den Median sogar schon zwischen 0,64 und 0,65 auftritt, also genau dort, wo der Beginn der Kristallisation vermutet wird.

3.7 Zusammenfassung

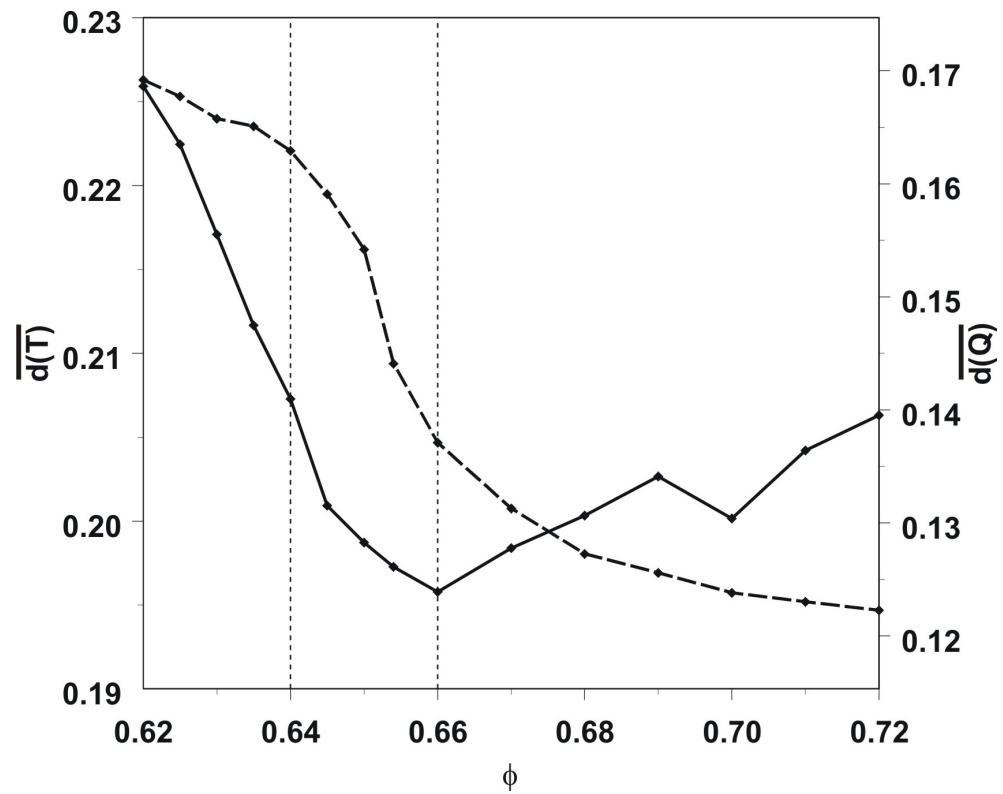
In diesem Kapitel wurden strukturelle Unterschiede in Packungen von gleich großen harten Kugeln mit verschiedener Packungsdichte untersucht. Dazu wurden mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierte Packungen mit Dichten zwischen 0,62 und 0,72 betrachtet. In diesem Dichte-Bereich findet offensichtlich ein Übergang von amorphen zu kristallinen Packungen statt. Packungen mit einer Dichte unter dem kritischen Wert von 0,64 sind ungeordnet, nicht kristallin. Im Intervall zwischen 0,64 und 0,66 treten erhebliche strukturelle Veränderungen auf: Während bei 0,64 noch keine Ordnung erkennbar ist, sind bei 0,66 schon kristalline Regionen zu finden. Bei einer Dichte von 0,67 ergibt sich schon ein fast komplettes Kristall, wenn auch mit erheblichen Defekten, die dann nach und nach mit zunehmender Dichte verschwinden.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Ordnungscharakteristiken dahingehend untersucht, wie sie auf solche Strukturänderungen reagieren. Besonders interessant dabei ist, welche Maße in der Lage sind, verschiedene Stadien der Kristallisation zu unterscheiden. Es zeigt sich, dass alle hier betrachteten Ordnungscharakteristiken in der Lage sind, gewisse strukturelle Unterschiede zwischen ungeordneten und kristallinen Packungen zu erkennen. Allerdings sind nicht alle empfindlich genug, um anzuzeigen, wo der Übergang von ungeordneten zu kristallinen Packungen stattfindet.

Betrachtet wurden sowohl klassische Charakteristiken wie Paarkorrelationsfunktion,

Abbildung 3.18: Zusammenhang zwischen T und $d(T)$ Abbildung 3.19: Zusammenhang zwischen Q und $d(Q)$

a)



b)

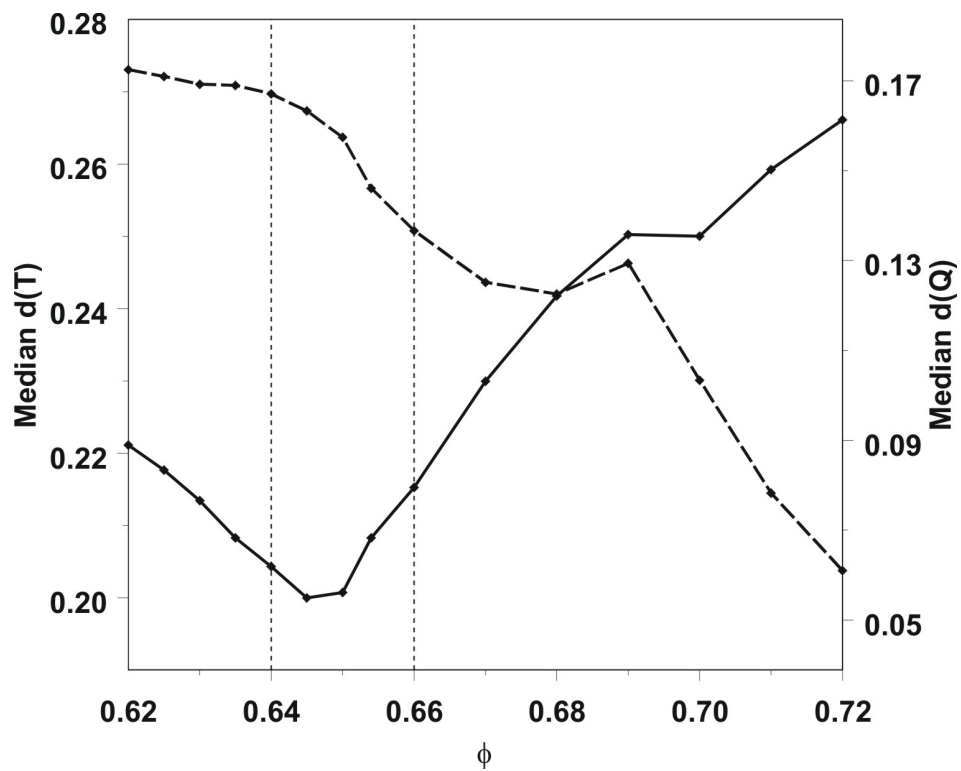


Abbildung 3.20: Entwicklung von a) Mittelwert und b) Median von $d(T)$ (—) und $d(Q)$ (---) mit zunehmender Packungsdichte ϕ .

Eigenschaften des Voronoi-Mosaiks und die Bindungsorientierung, als auch die Größe dritter Ordnung $T(r)$ und Maße, die die Form der aus den Kugelmittelpunkten gebildeten Delaunay-Simplizes beschreiben.

Dabei wurde deutlich, dass die Translationsordnung T , die lokale Bindungsorientierung $Q_{6,lokal}$ und verschiedene Voronoi-Größen nicht von Bedeutung sind, wenn es darum geht, einzelne Stadien der Kristallisation zu unterscheiden. Diese Größen ändern sich zwar kontinuierlich mit zunehmender Dichte, aber es sind keine Sprünge oder deutliche Anstiegsänderungen zu erkennen, die einen Phasenübergang anzeigen würden.

Dagegen weisen das globale Q_6 , $T(1, 1)$ und besonders $T(1, 5)$ einen deutlichen Knick bei einer Dichte zwischen 0,64 und 0,66 auf. Das Verhalten dieser Ordnungscharakteristiken deutet darauf hin, dass im Bereich von ϕ zwischen 0,64 und 0,66 erhebliche strukturelle Veränderungen stattfinden, im Zuge derer sich erste kristalline Bereiche entwickeln. Das ist auch an der Funktion $T(r)$ zu erkennen. Diese Funktion weist für sehr dichte Packungen Sprünge bei den für FCC-Strukturen typischen Mittelpunkt-Abständen von $r = 1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \dots$ auf. Auch bei geringeren Dichten, etwa ab 0,65 kann man bereits Knicke bei diesen r -Werten erkennen, die sich mit zunehmender Dichte immer weiter verstärken. Die mit diesen Ordnungscharakteristiken erzielten Ergebnisse entsprechen also der bisherigen Erkenntnis, dass die Dichte einer zufälligen, ungeordneten Kugelpackung nicht wesentlich größer als 0,64 werden kann und sich bei weiterer Verdichtung kristalline Strukturen entwickeln.

Auch die Paarkorrelationsfunktion erkennt Strukturveränderungen zwischen 0,64 und 0,66. Das erste Anzeichen, ein Maximum bei $r = \sqrt{2}$, erscheint bei einer Dichte von 0,654. Andere kristalline Maxima treten jedoch erst ab einer Dichte von etwa 0,67 auf, wachsen dann aber sehr stark.

Sehr gut für die Unterscheidung verschiedener Phasen bei der Verdichtung von Kugelpackungen sind die Form-Maße \mathbf{T} und \mathbf{Q} bzw. $d(T)$ und $d(Q)$ für Delaunay-Simplizes geeignet. An ihren Verteilungen ist zu erkennen, dass mit zunehmender Dichte die Delaunay-Simplizes in einer Packung vermehrt die Form von perfekten Tetraedern oder Viertel-Oktaedern annehmen. Das sind genau die Simplizes, die natürliche Strukturelemente der Kristallstrukturen FCC und HCP bilden. Besonders die Mediane von \mathbf{T} bzw. $d(T)$ reagieren empfindlich auf das Auftreten erster

kristalliner Strukturen, was durch ein deutliches Minimum bei einer Dichte zwischen 0,64 und 0,65 angezeigt wird.

Es gibt also eine Reihe von Ordnungscharakteristiken, die bestätigen, dass bei mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierten Kugelpackungen die Dichte einer ungeordneten Packung einen bestimmten Wert zwischen 0,64 und 0,65 nicht überschreitet. In Packungen mit höherer Dichte treten offenbar immer kristalline Bereiche auf. Die hier vorgestellten Ordnungscharakteristiken zeigen, dass sich in mit dem Force-Biased Algorithmus simulierten Packungen mit zunehmender Verdichtung immer stärker FCC-Strukturen ausbilden, die letztendlich die dichtesten monodispersen Kugelpackungen überhaupt bilden.

Da die hier betrachteten simulierten Packungen, wie in Abschnitt 3.1.2 dargelegt, als „maximal ungeordnet“ charakterisiert werden können, kann man vermuten, dass für Kugelpackungen, unabhängig davon, mit welchem Algorithmus sie simuliert oder ob sie experimentell erzeugt werden, gilt: Ungeordnete Packungen können maximal eine Dichte zwischen 0,64 und 0,65 erreichen, für eine weitere Verdichtung ist stets die Bildung kristalliner Strukturen nötig.

Auch wenn lokale Maße wie $Q_{6,lokal}$ nicht geeignet sind, um Phasenübergänge wie den Beginn der Kristallisation zu identifizieren, können sie doch hilfreich für die Strukturuntersuchung sein. Sie sind in der Lage, gut geordnete Cluster innerhalb einer Packung zu finden, die auf die globalen Maße unter Umständen kaum Auswirkungen haben. Verwendet man sowohl globale als auch lokale Maße, kann man also einerseits den Grad der Ordnung der gesamten Packung bestimmen, aber mit Hilfe der lokalen Größen auch feststellen, wo kleinere gut geordnete Bereiche liegen. Dies soll im folgenden Kapitel bei der Untersuchung von bidispersen Kugelpackungen genauer erläutert und angewendet werden.

Kapitel 4

Ordnung in polydispersen Kugelpackungen

4.1 Einleitung

Polydisperse Kugelpackungen dienen beispielsweise als Modelle für Keramik- und Sintermaterialien, amorphe Metalle und verschiedene poröse Materialien. In der Festkörperchemie werden sie u. a. verwendet, um Verbundformationen für inorganische Materialien zu untersuchen [43]. In anderen Arbeiten stellen die Kugeln Atome dar und man benutzt Kugelpackungen für die Beschreibung von metallischen Legierungen [38] oder zur Analyse möglicher Kristallstrukturen [63, 64]. Viele solcher Anwendungen erfordern eine Analyse der geometrischen und topologischen Eigenschaften polydisperser Kugelstrukturen, die die Eigenschaften der entsprechenden Materialien erheblich beeinflussen können.

Seit den frühen Arbeiten von Bernal, Finney und Stillinger wurde eine Reihe von Arbeiten über die statistische Analyse zufälliger Kugelpackungen veröffentlicht, siehe z.B. [7, 8, 12, 15, 16, 20, 29, 31, 35, 72, 73, 80, 88, 97, 107]. Zunächst wurde die Packungsdichte ϕ untersucht, besonders die Beziehung zwischen Radienverteilung und maximaler Dichte [31, 97, 107]. Die zweite Charakteristik von großem Interesse ist die Koordinationszahl, die z.B. in [12, 16, 35, 59, 72] betrachtet wurde.

Solche Untersuchungen werden auch in dieser Arbeit durchgeführt, basierend auf Kugelpackungen, die mit dem Force-Biased-Algorithmus erzeugt wurden. Außerdem werden die Kovarianz und die Paarkorrelationsfunktion betrachtet. Beide sind

experimentell bestimmbar und können deshalb wichtig für eine Modellwahl sein. Weiterhin interessant ist die Mosaikstatistik: Im polydispersen Fall liefert eine Verallgemeinerung der Voronoi-Zerlegung, die sog. Laguerre-Zerlegung, Informationen über die Topologie von Kugelpackungen. Diese Informationen ermöglichen beispielsweise Aussagen über die Eigenschaften der Mikrostruktur von Feststoffen, die oft mit mechanischen oder elektrischen Eigenschaften verbunden sind, aber in der Praxis schlecht gemessen werden können, weshalb ihr Verhalten für verschiedene Modelle interessant ist.

Diese Arbeit konzentriert sich auf drei Klassen von Radienverteilungen: bidisperse, normal- und potenzverteilte Radien. Betrachtet werden wieder mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierte Packungen mit 10000 Kugeln. Die Erfahrung hat gezeigt, dass mit dieser Anzahl von Kugeln statistisch stabile Ergebnisse erreicht werden können.

4.2 Packungsdichten

Bei bidispersen Kugelpackungen ist, wie schon in Kapitel 1 gezeigt, die Packungsdichte ϕ abhängig vom in (2.9) definierten Volumenanteil der großen Kugeln v_l und von dem Verhältnis

$$\rho = R_2/R_1 \quad (R_2 \geq R_1) \quad (4.1)$$

zwischen dem Radius der großen und dem der kleinen Kugeln. Für alle ρ erreicht die Packungsdichte ihr Maximum bei v_l zwischen 0,7 und 0,8, d.h., wenn die großen Kugeln 70% bis 80% des Gesamtvolumens einnehmen. Für ein festes v_l wächst ϕ mit zunehmendem ρ .

In [20, 102] werden Modelle für die Packungsdichte von bidispersen Packungen vorgestellt, die davon ausgehen, dass ϕ für $\rho \rightarrow \infty$ stetig wächst, in den mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierten Packungen nimmt ϕ allerdings ab einem Radienverhältnis von $\rho \approx 7$ wieder ab. Ursachen dafür sind vermutlich die in [23] vorgestellten Effekte: der Wandeffekt beim Anlagern von kleinen Kugeln an eine große und das Verkeilen von kleinen Kugeln zwischen den großen.

Da die maximale Packungsdichte bei $v_l \approx 0,75$ erreicht wird, werden im Folgenden nur bidisperse Packungen mit $v_l = 0,75$ betrachtet, obwohl die statistischen Größen

natürlich auch vom Volumenanteil großer Kugeln abhängen, siehe z.B. [72, 73, 93].

Für potenzverteilte Radien ist die Verteilungsfunktion gegeben durch

$$f(r) = \begin{cases} c\left(\frac{r}{R_{\max}}\right)^{-a}, & R_{\min} \leq r \leq R_{\max} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.2)$$

wobei c eine Normalisierungskonstante ist. Die Kugelradien liegen in dem endlichen Intervall $[R_{\min}, R_{\max}]$.

Im Wesentlichen wird hier das Verhältnis $\varrho = R_{\max}/R_{\min}$ betrachtet. Es hat einen erheblichen Einfluss auf die Packungsdichte: Ist das Intervall $[R_{\min}, R_{\max}]$ klein, sind die Kugeln nahezu gleich groß und die Packungsdichte entspricht ungefähr derjenigen einer monodispersen Packung. Ist ϱ dagegen groß, kann man eine höhere Packungsdichte erwarten. In praktischen Anwendungen müssen jedoch meist bestimmte Grenzen für R_{\min} und R_{\max} beachtet werden, wie z.B. die maximale Porengröße oder gegebene maximale und minimale Partikelgrößen. Der Einfluss des Exponenten a wurde in Kapitel 1 und in [39] untersucht und wird im Folgenden nicht betrachtet. Für a wird der Wert 3,3 gewählt, der in [39] als der optimale Wert gefunden wurde, bei dem für $R_{\min} = 1$ und $R_{\max} = 10$ die Packungsdichte maximal wird.

Es zeigt sich, dass bei festem $a = 3,3$ und ϱ zwischen 5 und 10 die Packungsdichte der simulierten Packungen zwischen 0,701 und 0,743 liegt. Je größer die Variabilität der Radien, d.h., je größer ϱ , um so größer ist ϕ (siehe Abbildung 4.5a). Dies entspricht den Beobachtungen im bidispersen Fall.

Für Kugelpackungen mit normalverteilten Radien, deren Verteilungsfunktion gegeben ist durch

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(r - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.3)$$

mit dem Mittelwert μ und der Varianz σ^2 , wird der Einfluss des Variationskoeffizienten $\eta = \sigma/\mu$ untersucht. Auch hier ist zu beobachten, dass zunehmende Variabilität zu einer höheren Packungsdichte führt, siehe Abbildung 4.5b.

4.3 Kovarianz

Die Kovarianz $C(r)$ [90], manchmal auch als Zweipunktwahrscheinlichkeit bezeichnet [91], ist eine bekannte Kenngröße in der Theorie der zufälligen Mengen und kann verwendet werden, um die Vereinigungsmenge aller Kugeln einer Packung zu charakterisieren. $C(r)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei zufällige Punkte mit Abstand r in der Vereinigungsmenge X aller Kugeln liegen. Die Kovarianz ist gegeben durch

$$C(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(o \in X, \mathbf{r} \in X) \quad (4.4)$$

für $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ mit $\|\mathbf{r}\| = r$. Es gilt

$$C(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(o \notin X, \mathbf{r} \notin X) + 2\phi - 1 = \mathbf{P}(o \in X \ominus \check{B}) \quad (4.5)$$

mit $B = \{o, \mathbf{r}\}$ und $\check{B} = -B$. $C(\mathbf{r})$ ist also der Volumenanteil der Menge X erodiert durch $B = \{o, \mathbf{r}\}$.

Koch et al. [49] zeigten, dass für die Kovarianz von X in einem kompakten Fenster W gilt:

$$C(\mathbf{r}) = \mathbb{E} \frac{\sqrt{2\pi}^d \overline{\mathcal{F}} |\mathcal{F}(1_X 1_W|^2(\mathbf{r}))}{\overline{\mathcal{F}} |\mathcal{F}(1_W|^2(\mathbf{r}))}, \quad (4.6)$$

wobei \mathcal{F} die Fourier-Transformation ist, die für eine integrierbare Funktion $f : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ definiert ist durch

$$\mathcal{F}f(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} f(x) e^{-i\langle x, \omega \rangle} dx, \quad \omega \in \mathbb{R}^d \quad (4.7)$$

und $\overline{\mathcal{F}}$ die inverse Fourier-Transformation, die definiert ist wie \mathcal{F} , wobei $-i$ durch i ersetzt wird. Eine Diskretisierung der Gleichung (4.6) liefert einen Schätzer für die Kovarianz.

Da man im Falle der mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierten Kugelpackungen davon ausgehen kann, dass X isotrop und stationär ist, hängt $C(\mathbf{r})$ nur von der Länge $r = \|\mathbf{r}\|$ ab und damit gilt

$$C(r) = C(r\mathbf{u}), \quad (4.8)$$

wobei \mathbf{u} ein beliebiger Einheitsvektor ist.

Es ist bekannt, dass $C(r)$ die folgenden Eigenschaften hat:

$$C(0) = \phi \quad (4.9)$$

und, wenn X mischend ist,

$$C(\infty) = \phi^2. \quad (4.10)$$

Außerdem ist die Ableitung von $C(r)$ an der Stelle $r = 0$, $C'(0)$, proportional zur spezifischen Oberfläche S_V , siehe [91, 90].

Die Abbildung 4.1 zeigt die geschätzten Kovarianzfunktionen für verschiedene Kugelpackungen. Hier und auch im folgenden Abschnitt ist r wie folgt skaliert: $r = 1$ entspricht im monodispersen Fall dem Kugeldurchmesser, im bidispersen Fall $2R_2$, bei der Normalverteilung μ und bei der Potenzverteilung R_{min} . Wie erwartet sind alle $C(r)$ für $r = 0$ gleich ϕ und schwanken für große r um ϕ^2 . Die Art der Schwankungen wird durch die jeweilige Radienverteilung bestimmt und reflektieren bevorzugte lokale Anordnungen von Kugeln in den Packungen. Im monodispersen Fall sind die Schwankungen am stärksten ausgeprägt, siehe auch Abb. 5.6 in [91]. Bei verschieden großen Kugeln sind die Schwankungen geringer und manchmal kaum wahrnehmbar.

4.4 Paarkorrelationsfunktion

Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ ist eine klassische Charakteristik für homogene Punktprozesse, wie sie von den Mittelpunkten der Kugeln einer Packung gebildet werden. Die Abbildung 4.2 zeigt die Paarkorrelationsfunktionen für simulierte Packungen mit den oben beschriebenen Radienverteilungen. Man erkennt, dass die Radienverteilung und die Packungsdichte einen großen Einfluss auf die Form von $g(r)$ haben.

Die Paarkorrelationsfunktion für die dichte zufällige Packung gleich großer Kugeln mit einer Dichte von 0,64 (siehe Abbildung 3.8) hat die bekannte Form mit Maxima bei r gleich dem Kugeldurchmesser d , $\sqrt{3}d$, $2d$ usw. Bei $r = d$ tritt eine δ -Komponente auf, die durch direkte Kontakte zwischen Kugeln entsteht.

Auch für bidisperse Packungen können mehrere Maxima bzw. δ -Komponenten der Paarkorrelationsfunktion beobachtet werden, siehe Abbildung 4.2a. Sie entstehen durch Kugelpaare mit den Radien (R_1, R_1) , (R_1, R_2) und (R_2, R_2) . Durch direkte Kontakte zwischen den Kugeln weist die Paarkorrelationsfunktion δ -Komponenten bei $2R_1$, $R_1 + R_2$ und, wenn ρ nicht zu groß ist, bei $2R_2$ auf. Die Beziehungen zwischen den verschieden großen Kugeln können genauer durch die partiellen Paarkorrelati-

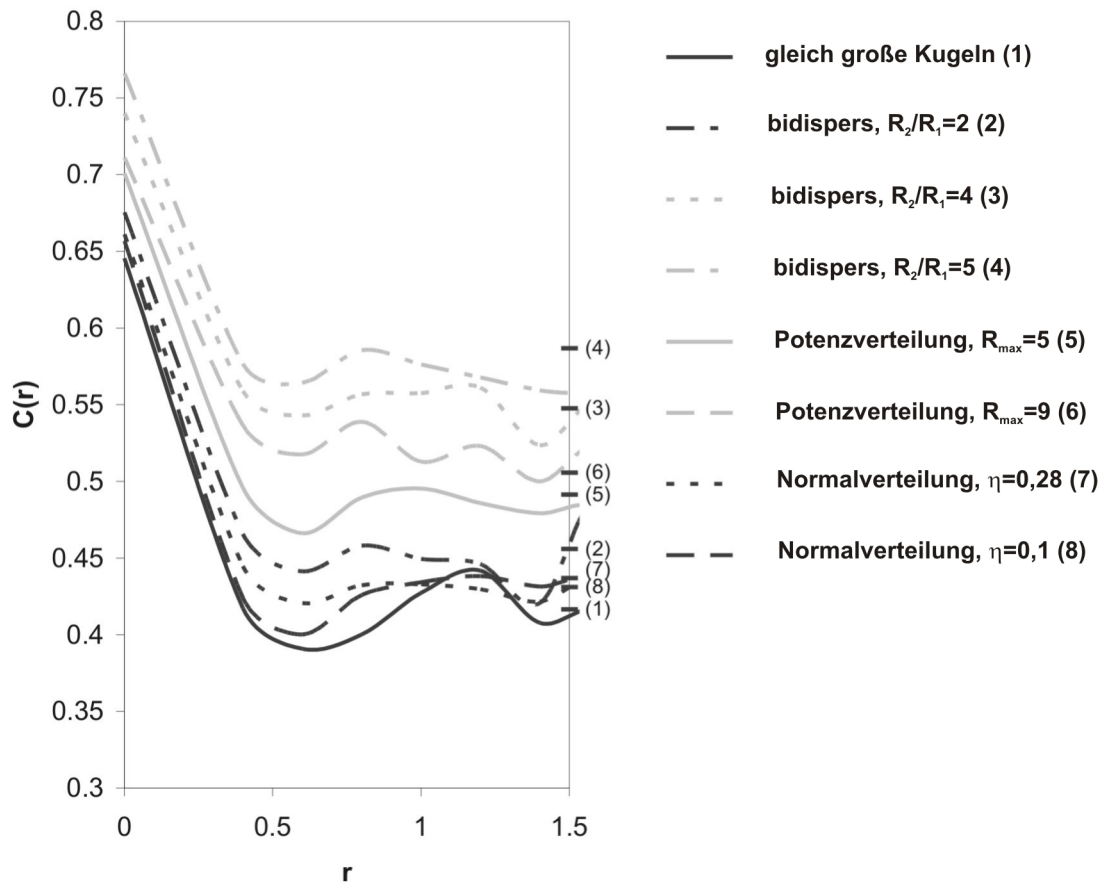
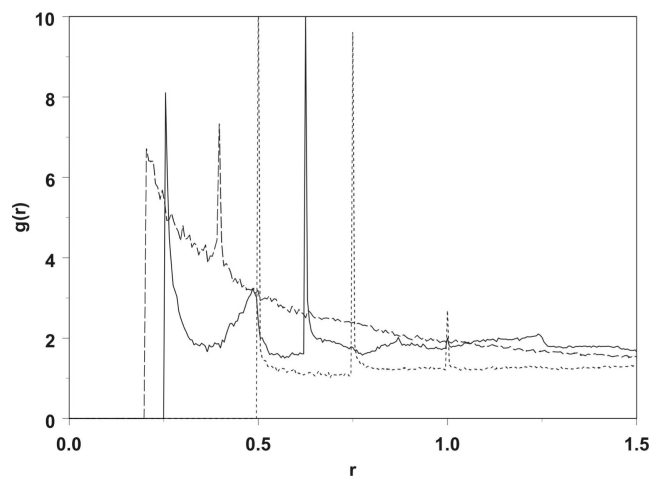


Abbildung 4.1: Kovarianz $C(r)$ für Kugelpackungen mit verschiedenen Radienverteilungen. Die Marken an der rechten Seite repräsentieren die zugehörigen Grenzwerte ϕ^2 .

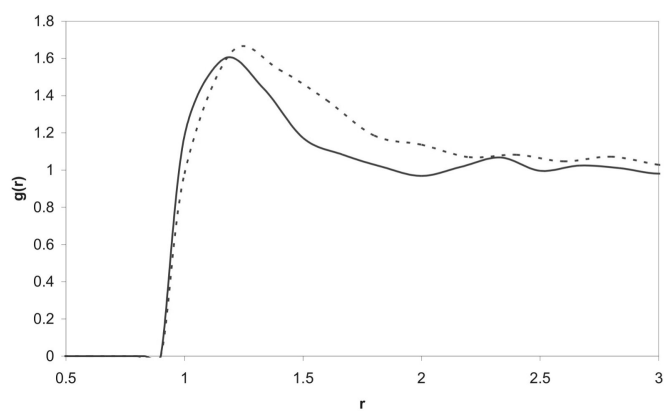
onsfunktionen $g_{ij}(r)$ visualisiert werden [21]. Dabei werden jeweils nur Kugelpaare betrachtet, bei denen eine Kugel vom Typ i und die andere vom Typ j ist, wobei der Typ einer Kugel von ihrem Radius bestimmt wird: Typ 1 bedeutet, die Kugel hat den Radius R_1 , der Radius einer Kugel vom Typ 2 ist entsprechend R_2 . Abbildung 4.3 zeigt die partiellen Paarkorrelationsfunktionen für eine bidisperse Packung mit $\rho = 2$. Offensichtlich entsteht das erste Maximum von $g(r)$ nur durch Paare kleiner Kugeln, das zweite durch Paare mit einer großen und einer kleinen Kugel und das dritte hauptsächlich durch Paare großer Kugeln.

Abbildung 4.2a zeigt außerdem, dass mit zunehmendem $\rho = R_2/R_1$ der Einfluss von Paaren kleiner Kugeln wächst. Zusätzlich zu den Maxima bei $2R_1$ und $R_1 + R_2$ erscheint für $\rho = 4$ ein weiteres Maximum bei $r = 4R_1$, während das Maximum bei $r = 2R_2$ fast verschwindet. Das zeigt, dass es nur wenige direkte Kontakte zwischen

a)



b)



c)

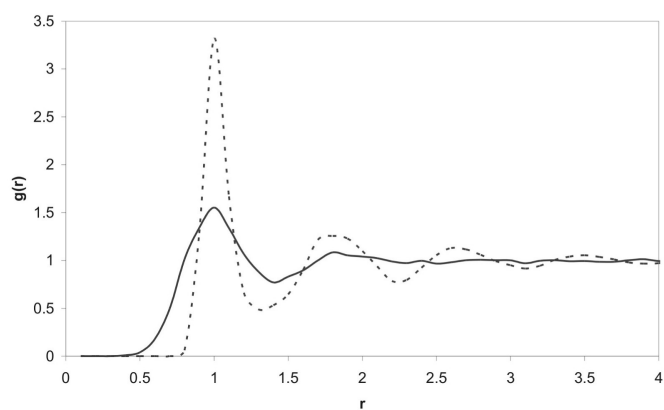


Abbildung 4.2: Paarkorrelationsfunktionen für a) bidisperse Packungen ($v_l = 0,75$), wobei in allen Fällen $R_2 = 0,5$ (--- $\rho = 2$, — $\rho = 4$, - - - $\rho = 5$), b) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ (— $q = 5$, - - - $q = 9$), c) Normalverteilung (— $\eta = 0,28$, - - - $\eta = 0,1$).

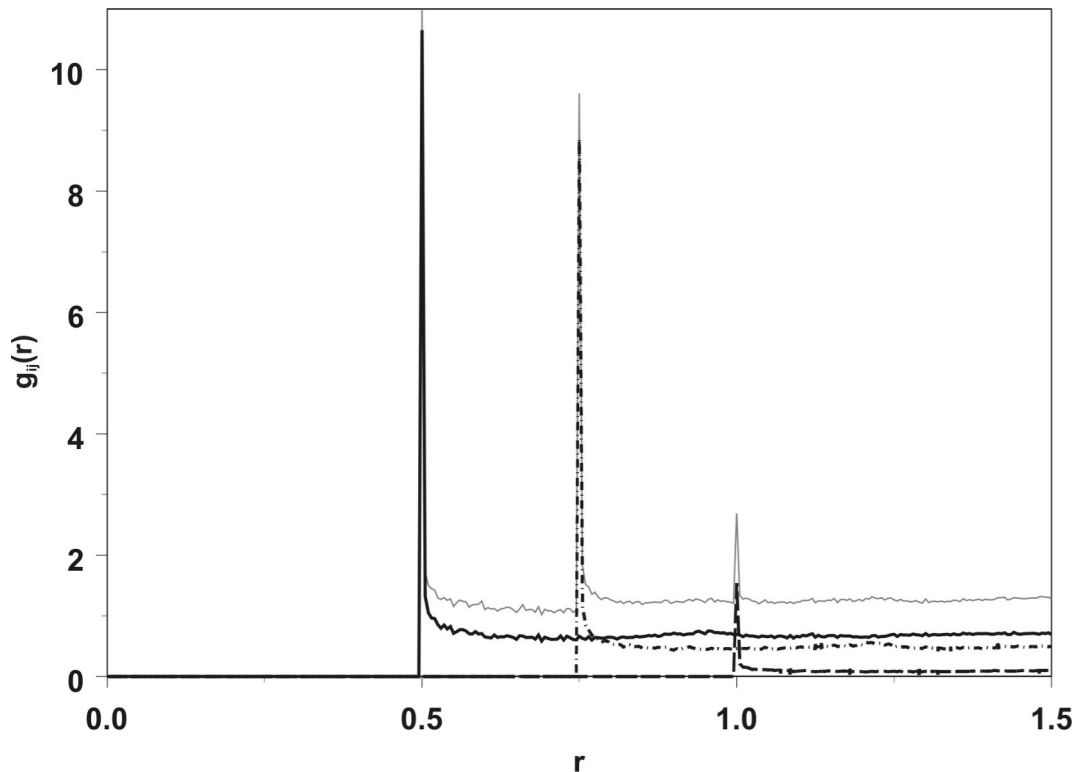


Abbildung 4.3: Partielle Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$ für eine bidisperse Kugelpackung mit $\rho = 2$ und $v_l = 0,75$: Kugelpaare mit (R_1, R_1) (—), (R_1, R_2) (- - -) und (R_2, R_2) (- · - ·). Die graue Linie stellt die Gesamtpaarkorrelationsfunktion dar.

großen Kugeln gibt, dafür aber Cluster von kleinen Kugeln. Bei $\rho = 5$ verschwindet der Einfluss der großen Kugeln auf die Form der Paarkorrelationsfunktion fast völlig. In diesem Fall treten nur Maxima bei $2R_1$ and $4R_1$ auf. Es ist zu beachten, dass hier nur Packungen mit $v_l = 0,75$ betrachtet werden, natürlich können die Ergebnisse für andere Volumenanteile abweichen.

Für die betrachteten stetigen Radienverteilungen führt die Mischung der Kugeln verschiedener Radien in der Packung zu dem Effekt, dass $g(r)$ keine sehr ausgeprägten Maxima hat. Insbesondere für die Potenzverteilung hat $g(r)$ die Form wie die Paarkorrelationsfunktion eines Soft-core-Punktprozesses [89], siehe Abbildung 4.2b. Im Falle der Normalverteilung, Abbildung 4.2c, treten Maxima bei $r = \mu$, $r = 2\mu$ usw. auf, zumindest für einen kleinen Variationskoeffizienten η . Das ist plausibel, da solche Packungen mit einer sehr geringen Radienvariabilität einer monodispersen Packung sehr ähnlich sind.

4.5 Koordinationszahl

Ein fundamentaler topologischer Parameter einer Kugelpackung ist die Koordinationszahl c , d.h. die Anzahl der direkten Kontakte der typischen Kugel zu ihren Nachbarn. Es ist bekannt, dass die Koordinationszahl von der Packungsdichte und der Radienverteilung abhängig ist. Für reale Packungen gleich großer Kugeln bestimmten Bernal et al. [12] die mittlere Koordinationszahl als $\bar{c} = 6,4$ für eine zufällige dichte Packung mit $\phi = 0,62$ und $\bar{c} = 5,5$ für eine zufällige lockere Packung mit $\phi = 0,6$. Gotoh und Finney [35] gaben eine mittlere Koordinationszahl von 6 für eine ungeordnete Packung mit $\phi = 0,64$ an.

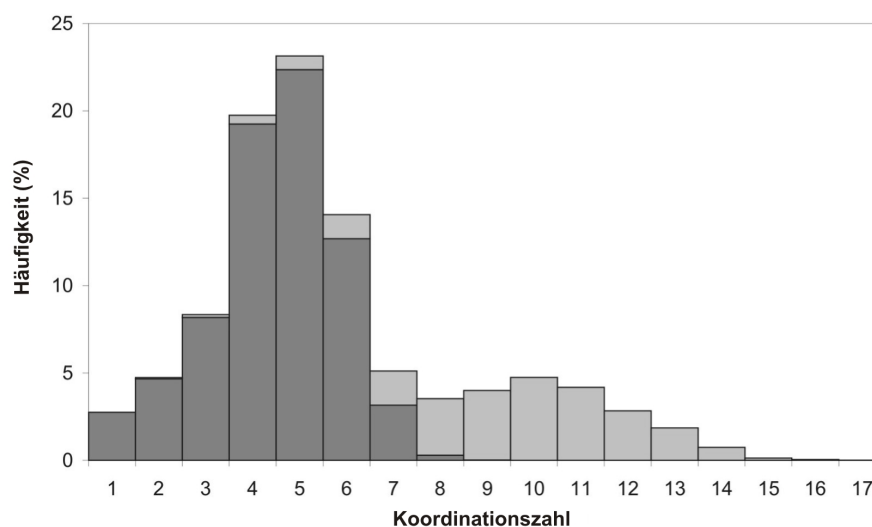
Bei Packungen, die mit dem Force-Biased-Algorithmus simuliert wurden, wird die Bestimmung der Koordinationszahl dadurch erschwert, dass die Kugeln in solch einer Packung gewöhnlich nicht genau in Kontakt sind. Um dieses Problem zu umgehen, wird wieder ein Toleranzparameter ε eingeführt [16] und alle Kugeln mit einem Abstand kleiner als ε werden als in direktem Kontakt betrachtet. Wie in [16] wird ε auch im Folgenden als 1% des mittleren Radius' festgelegt.

Für eine mit dem Force-Biased-Algorithmus simulierte Packung gleich großer Kugeln mit Dichte 0,64 wurde \bar{c} geschätzt als 6,13, also kleiner als in [12] aber größer als in [16]. Für die anderen untersuchten Radienverteilungen sind die mittleren Koordinationszahlen generell kleiner, siehe Tabelle 4.1. Im bidispersen Fall und im Falle der Potenzverteilung führt ein größeres Verhältnis R_2/R_1 bzw. R_{max}/R_{min} zu einer kleineren Koordinationszahl. Analog dazu nimmt bei normalverteilten Radien die Koordinationszahl mit zunehmendem Variationskoeffizient η ab.

Abbildung 4.4 zeigt, dass im bidispersen Fall die Verteilung der Koordinationszahlen der einzelnen Kugeln zwei Maxima aufweist. Das erste Maximum wird hauptsächlich von den kleinen Kugeln geprägt, was der Erwartung entspricht, dass kleine Kugeln auch kleinere Koordinationszahlen haben. Das zweite Maximum repräsentiert erwartungsgemäß die höheren Koordinationszahlen der großen Kugeln. Die Ausprägung der Maxima hängt natürlich deutlich vom Volumenanteil der großen bzw. kleinen Kugeln ab.

Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die Verteilungen der Koordinationszahlen für stetige Radienverteilungen. Dabei sind auch die Anteile der Kugeln verschiedener Größe an den jeweiligen Koordinationszahlen dargestellt. Man kann wieder erkennen,

a)



b)

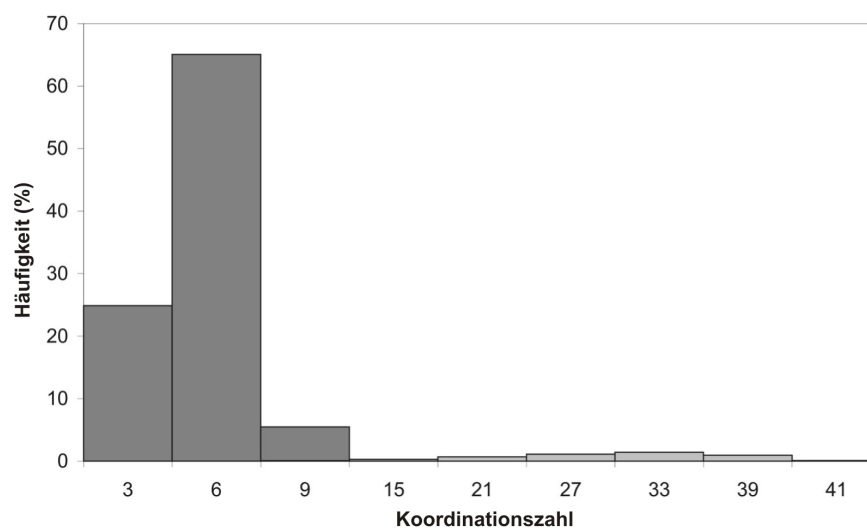


Abbildung 4.4: Verteilung der Koordinationszahlen für bidisperse Kugelpackungen mit $v_l = 0,75$: a) $\rho = 2$, b) $\rho = 4$. Kleine Kugeln werden durch die dunkelgrauen Balken repräsentiert, große Kugeln durch die hellgrauen. Durch den gleichbleibenden Volumenanteil ist die Anzahl der großen Kugeln in Packungen mit größerem ρ geringer.

Tabelle 4.1: Mittlere Koordinationszahl für verschiedene Radienverteilungen

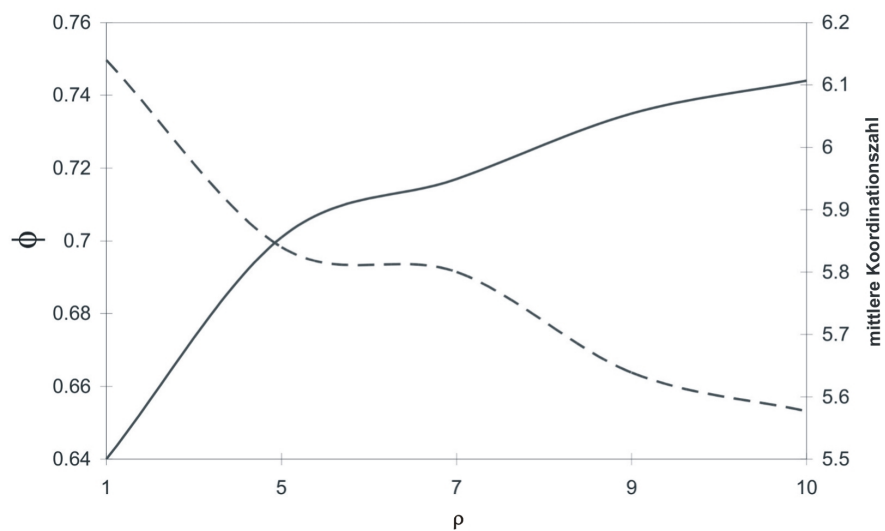
| Radienverteilung | mittlere Koordinationszahl | | | |
|--------------------------------------|----------------------------|---------------|------------|---------|
| | ungewichtet | gewichtet mit | | |
| | | Radius | Oberfläche | Volumen |
| gleich große Kugeln | 6.14 | | | |
| bidispers, $\rho = 2$, $v_l = 0.75$ | 5.81 | 6.60 | 7.48 | 8.26 |
| bidispers, $\rho = 4$, $v_l = 0.75$ | 5.41 | 8.10 | 14.46 | 21.86 |
| Potenzverteilung, $\rho = 5$ | 5.83 | 7.27 | 9.50 | 12.26 |
| Potenzverteilung, $\rho = 9$ | 5.64 | 8.27 | 13.69 | 21.56 |
| Normalverteilung, $\eta = 0.1$ | 6.14 | 6.20 | 6.26 | 6.32 |
| Normalverteilung, $\eta = 0.28$ | 5.82 | 6.32 | 6.76 | 7.16 |

dass kleine Koordinationszahlen vorwiegend bei kleinen Kugeln auftreten (weiss und hellgrau), während große Kugeln hauptsächlich große Koordinationszahlen haben (schwarz). Für die Normalverteilung mit Variationskoeffizient $\eta = 0,28$ kann man erkennen, dass es relativ viele Kugeln mit einer sehr kleinen Koordinationszahl (0 oder 1) gibt. Das wird hauptsächlich durch sehr kleine Kugeln verursacht, die frei in der Packung liegen, d.h. keinen Kontakt zu ihren Nachbarn haben. In [91] werden solche Kugeln als „rattlers“ (Klappern) bezeichnet.

Bei allen untersuchten Kugelpackungen kann man beobachten, dass eine zunehmende Streuung der Kugelradien zu einer abnehmenden mittleren Koordinationszahl führt (Abbildung 4.5).

Im bidispersen Fall unterscheiden sich die mittleren Koordinationszahlen der beiden Kugelarten deutlich, aber auch bei stetigen Radienverteilungen kann man eine Abhängigkeit der mittleren Koordinationszahl \bar{c} vom Kugelradius R beobachten, siehe Abbildung 4.14. Man kann erkennen, dass, wie erwartet, die mittlere Koordinationszahl mit zunehmender Kugelgröße wächst. Überraschenderweise scheint dieser Anstieg nahezu linear zu sein und nur für sehr große Kugeln ein parabolisches Verhalten zu zeigen. Solch ein parabolisches Verhalten wäre eigentlich zu erwarten, da die Anzahl der kleinen Kugeln, die direkten Kontakt zu einer großen Referenzkugel haben, proportional zu deren Oberfläche wachsen sollte. Allerdings kann in den

a)



b)

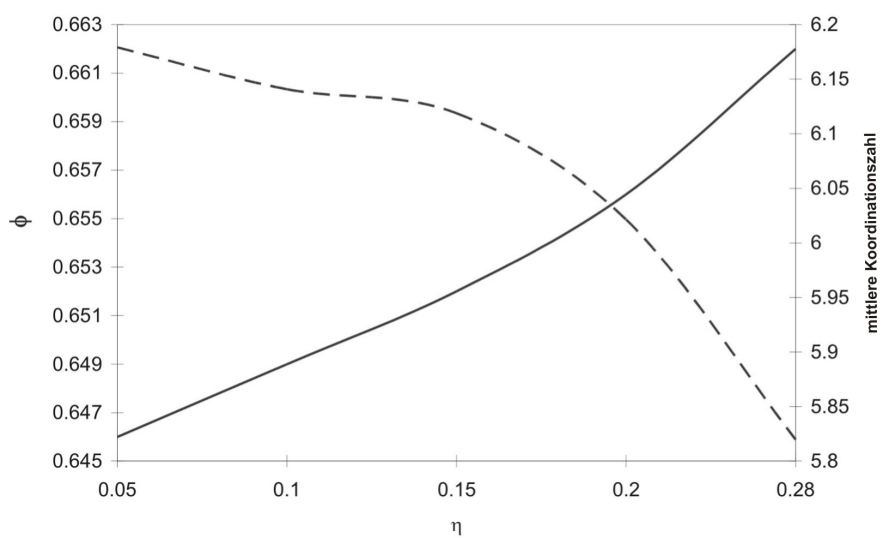


Abbildung 4.5: Entwicklung der Packungsdichte ϕ (—) und der mittleren Koordinationszahl \bar{z} (---) für verschiedene Radienverteilungen: a) Potenzverteilung mit $a = 3, 3$, b) Normalverteilung. In allen Fällen nimmt die mittlere Koordinationszahl mit zunehmender Variabilität der Radien ab.

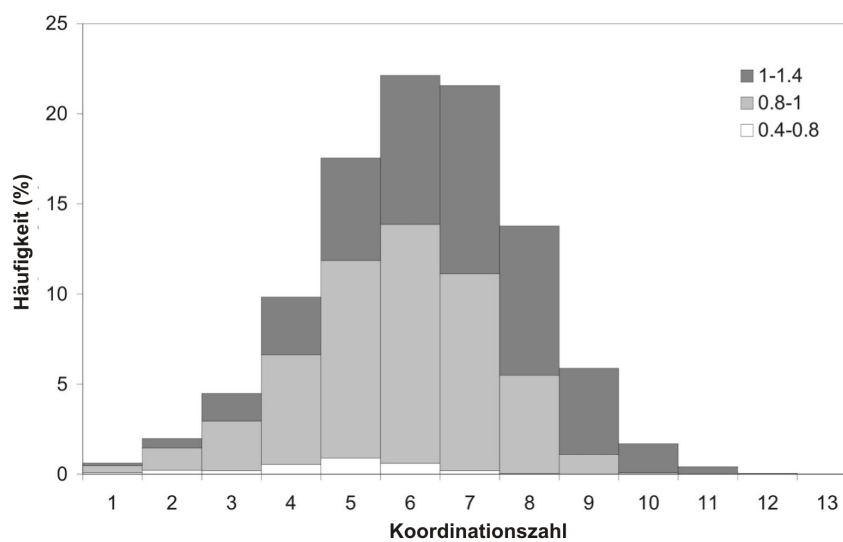
untersuchten Packungen eine große Kugel auch große Nachbarn haben, die die Anlagerung von vielen kleinen Kugeln verhindern. Das führt offenbar zu dem linearen Anstieg von \bar{c} .

Wie bereits erwähnt, kann man eine Abnahme der globalen mittleren Koordinationszahl \bar{c} mit zunehmender Streuung der Radien beobachten. Intuitiv hätte man jedoch erwartet, dass die Koordinationszahl dem Anstieg der Packungsdichte mit zunehmender Variabilität der Radien folgt. Möglicherweise ist das Verfahren der Mittelwertbildung für dieses Resultat verantwortlich. Im Normalfall bekommt jede Kugel das gleiche Gewicht, d.h., kleine Kugeln werden im selben Maße einbezogen wie große. Es könnte sinnvoll sein, die Kugeln zu wichten und gewichtete mittlere Koordinationszahlen \bar{c}_w zu bestimmen mit

$$\bar{c}_w = \frac{\sum_{i=1}^N w_i c_i}{\sum_{i=1}^N w_i}, \quad (4.11)$$

wobei N die Anzahl der Kugeln in der Packung ist, c_i die Koordinationszahl der i -ten Kugel und w_i das entsprechende Gewicht. Die Gewichte sollten die Kugelgrößen widerspiegeln, geeignet sind also z.B. Radius, Oberfläche oder Volumen. Von besonderem Interesse, z.B. in der chemischen Anwendung, die in [43] beschrieben wird, ist die Wichtung nach der Oberfläche, wobei die w_i die Kugeloberflächen sind. In diesem Fall wird \bar{c}_w von den Kontakten der großen Kugeln dominiert und der Einfluss der Oberfläche einer Kugel auf ihre Koordinationszahl stärker respektiert. Tabelle 4.1 zeigt, dass die gewichteten Koordinationszahlen wie erwartet mit zunehmender Streuung der Radien zunehmen.

a)



b)

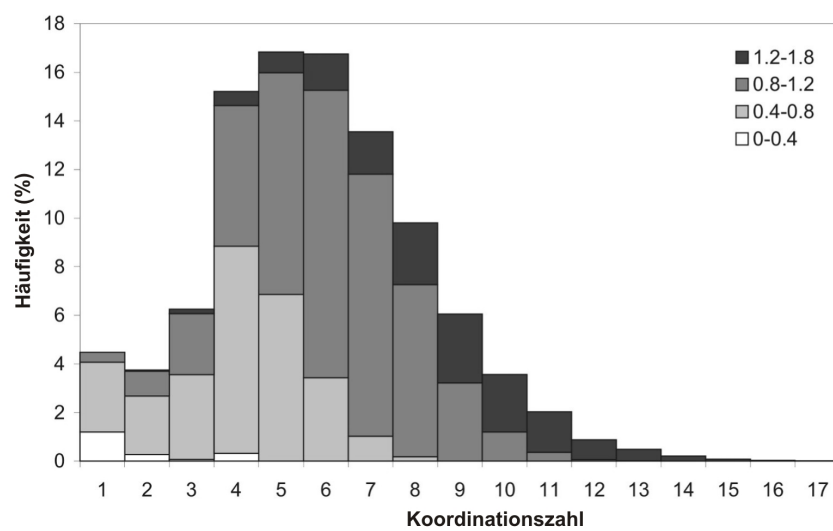
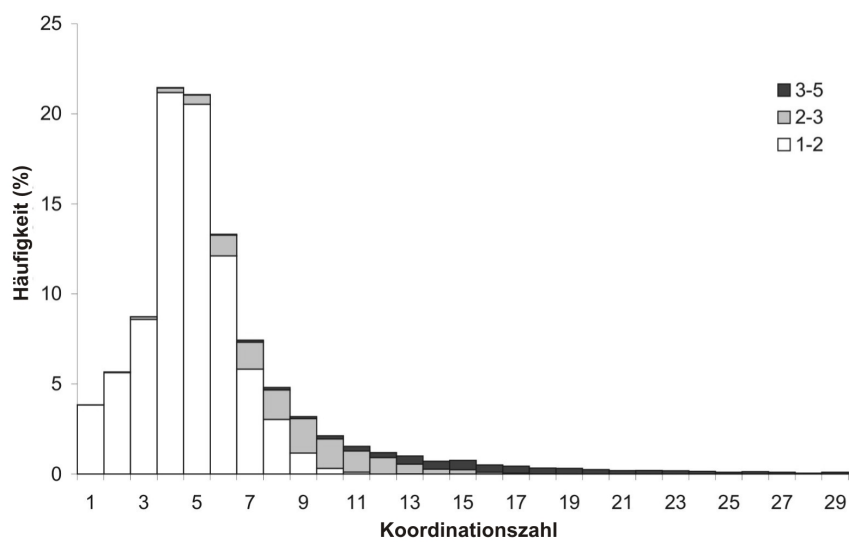


Abbildung 4.6: Verteilung der Koordinationszahlen in Abhängigkeit von den Kugelradien bei normalverteilten Radien: a) $\eta = 0, 1$, b) $\eta = 0, 28$.

a)



b)

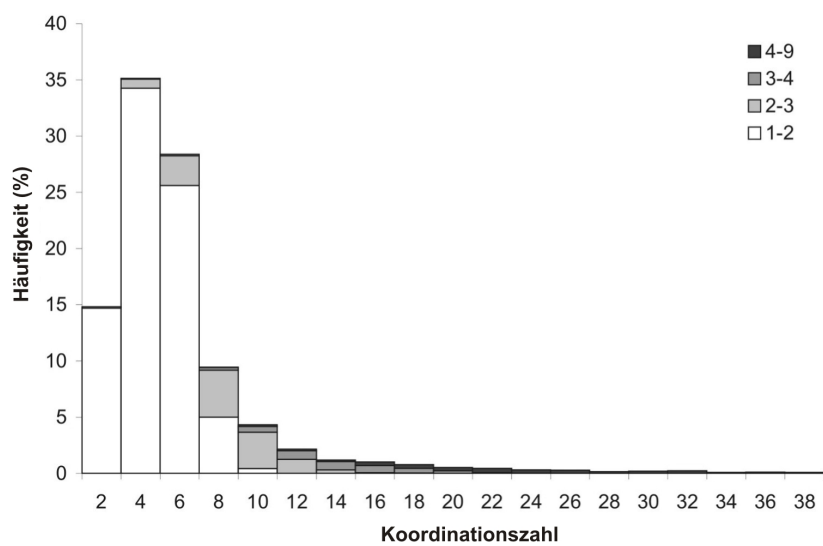


Abbildung 4.7: Verteilung der Koordinationszahlen in Abhängigkeit von den Kugelradien bei potenzverteilten Radien mit $a = 3, 3$: a) $\rho = 5$, b) $\rho = 9$.

4.6 Mosaikstatistik - Verallgemeinerung des Voronoi-Mosaiks

Auch für beliebige Radienverteilungen kann ein raumfüllendes System konvexer Zellen konstruiert werden, so dass jede Zelle genau eine Kugel enthält und damit die Geometrie der Kugelpackung durch geometrische Eigenschaften der Zellen beschrieben werden kann. Bei einer monodispersen Packung wird dafür die Voronoi-Zerlegung genutzt, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben. Für polydisperse Packungen ist die Voronoi-Zerlegung bezüglich der Kugelmittelpunkte nicht geeignet, denn in diesem Fall können Voronoi-Zellen Kugeln schneiden und Zellen von sich berührenden Kugeln sind nicht unbedingt benachbart. Besser ist es deshalb, eine Verallgemeinerung der Voronoi-Zerlegung zu verwenden, die wie folgt definiert wird:

Es sei $A = \{K_1, \dots, K_n\}$ eine Menge von n ($2 \leq n < \infty$) Kugeln, die sogenannte Erzeugendenmenge der Zerlegung. Wie beim Voronoi-Mosaik soll jeder Punkt p eines Raumes S mindestens einer Kugel K_i nach einer bestimmten Regel zugeordnet werden. Diese Zuordnung kann als eine Abbildung δ von $S \times A$ auf $\{0, 1\}$ beschrieben werden mit

$$\delta(p, K_i) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } p \text{ } K_i \text{ zugeordnet wird,} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.12)$$

δ wird als Zuordnungsregel bezeichnet. Im normalen Voronoi-Mosaik gilt

$$\delta(p, K_i) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i\| \leq \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_j\| \text{ für } j \in \mathbb{N}, j \neq i, \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (4.13)$$

wobei \mathbf{x} und \mathbf{x}_i die Ortsvektoren von p bzw. des Mittelpunktes der Kugel K_i sind. Unter der Zuordnungsregel δ ist

$$V(K_i) = \{p : \delta(p, K_i) = 1, p \in S\} \quad (4.14)$$

die Menge von Punkten, die der Kugel K_i zugeordnet werden und

$$e(K_i, K_j) = \{p : \delta(p, K_i) = \delta(p, K_j) = 1, p \in S\}, \quad i \neq j \quad (4.15)$$

die Menge von Punkten, die sowohl K_i als auch K_j zugeordnet werden.

Die Zuordnungsregel δ soll die folgenden beiden Bedingungen erfüllen:

1. Jeder Punkt p in S wird mindestens einem Element von A zugeordnet.
2. Die Menge $e(K_i, K_j)$ bildet die Grenze von $V(K_i)$.

Dann gilt

$$\bigcup_{i=1}^n V(K_i) = S, \quad (4.16)$$

d.h., die Menge $\mathcal{V}(A, \delta, S) = \{V(K_1), \dots, V(K_n)\}$ bildet eine Zerlegung des Raumes S , die als verallgemeinerte Voronoi-Zerlegung, erzeugt von der Erzeugendenmenge A mit Zuordnungsregel δ im Raum S , bezeichnet wird.

Um eine verallgemeinerte Voronoi-Zerlegung für eine Menge von Kugeln zu bilden, muss noch die Entfernung eines Punktes p von einer Kugel K_i definiert werden. Dafür gibt es verschiedene Ansätze. In [44] wurde die Distanz

$$d(p, K_i) = \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i\|^2 - R_i^2 \quad (4.17)$$

eingeführt, wobei \mathbf{x} der Ortsvektor des Punktes p , \mathbf{x}_i Ortsvektor des Mittelpunktes der Kugel K_i und R_i Kugelradius ist. Wenn der Punkt p außerhalb der Kugel K_i liegt, ist $\sqrt{d(p, K_i)}$ die Entfernung des Punktes p zu dem Punkt p_i auf der Kugeloberfläche, für den $\overline{pp_i}$ tangential zu K_i ist. Unter Verwendung der Distanz $d(p, K_i)$ gilt für die Zuordnungsregel

$$\delta(p, K_i) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } d(p, K_i) \leq d(p, K_j) \text{ für } j \in \mathbb{N}, j \neq i, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.18)$$

Eine verallgemeinerte Voronoi-Zerlegung mit dieser Zuordnungsregel wird als Laguerre-Zerlegung bezeichnet [74]. Für monodisperse Packungen ergibt sich auf diese Weise wieder die Voronoi-Zerlegung. Bei der Laguerre-Zerlegung bleiben allerdings auch für polydisperse Kugelpackungen die wesentlichen Eigenschaften der Voronoi-Zerlegung erhalten: Die Zellen sind konvexe Polyeder, jede Zelle enthält genau eine Kugel und die Zellen von Kugeln, die sich berühren, haben eine gemeinsame Seitenfläche. Natürlich haben i.a. große Kugeln größere Zellen als kleine Kugeln. Abbildung 4.8 zeigt die Laguerre-Zerlegung einer bidispersen Kugelpackung.

Folgende Charakteristiken der Laguerre-Zerlegung sind nützlich für die Analyse von Hartkugelpackungen [33, 56]: die Häufigkeit $p(f)$ für das Auftreten von Zellen mit f Seitenflächen, die mittlere Anzahl von Seitenflächen je Zelle \bar{f} und die mittlere

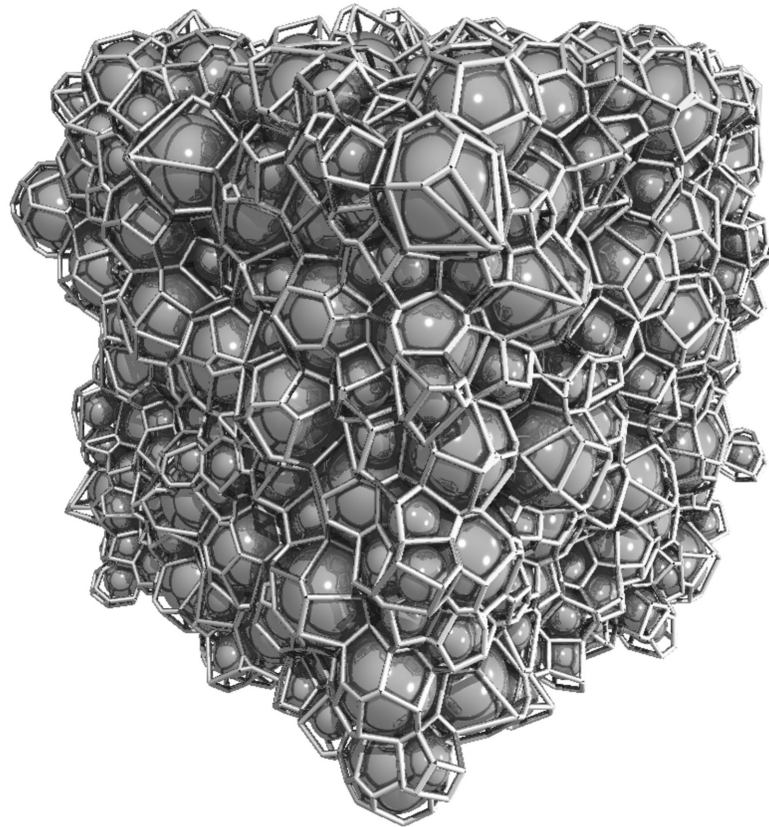


Abbildung 4.8: Laguerre-Zerlegung einer bidispersen Packung von 1000 Kugeln.

Kantenzahl \bar{n} je Fläche. Für die Beziehung zwischen der Kantenzahl je Fläche und der Anzahl der Seitenflächen einer Zelle gilt die bekannte Euler-Formel [91, 90]: Für jede Zelle mit f Seitenflächen kann die Anzahl der Kanten einer Fläche bestimmt werden durch

$$n(f) = 6 - \frac{12}{f}. \quad (4.19)$$

Die Eigenschaften der Laguerre-Zerlegung hängen stark von der Radienverteilung der Kugeln ab. Im monodispersen Fall gibt es vorwiegend 4-, 5- und 6-seitige Flächen [56], die Verteilung $p(f)$ ist unimodal, wobei sich die Streuung mit zunehmender Packungsdichte verringert, und die mittlere Anzahl der Voronoi-Flächen nimmt mit wachsender Packungsdichte ab bis zu einem minimalen Wert von 14, der der durchschnittlichen Anzahl von Nachbarn einer Kugel in einer FCC- oder HCP-Struktur entspricht [33, 56].

Im bidispersen Fall ist es interessant, beide Kugelarten getrennt zu betrachten. Dies führt zu den bedingten Charakteristiken $p_i(f)$, \bar{f}_i und \bar{n}_i ($i = 1, 2$), wobei z.B. \bar{n}_i die mittlere Kantenzahl pro Fläche für die Zellen ist, die zu den Kugeln mit

dem Radius R_i gehören, $p_i(f)$ die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zellen mit f Flächen um eine Kugel mit dem Radius R_i und \bar{f}_i die entsprechende mittlere Anzahl von Laguerre-Flächen. In [33] wurde die Abhängigkeit dieser Größen von der Packungsdichte untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Eigenschaften von $p(f)$ und $p_i(f)$ stark von der Packungsdichte abhängen. Wenn die Packung nicht sehr dicht ist, ist keine Korrelation zwischen den Kugelgrößen und den Größen der Laguerre-Zellen zu erkennen. Deshalb bleiben einige Eigenschaften von monodispersen Packungen erhalten, beispielsweise ist die Verteilung $p(f)$ für eine bidisperse Packung mit kleiner Packungsdichte ebenfalls unimodal. In dichten Packungen hängt dagegen die Größe der Laguerre-Zellen stark vom Kugelradius ab. Da kleine Kugeln in kleineren Zellen liegen als große und damit auch weniger Nachbarn haben, können sich die partiellen Verteilungen $p_i(f)$ der Seitenzahlen der beiden Kugelarten erheblich unterscheiden. Deshalb hat $p(f)$ bei einer hohen Packungsdichte zwei Maxima: das erste gehört zu den kleinen, das zweite zu den großen Kugeln, siehe Abbildung 4.9. $p(f)$ verhält sich also ähnlich wie die Verteilung der Koordinationszahlen (Abbildung 4.4).

In dichten bidispersen Packungen gilt für die partiellen mittleren Anzahlen der Laguerre-Flächen je Zelle $\bar{f}_1 \leq \bar{f}_2$. Die totale durchschnittliche Zahl der Laguerre-Flächen, für die gilt

$$\bar{f} = m_1 \bar{f}_1 + m_2 \bar{f}_2, \quad (4.20)$$

wobei m_i gleich dem Anteil der Kugeln mit Radius R_i ist, kann für bidisperse Packungen kleiner als 14 sein, wie in [33] angegeben und in Tabelle 4.2 gezeigt.

Tabelle 4.2: Charakteristiken der Laguerre-Zerlegungen von simulierten bidispersen Kugelpackungen

| ρ | \bar{f}_1 | \bar{f}_2 | \bar{f} | \bar{n}_1 | \bar{n}_2 | \bar{n} |
|--------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-----------|
| 2 | 10.803 | 21.029 | 13.526 | 4.672 | 5.175 | 4.806 |
| 4 | 10.898 | 51.019 | 12.756 | 4.709 | 5.637 | 4.752 |

Es gibt eine enge Beziehung zwischen den Mittelwerten \bar{f} , \bar{f}_1 und \bar{f}_2 und dem Radienverhältnis ρ . Tabelle 4.2 zeigt die Ergebnisse für $\rho = 2$ und 4. Es gibt erhebliche Unterschiede zwischen den partiellen mittleren Seitenzahlen \bar{f}_2 für die großen Kugeln. \bar{f}_2 ist größer bei einem größeren Radienverhältnis, da große Kugeln um so mehr Nachbarn haben, je größer ρ ist. Offensichtlich ist \bar{f} kleiner als 14 und nimmt sogar

mit zunehmendem Radienverhältnis ab. Das stimmt mit den Beobachtungen für die mittlere Koordinationszahl \bar{c} überein.

Interessant ist die Beziehung zwischen den beiden unterschiedlichen Nachbarschaftsdefinitionen „Nachbar in Kontakt“ (c -Nachbarn) und „Nachbar im Laguerre-Sinne“ (f -Nachbarn). Die Anzahl der c -Nachbarn ist immer deutlich kleiner als die Anzahl der f -Nachbarn. Abbildung 4.10 zeigt die Beziehung für den monodispersen Fall und für eine bidisperse Packung mit $\rho = 2$. Es gibt eine große Variabilität von f und c und es ist kein funktionaler Zusammenhang zwischen den beiden Größen zu erkennen. Im bidispersen Fall kann eine Bimodalität beobachtet werden, entsprechend denen in den Abbildungen 4.4 und 4.9.

Bei der Analyse von Packungen mit stetigen Radienverteilungen, und zwar Potenz- und Normalverteilung, mit den Mitteln der Laguerre-Zerlegung erhält man folgende Ergebnisse:

Die Häufigkeitsverteilung $p(f)$ von Zellen mit f Seitenflächen zeigt deutliche Unterschiede zwischen bidispersen Packungen und Packungen mit potenz- oder Normalverteilten Radien. Für die stetigen Verteilungen sind die Verteilungen der Anzahlen der Laguerre-Flächen glatter und unimodal, wie in Abbildung 4.11 gezeigt. Diese Abbildung zeigt auch, dass $p(f)$ die Unterschiede zwischen verschiedenen stetigen Radienverteilungen reflektiert: Das Maximum von $p(f)$ tritt bei Potenzverteilungen bei kleineren f auf (bei $f = 9$) als bei Normalverteilungen (um $f = 14$). Außerdem haben bei der Potenzverteilung, wie bei dieser Verteilung zu erwarten war, einige Zellen sehr viele Seitenflächen. Diese Zellen gehören zu sehr großen Kugeln. Im Falle der Normalverteilung ist die Verteilung $p(f)$ symmetrischer. Das liegt daran, dass die meisten Kugeln einen Radius nahe dem Mittelwert μ haben, aber einige sehr klein bzw. sehr groß sind und entsprechend Laguerre-Zellen mit einer sehr kleinen bzw. sehr großen Seitenanzahl haben. Die Abbildung 4.11 zeigt, dass im Fall einer Normalverteilung die Streuung von $p(f)$ der Streuung der Radien folgt.

Während die Verteilungen der Anzahl der Laguerre-Flächen je Zelle stark von der Radienverteilung abhängen, zeigen die mittlere Anzahl der Laguerre-Flächen \bar{f} und die mittlere Kantenzahl je Fläche \bar{n} ein ähnliches Verhalten wie im bidispersen Fall. Auch hier sinkt die mittlere Flächenzahl sowohl für Potenz- als auch für Normalverteilung mit zunehmender Variabilität der Radien. Das selbe gilt für die mittlere

Kantenzahl, siehe Tabelle 4.3 und Abbildungen 4.12 und 4.13. \bar{f} ist wieder, zumindest in den Fällen größerer Variabilität der Radien, kleiner als 14. Nur für Normalverteilungen mit einem sehr kleinen Variationskoeffizient η ist \bar{f} größer als 14. Das liegt daran, dass durch den kleinen Variationskoeffizient die Eigenschaften der Packung ähnlich denen einer monodispersen Packung sind, für die $\bar{f} \geq 14$ gilt. Es kann gezeigt werden, dass \bar{f} nicht kleiner als 5 und \bar{n} nicht kleiner als 3 werden können:

Man betrachte einen Ausschnitt aus einer polydispersen Kugelpackung bestehend aus einer großen Kugel und ihren kleineren Nachbarn. Jede dieser Kugeln liegt in einer Laguerre-Zelle. Es seien $f_{gro\beta}$ die Anzahl der Laguerre-Flächen der Zelle, in der die große Kugel liegt, $f_{klein}(i)$ die Anzahl der Laguerre-Flächen der i -ten Nachbarkugel und

$$f_{klein,gesamt} = \sum_{i=1}^{f_{gro\beta}} f_{klein}(i)$$

die Summe der Laguerre-Flächen der Zellen aller kleinen Nachbarkugeln. Die Anzahl der Nachbarn der großen Kugel ist dementsprechend gleich $f_{gro\beta}$, so dass für diesen Ausschnitt aus der Kugelpackung gilt:

$$\bar{f} = \frac{f_{gro\beta} + f_{klein,gesamt}}{f_{gro\beta} + 1}.$$

Ist der Unterschied zwischen den Radien der großen und kleinen Kugeln gering, d.h., $R_{gro\beta} \approx R_{klein}$, gilt wie im monodispersen Fall für alle i Nachbarkugeln $f_{gro\beta} \approx f_{klein}(i)$. Ist dagegen $R_{gro\beta} > R_{klein}$ für alle i Nachbarkugeln, ist i.a. auch $f_{gro\beta} > f_{klein}(i)$ (es sei denn, eine kleine Kugel ist von sehr vielen noch kleineren umgeben, dann kann ein neuer Ausschnitt aus der Kugelpackung so gewählt werden, dass er aus dieser Kugel und ihren Nachbarn besteht; dieser neue Ausschnitt hat dann ebenfalls die hier beschriebenen Eigenschaften).

Für den Fall $R_{gro\beta} \approx R_{klein}$ gilt:

$$\bar{f} \approx \frac{f_{gro\beta} + f_{gro\beta}^2}{f_{gro\beta} + 1} = f_{gro\beta}$$

Im Fall $R_{gro\beta} > R_{klein}$ ist

$$\bar{f} = \frac{f_{gro\beta} + \sum_{i=1}^{f_{gro\beta}} f_{klein}(i)}{f_{gro\beta} + 1} < \frac{f_{gro\beta} + \sum_{i=1}^{f_{gro\beta}} f_{gro\beta}}{f_{gro\beta} + 1} = f_{gro\beta}$$

Also nimmt \bar{f} mit zunehmender Radienvariabilität ab, und wegen (4.19) gilt das gleiche auch für \bar{n} .

Unendlich große Radienvariabilität kann man sich so vorstellen, dass der Radienunterschied der Kugeln so groß ist, dass die große Kugel von unendlich vielen kleinen Kugeln umgeben ist, d.h., $f_{gro\beta} \rightarrow \infty$. Da eine Zelle, die eine Kugel enthält, mindestens ein Tetraeder sein muss, d.h., ist die Anzahl der Seitenflächen einer kleinen Zelle mindestens 4. Damit gilt

$$\begin{aligned} \lim_{f_{gro\beta} \rightarrow \infty} \bar{f} &= \lim_{f_{gro\beta} \rightarrow \infty} \frac{f_{gro\beta} + f_{klein,gesamt}}{f_{gro\beta} + 1} \\ &\geq \lim_{f_{gro\beta} \rightarrow \infty} \frac{f_{gro\beta} + 4f_{gro\beta}}{f_{gro\beta} + 1} \\ &= \lim_{f_{gro\beta} \rightarrow \infty} \frac{5}{1 + \frac{1}{f_{gro\beta}}} \\ &= 5. \end{aligned}$$

Wegen (4.19) gilt für \bar{n}

$$\bar{n} = \frac{1}{f_{gro\beta} + 1} \left(6 - \frac{12}{f_{gro\beta}} + \sum_{i=1}^{f_{gro\beta}} \left(6 - \frac{12}{f_{klein}(i)} \right) \right).$$

Da $f_{klein}(i) \geq 4$, ist

$$\bar{n} \geq \frac{1}{f_{gro\beta} + 1} \left(6 - \frac{12}{f_{gro\beta}} + 3f_{gro\beta} \right)$$

und damit

$$\lim_{f_{gro\beta} \rightarrow \infty} \bar{n} \geq 3.$$

Tabelle 4.3: Charakteristiken der Laguerre-Zerlegungen von simulierten Kugelpackungen mit potenz- und normalverteilten Radien

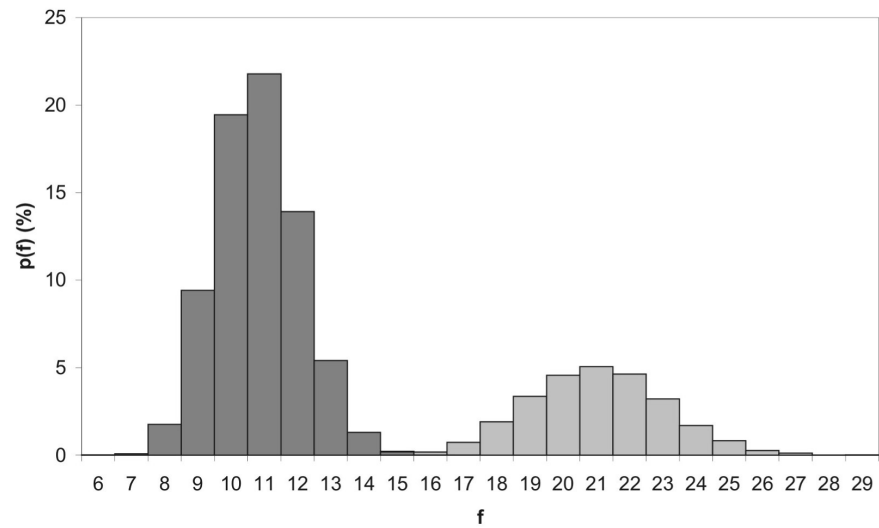
| ϱ | \bar{f} | \bar{n} | η | \bar{f} | \bar{n} |
|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|
| 5 | 13.17 | 4.96 | 0.1 | 14.12 | 5.14 |
| 9 | 12.79 | 4.89 | 0.28 | 13.76 | 5.06 |

Wie im bidispersen Fall können auch für Packungen mit stetigen Radienverteilungen partielle Charakteristiken bestimmt werden, die die Abhängigkeit der Zellcharakteristiken von der Kugelgröße reflektieren. Tabelle 4.2 zeigt z.B., dass im bidispersen Fall die partiellen mittleren Kantenzahlen je Laguerre-Fläche für die größeren Kugeln höher sind. Das gleiche kann für die mittlere Kantenzahl \bar{n} in Abhängigkeit vom Kugelradius R für potenz- und normalverteilte Radien beobachtet werden, wie in Abbildung 4.15 gezeigt. In allen Fällen ist offensichtlich, dass \bar{n} mit zunehmendem Kugelradius wächst, was dem Verhalten der mittleren Koordinationszahl

\bar{c} entspricht. Für die stetigen Radienverteilungen ist im Gegensatz zum bidispersen Fall eine gewisse Abhängigkeit zwischen den Koordinationszahlen c und den Seitenanzahlen der Laguerre-Zellen f zu erkennen. Abbildung 4.16 zeigt diese Beziehung für zwei Beispiele. Es besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen c und f , ungefähr

$$f = 1.3c + 6.$$

a)



b)

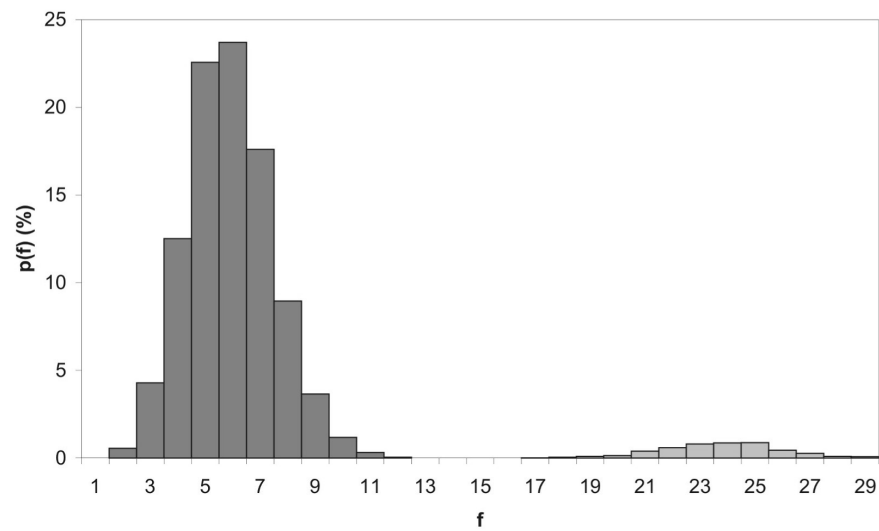
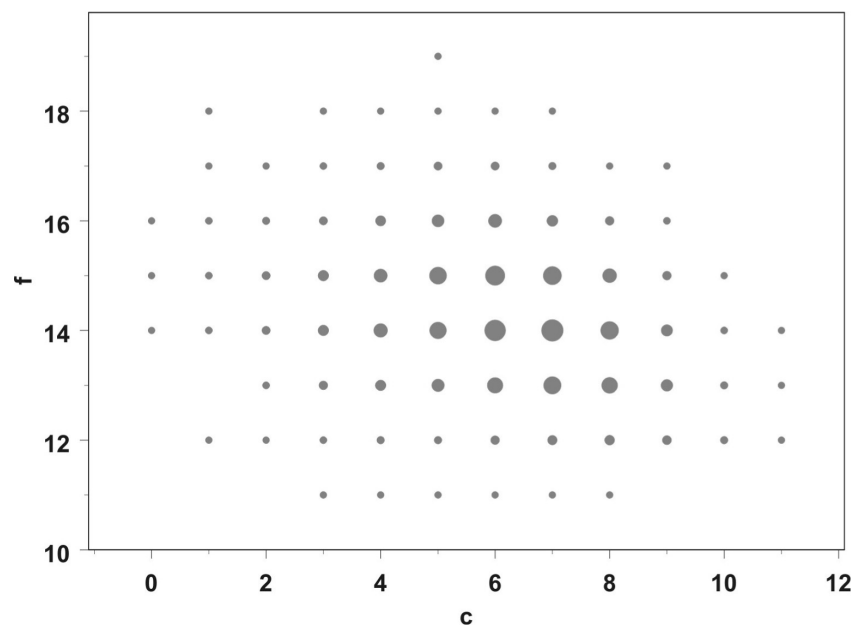


Abbildung 4.9: Verteilung der Anzahl der Seitenflächen der Laguerre-Polyeder f für bidisperse Kugelpackungen mit $v_l = 0,75$: a) $\rho = 2$, b) $\rho = 4$. Kleine Kugeln werden durch die dunkelgrauen Balken repräsentiert, große Kugeln durch die hellgrauen. Durch den gleichbleibenden Volumenanteil ist die Anzahl der großen Kugeln in Packungen mit größerem ρ geringer.

a)



b)

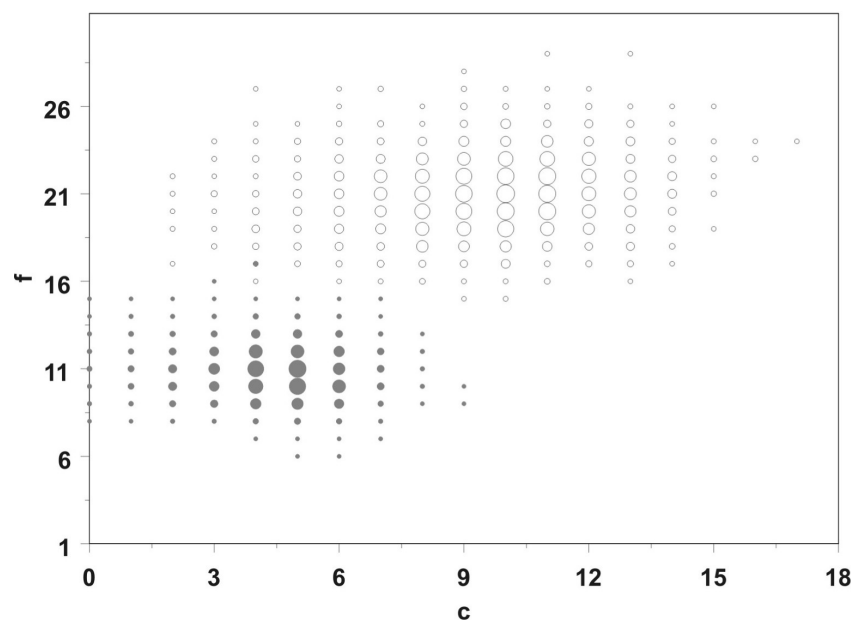
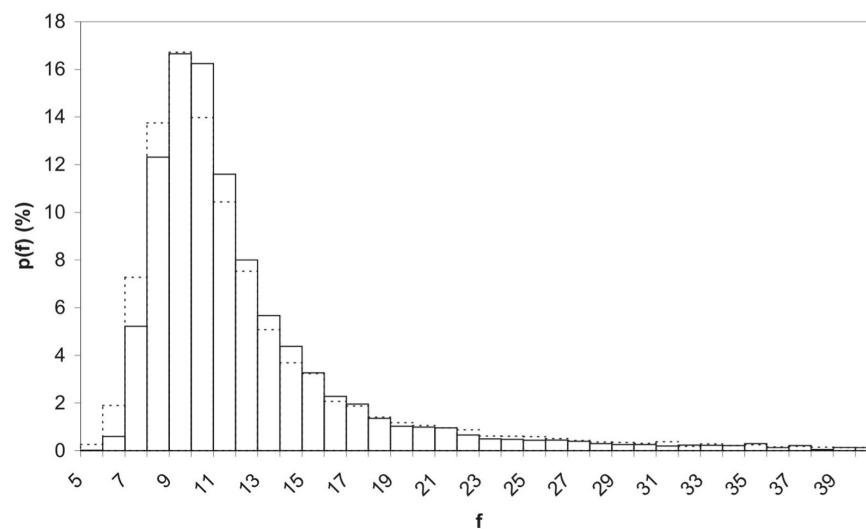


Abbildung 4.10: Beziehung zwischen c und f : a) monodisperse Packung, b) bidisperse Packung mit $\rho = 2$ und $v_l = 0,75$.

a)



b)

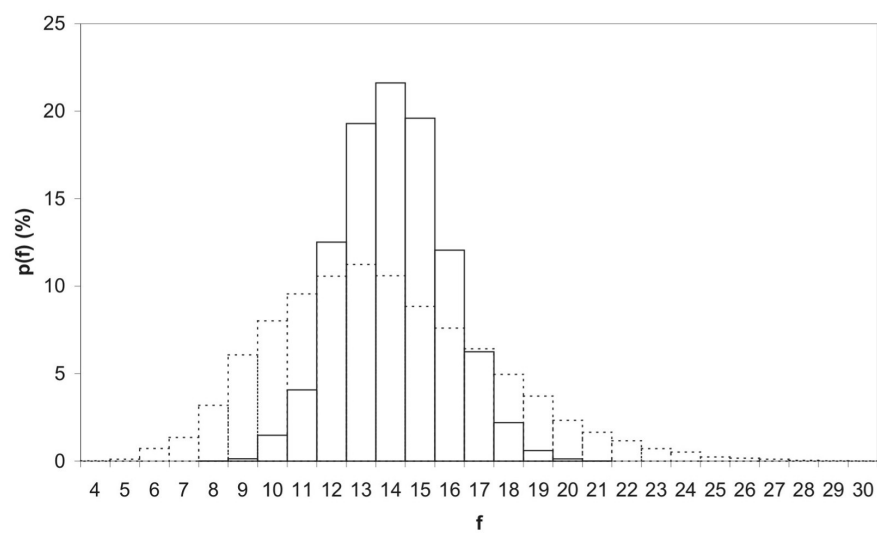


Abbildung 4.11: Verteilung der Anzahl der Seitenflächen der Laguerre-Polyeder f für Kugelpackungen mit stetigen Radienverteilungen: a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ (— $\varrho = 9$, - - - $\varrho = 5$), b) Normalverteilung (— $\eta = 0,1$, - - - $\eta = 0,28$).

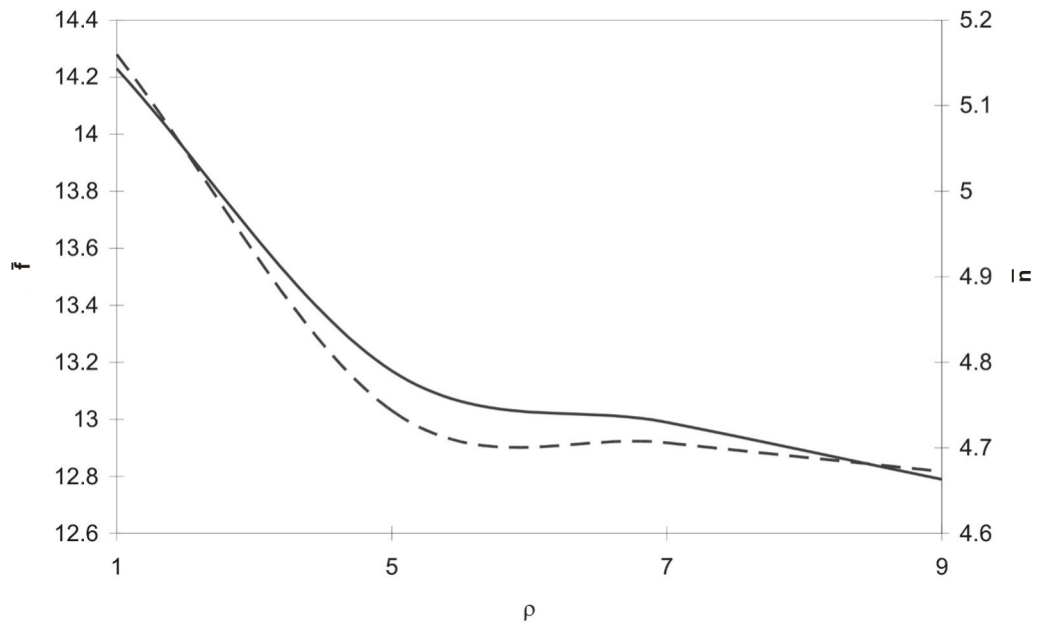


Abbildung 4.12: Entwicklung der mittleren Seitenzahl \bar{f} (—) und der mittleren Kantenzahl \bar{n} (---) für potenzverteilte Radien mit $a = 3, 3$ und zunehmendem Verhältnis $\rho = R_{max}/R_{min}$.

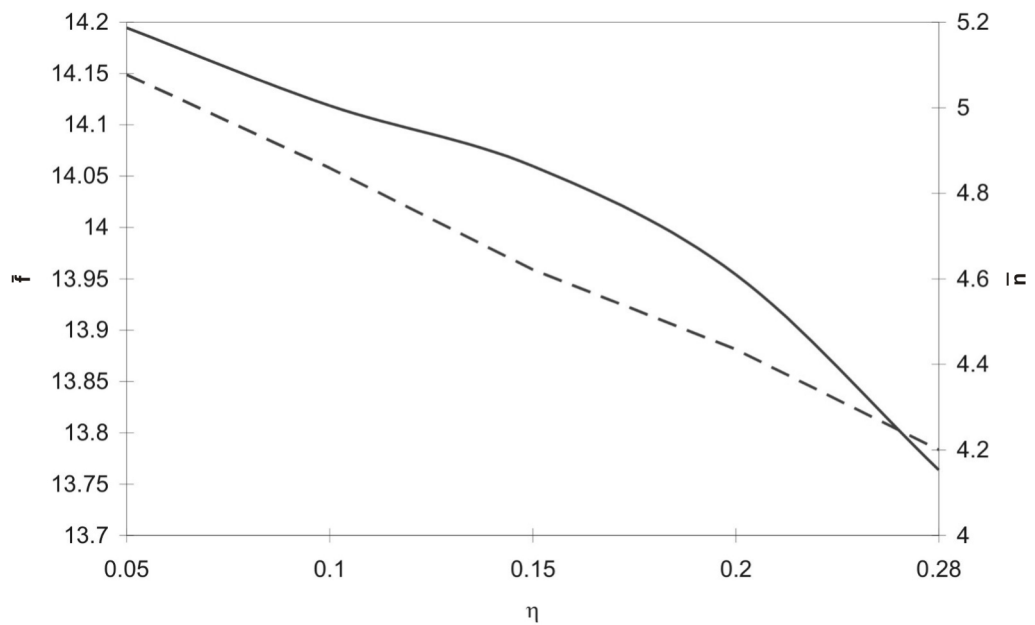
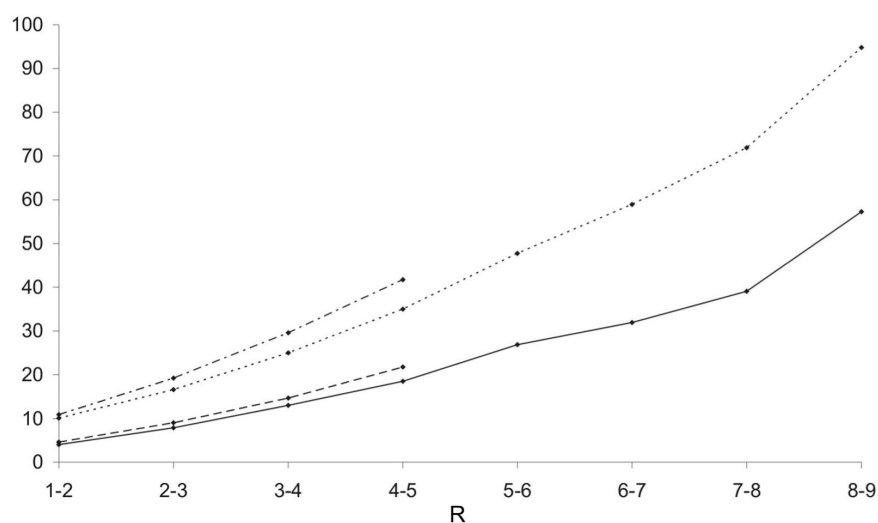


Abbildung 4.13: Entwicklung der mittleren Seitenzahl \bar{f} (—) und der mittleren Kantenzahl \bar{n} (---) für normalverteilte Radien mit zunehmendem Variationskoeffizient η .

a)



b)

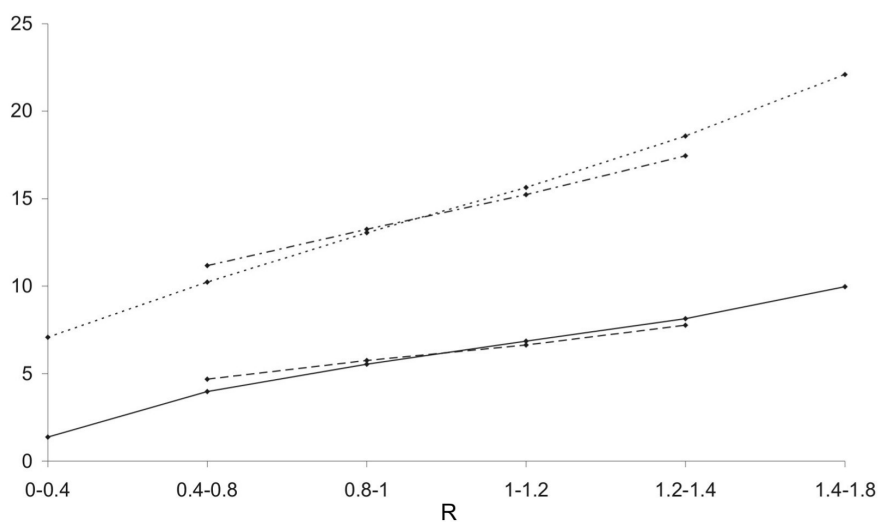
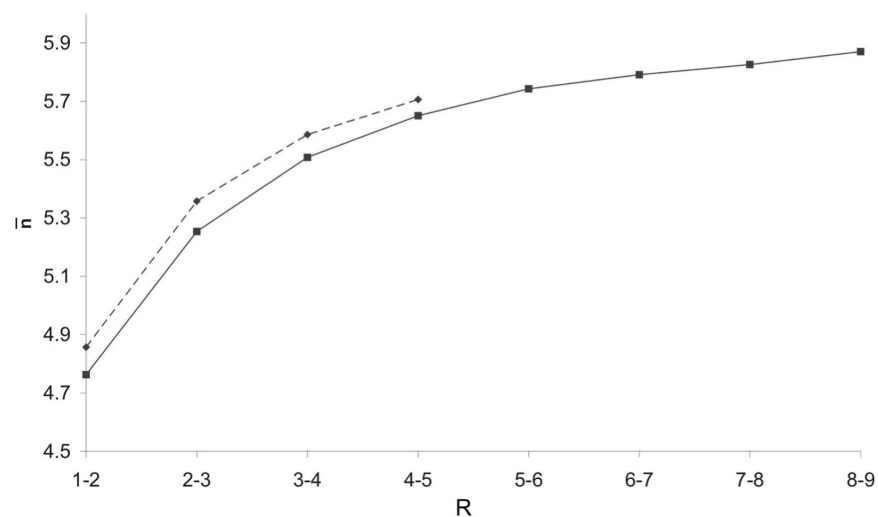


Abbildung 4.14: Abhängigkeit der mittleren Koordinationszahl \bar{c} und der mittleren Anzahl der Seitenflächen je Laguerre-Zelle \bar{f} vom Kugelradius R : a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ ($\varrho = 5$: $---$ \bar{c} , $---$ \bar{f} , $\varrho = 9$: $—$ \bar{c} , $---$ \bar{f}), b) Normalverteilung ($\eta = 0,1$: $---$ \bar{c} , $---$ \bar{f} , $\eta = 0,28$: $—$ \bar{c} , $---$ \bar{f}). In allen Fällen wachsen \bar{c} und \bar{f} nahezu linear mit zunehmendem Radius.

a)



b)

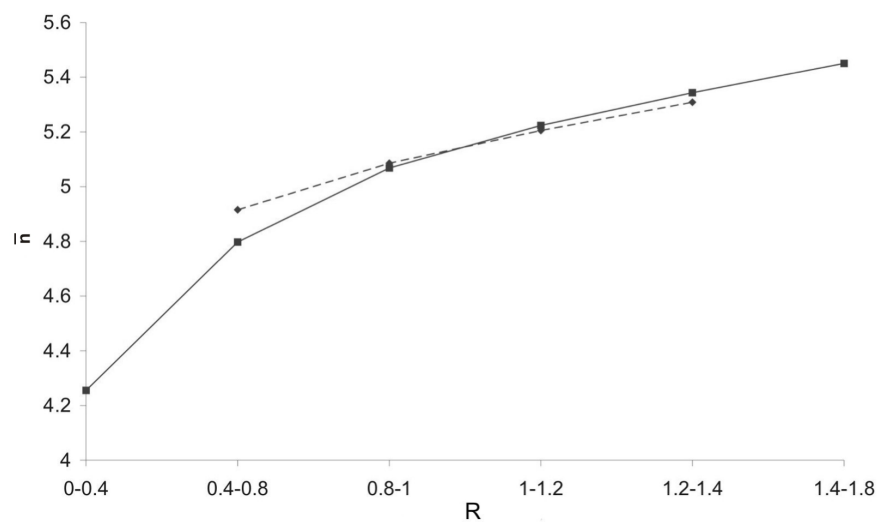
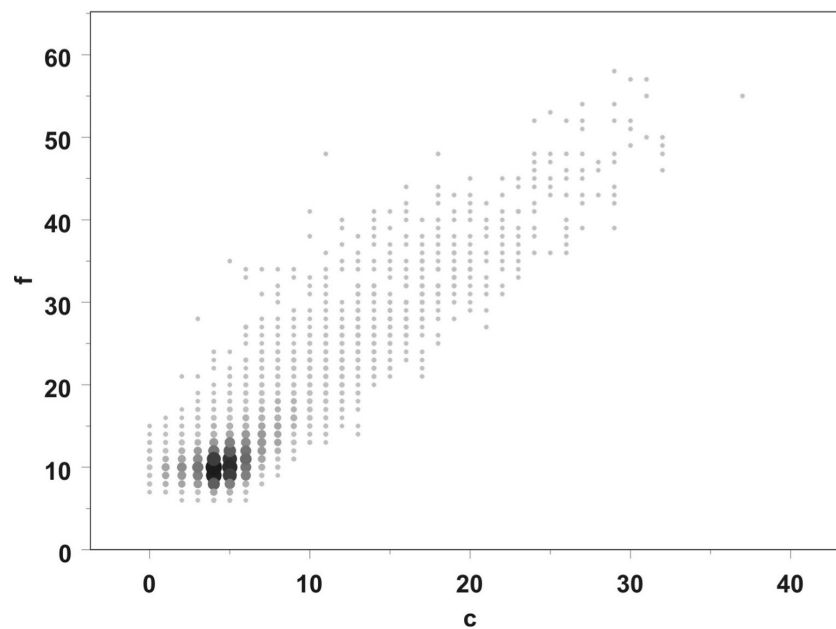


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der mittleren Kantenzahl \bar{n} je Laguerre-Zelle vom Kugelradius R : a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$: $---$ $\varrho = 5$, $—$ $\varrho = 9$, b) Normalverteilung: $---$ $\eta = 0,1$, $—$ $\eta = 0,28$.

a)



b)

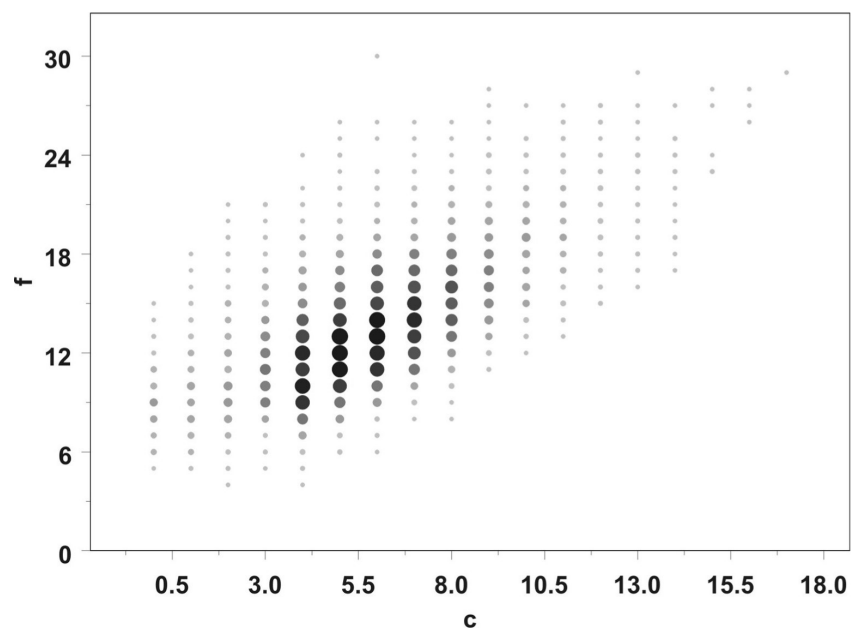


Abbildung 4.16: Beziehung zwischen c und f : a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ und $\varrho = 5$, b) Normalverteilung mit $\eta = 0,1$.

4.7 Lokale kristalline Konfigurationen

Eine sehr interessante Frage ist die nach der Existenz lokaler kristalliner Konfigurationen in bidispersen Kugelpackungen. Dazu sollen hier Packungen betrachtet werden, die deutlich mehr kleine Kugeln als große enthalten. Es wird untersucht, wie Gruppen kleiner Kugeln in den Zwischenräumen der großen Kugeln angeordnet sind. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, werden die Packungen so skaliert, dass jeweils $R_1 = 1$ und $R_2 = \rho$ ist. Gesucht werden kleine „kristalline“ Kugeln, die zwei Bedingungen erfüllen:

1. Sie haben im Sinne der Laguerre-Zerlegung nur kleine Kugeln als Nachbarn.
2. Die Lage dieser Nachbarn relativ zur Referenzkugel entspricht ungefähr der Lage der Nachbarn im kristallinen Fall.

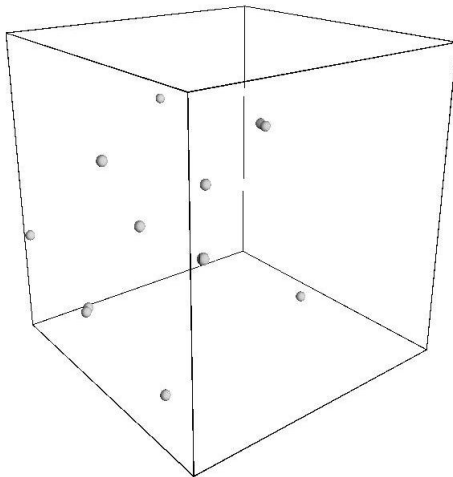
Die zweite Bedingung wird mit Hilfe einiger in Kapitel 2 vorgestellter lokaler Größen überprüft. Dabei soll gelten:

1. Die Anzahl f der Nachbarn im Laguerre-Sinne soll der Anzahl der Nachbarn einer Kugel in einer kristallinen Struktur entsprechen, im Fall von FCC- und HCP-Strukturen ist sie 14. Abbildung 3.11 zeigt, dass für die dichteste der in Kapitel 2 untersuchten monodispersen Packungen, die nahezu kristallin ist, die meisten Voronoi-Zellen zwischen 13 und 15 Seitenflächen haben. Deshalb soll als eine Bedingung für kristalline Kugeln gelten, dass $13 \leq f \leq 15$ ist.
2. Die lokale Bindungsorientierung $Q_{6,lokal}$ soll größer als 0,4 sein. Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, nimmt $Q_{6,lokal}$ in perfekten Kristallen große Werte an, z.B. 0,574524 in FCC- und 0,484784 in HCP-Kristallen. Abbildung 3.6 zeigt, dass für die dichtesten monodispersen Packungen, die überwiegend kristallin sind, im Mittel $Q_{6,lokal} > 0,4$ ist.

Abbildung 4.17 zeigt die räumliche Verteilung kleiner Kugeln, die diese Kriterien erfüllen in einem würfelförmigen Container mit insgesamt 10000 Kugeln für dichte bidisperse Packungen mit $\rho = 4$ bzw. $\rho = 5$. Die Gesamtzahl kleiner Kugeln ist 9537 bzw. 9746, 2% bzw. 4,9% davon haben nur kleine Nachbarn und 0,1% bzw. 0,5% erfüllen die oben genannten Kriterien für Kristallinität. Es ist plausibel, dass

in der Packung mit dem größeren Radienverhältnis ($\rho = 5$) mehr kristalline Kugeln gefunden werden, da es in diesem Fall größere Kugelzwischenräume gibt. Man kann erkennen, dass die kristallinen Kugeln zufällig im Raum verteilt sind. Es gibt nur wenige Cluster solcher Kugeln, meist bilden nur einzelne Kugeln mit ihren Nachbarn eine kristalline Konfiguration, es entstehen aber keine größeren kristallinen Bereiche. Bereits Abbildung 4.17b lässt vermuten, dass sich das mit zunehmendem Radienverhältnis ρ ändert: Je größer ρ wird, um so mehr kleine Kugeln passen in einen Zwischenraum zwischen den großen Kugeln und können dort kristalline Cluster bilden.

a)



b)

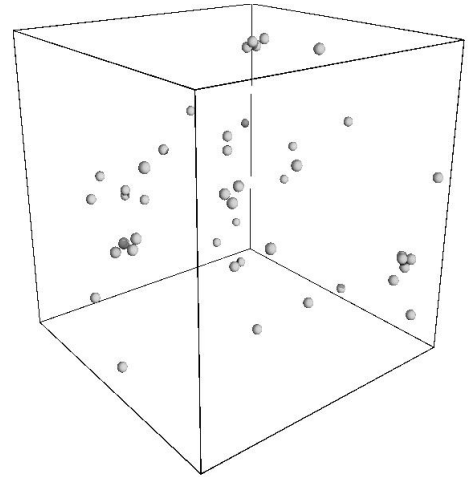


Abbildung 4.17: Räumliche Verteilung kristalliner Kugeln mit $v_l = 0,75$: a) $\rho = 4$, b) $\rho = 5$.

4.8 Zusammenfassung

Dieses Kapitel gibt eine Beschreibung der geometrischen Eigenschaften von ungeordneten Kugelpackungen, die mit verschiedenen statistischen Methoden analysiert werden. Drei verschiedene Strukturen werden betrachtet: bidisperse, potenzverteilte und normalverteilte Radien. Der Vergleich grundlegender geometrischer Charakteristiken wie Kovarianz, Paarkorrelationsfunktion und Koordinationszahl zeigt, dass diese Charakteristiken sehr verschiedene Formen annehmen können, die eng mit der Radienverteilung verbunden sind. Die geometrische Analyse polydisperser Kugelpackungen kann verfeinert werden durch auf der Laguerre-Zerlegung basierenden Charakteristiken, die eine quantitative Beschreibung der verschiedenen lokalen

Anordnungen von Kugeln beispielsweise durch die Anzahl von Seitenflächen der Laguerre-Zellen und der Kanten je Laguerre-Fläche ermöglichen.

Die Zerlegungscharakteristiken können beispielsweise bei der Analyse poröser Materialien eingesetzt werden. Die Entwicklung der Flächen- und Kantenzahl mit Schwankungen der Kugelgröße kann z.B. für die Charakterisierung poröser Strukturen von Kornpackungen, wie bei chemischer Filtration oder porösem Gestein, eingesetzt werden. Die auf räumlichen Zerlegungen basierenden Charakteristiken ermöglichen beispielsweise, lokale Defekte zu entdecken, was sehr wichtig für bruchmechanische Analysen ist.

Die beiden topologischen Charakteristiken c (Anzahl der Kugeln in direktem Kontakt) und f (Anzahl der Laguerre-Nachbarn) sind nur schwach korreliert, es gibt i.a. keinen funktionalen Zusammenhang zwischen ihnen. Sie beschreiben also verschiedene topologische Aspekte von Kugelpackungen.

Auch in bidispersen Packungen können lokal kristalline Bereiche auftreten, gebildet von kleinen Kugeln in den Zwischenräumen zwischen großen. Um solche lokalen kristallinen Strukturen zu identifizieren, sind wiederum lokale Größen für monodisperse Kugelpackungen hilfreich.

Anhang A

Punktprozesse - allgemeine Theorie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ordnungscharakteristiken für monodisperse Kugelpackungen basieren auf der Untersuchung der räumlichen Lage von Punkten, die den Kugeln zugeordnet werden. Das können z.B. die Kugelmittelpunkte sein oder die Eckpunkte des entsprechenden Voronoi-Mosaiks. In jedem Fall bilden diese Punkte eine Realisierung eines dreidimensionalen Punktprozesses und können somit mit Mitteln der Punktprozessstatistik untersucht werden. Die wichtigsten Begriffe und Definitionen zu Punktprozessen sollen deshalb hier kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Darstellung findet man beispielsweise in [48, 90].

A.1 Grundlegende Definitionen

Ein *Punktprozess* im \mathbb{R}^d ist eine Zufallsvariable, die Werte in einem messbaren Raum $[\mathbb{N}, \mathcal{N}]$ annimmt, wobei \mathbb{N} die Familie aller Folgen $\varphi = \{x_n\}$ von Punkten des \mathbb{R}^d ist, die zwei Regularitätsbedingungen erfüllen:

- (i) Die Folge φ ist lokal endlich (jede beschränkte Teilmenge des \mathbb{R}^d enthält nur eine endliche Anzahl von Punkten aus φ).
- (ii) φ ist einfach, d.h., $x_i \neq x_j$, wenn $i \neq j$.

Die σ -Algebra \mathcal{N} ist definiert als die kleinste σ -Algebra auf \mathbb{N} , für die alle Abbildungen $\varphi \mapsto \varphi(B)$ messbar sind (B ist dabei eine beschränkte Borel-Menge und $\varphi(B)$ sind die Punkte von φ , die in B liegen).

Formal ist ein Punktprozess Φ also eine messbare Abbildung von einem Wahrscheinlichkeitsraum $[\Omega, \mathcal{A}, \mathbf{P}]$ in $[\mathbb{N}, \mathcal{N}]$.

Punktprozesse können einerseits als zufällige Mengen diskreter Punkte, andererseits als zufälliges Maß, das die Anzahl der Punkte in einem räumlichen Bereich zählt, betrachtet werden. Entsprechend gibt es zwei verschiedene Notationen:

$x \in \Phi$ bedeutet: Ein Punkt x gehört zu der zufälligen Folge φ .

$\Phi(B) = n$ heisst, dass die Menge B n Punkte von Φ enthält.

Ein Punktprozess erzeugt eine Verteilung auf $[\mathbb{N}, \mathcal{N}]$, die Verteilung P von Φ . Diese Verteilung wird bestimmt durch die Wahrscheinlichkeiten

$$P(Y) = \mathbf{P}(\Phi \in Y) = \mathbf{P}(\{\omega \in \Omega : \Phi(\omega) \in Y\}) \quad (\text{A.1})$$

für $Y \in \mathcal{N}$.

Ein Punktprozess Φ bzw. seine Verteilung P heißt *stationär*, wenn seine charakteristischen Größen translationsinvariant sind, d.h., wenn die Prozesse $\Phi = \{x_n\}$ und $\Phi_x = \{x_n + x\}$ für alle $x \in \mathbb{R}^d$ dieselbe Verteilung haben.

Analog dazu wird der Begriff Isotropie definiert: Φ ist *isotrop*, wenn seine Charakteristiken rotationsinvariant sind, d.h., wenn Φ und $r\Phi$ für jede Rotation r um den Ursprung dieselbe Verteilung haben.

Ist ein Punktprozess stationär und isotrop, heißt er bewegungsinvariant, d.h., Φ hat für alle Euklidischen Transformationen m in \mathbb{R}^d dieselbe Verteilung wie $m\Phi$.

Eine charakteristische Größe analog zum Mittelwert einer reellwertigen Zufallsvariable ist das *Intensitätsmaß* Λ von Φ . Es ist definiert als

$$\Lambda(B) = \mathbf{E}(\Phi(B)) = \int \varphi(B) P(d\varphi) \quad (\text{A.2})$$

für Borel-Mengen B . $\Lambda(B)$ ist damit die mittlere Anzahl von Punkten in B . Wenn Φ stationär ist, vereinfacht sich das Intensitätsmaß zu

$$\Lambda(B) = \lambda \nu_d(B), \quad (\text{A.3})$$

wobei λ eine nichtnegative Konstante ist, die Intensität von Φ genannt wird und als mittlere Anzahl von Punkten von Φ je Volumeneinheit interpretiert werden kann.

Für jede nichtnegative messbare Funktion f gilt das *Campbell-Theorem*

$$\mathbf{E}\left(\sum_{x \in \Phi} f(x)\right) = \int \sum_{x \in \Phi} f(x) P(d\varphi) \quad (\text{A.4})$$

$$= \int \int f(x) \varphi(dx) P(d\varphi) \quad (\text{A.5})$$

$$= \int f(x) \Lambda(dx). \quad (\text{A.6})$$

Im stationären Fall gilt

$$\mathbf{E}\left(\sum_{x \in \Phi} f(x)\right) = \lambda \int f(x) dx. \quad (\text{A.7})$$

A.2 Markierte Punktprozesse

Aus einem Punktprozess wird ein markierter Punktprozess, indem man jedem Punkt eine charakteristische Größe, die Marke, zuordnet. Ein markierter Punktprozess auf \mathbb{R}^d ist somit eine zufällige Folge $\Psi = \{[x_n; m_n]\}$, deren Punkte x_n einen (nicht markierten) Punktprozess im \mathbb{R}^d bilden und m_n sind die den Punkten x_n zugeordneten Marken. Die Marken gehören zu einem gegebenen Markenraum \mathbb{M} mit σ -Algebra \mathcal{M} .

Man kann einen markierten Punktprozess als normalen Punktprozess im $\mathbb{R}^d \times \mathbb{M}$ interpretieren. Für eine Borelmenge B und $L \in \mathcal{M}$ wird die Anzahl der Punkte von Ψ in B mit Marken in L bezeichnet durch $\Psi(B \times L)$. Es gibt allerdings eine Besonderheit: Euklidische Transformationen eines markierten Punktprozesses werden definiert als Transformationen, die die Punkte verschieben, die Marken aber unverändert lassen. Ein markierter Punktprozess heißt stationär, wenn für alle Verschiebungen x der transformierte Prozess dieselbe Verteilung hat wie der Ausgangsprozess, und bewegungsinvariant, wenn dies für alle Euklidischen Transformationen gilt.

Das Intensitätsmaß Λ ist definiert als

$$\Lambda(B \times L) = \mathbf{E}(\Psi(B \times L)). \quad (\text{A.8})$$

Auch hier gilt ein Campbell-Theorem, nämlich

$$\mathbf{E}\left(\sum_{[x;m] \in \Psi} f(x, m)\right) = \int f(x, m) \Lambda(d(x, m)) \quad (\text{A.9})$$

für jede nichtnegative messbare Funktion f auf $\mathbb{R}^d \times \mathbb{M}$.

Im stationären Fall gilt

$$\mathbf{E}\left(\sum_{[x;m] \in \Psi} f(x, m)\right) = \lambda \int \int f(x, m) M(dm) dx, \quad (\text{A.10})$$

wobei M die Markenverteilung von Ψ ist, definiert durch

$$M(L) = \frac{\lambda_L}{\lambda} \quad (\text{A.11})$$

mit λ_L als mittlere Anzahl von Punkten von Ψ je Einheitsvolumen, deren Marken zu L gehören.

A.3 Palsche Größen

Einige Ordnungscharakteristiken für Kugelpackungen können als sogenannte Palsche Größen interpretiert werden. Deshalb soll hier auch kurz auf die Definition dieses Begriffes eingegangen werden.

Palsche Größen hängen mit der sog. Palschen Verteilung zusammen, deren exakte Definition komplizierte mathematische Hilfsmittel erfordert. Für das grobe Verständnis dieser Größen genügt folgende Betrachtungsweise:

Gegeben sei eine Funktion $f(\Phi)$, die einem Punktprozess Φ eine reelle Zahl zuordnet, beispielsweise die Anzahl der Punkte, die vom Ursprung o einen Abstand kleiner als r haben. Mit Hilfe dieser Funktion wird nun jedem Punkt $x \in \Phi$ eine Marke $m_f(x)$ zugeordnet durch

$$m_f(x) = f(\Phi_{-x}), \quad (\text{A.12})$$

wobei $\Phi = \{x_1, x_2, \dots\}$ und $\Phi_{-x} = \{x_1 - x, x_2 - x, \dots\}$ der verschobene Punktprozess ist, so dass x in o liegt. So entsteht ein markierter Punktprozess. Dieser markierte Punktprozess sei stationär und die mittlere Marke $\bar{m}_f = \mathbb{E}_o(f(\Phi))$ endlich. Bei der mittleren Marke handelt es sich dabei um einen Erwartungswert im Sinne der Palschen Verteilung. Wegen des Bezuges auf den Nullpunkt wird üblicherweise das Symbol \mathbb{E}_o verwendet.

Anschaulich gesprochen ist $\mathbb{E}_o(f(\Phi))$ der bedingte Erwartungswert von $f(\Phi)$ unter der Bedingung, dass ein Punkt des Punktprozesses im Ursprung liegt. Allerdings kann diese Definition mathematisch nicht als korrekt gelten, da für einen stationären

Punktprozess die Wahrscheinlichkeit der Bedingung gleich Null ist. Deshalb wird $\mathbb{E}_o f(\Phi)$ im allgemeinen als Erwartungswert von $f(\Phi)$ für den „typischen“ Punkt des Punktprozesses bezeichnet.

Mathematische Definition der Palmschen Verteilung

Sei Φ ein stationärer Punktprozess mit endlicher Intensität $\lambda > 0$. Die Palmsche Verteilung von P in o ist definiert auf $[N, \mathcal{N}]$ durch

$$P_o(Y) = \int \sum_{x \in \varphi \cap B} \mathbf{1}_Y(\varphi - x) P(d\varphi) / (\lambda \nu_d(B)), \quad Y \in \mathcal{N}. \quad (\text{A.13})$$

Dabei ist B eine beliebige Borel-Menge mit positivem Volumen.

Die Definition kann so verstanden werden, dass jedem Punkt x aus Φ die Marke 1 oder 0 zugeordnet wird, je nachdem, ob Φ_{-x} zu Y gehört oder nicht. Das Ergebnis ist ein stationärer Punktprozess mit Markenverteilung M . $P_o(Y)$ ist gegeben durch

$$P_o(Y) = M(\{1\}) = \frac{\lambda_{\{1\}}}{\lambda}, \quad (\text{A.14})$$

wobei $\lambda_{\{1\}}$ die Intensität der Punkte von Φ mit Marke 1 ist. Die mittlere Anzahl der Punkte in B mit Marke 1 ist also $\lambda_{\{1\}} \nu_d(B)$. Damit ist $P_o(Y)$ unabhängig von der Wahl der Menge B .

Für den Erwartungswert $\mathbb{E}_o f(\Phi)$ gilt

$$\mathbb{E}_o f(\Phi) = \int f(\varphi) P_o(d\varphi). \quad (\text{A.15})$$

Reduzierte Palmsche Verteilung

Die reduzierte Palmsche Verteilung beschreibt die Verteilung von $\Phi \setminus \{o\}$ unter der Bedingung, dass ein Punkt aus Φ in o liegt:

$$P_o^!(Y) = \int \sum_{x \in \varphi \cap B} \mathbf{1}_Y((\varphi - x) \setminus \{o\}) P(d\varphi) / (\lambda \nu_d(B)), \quad Y \in \mathcal{N}. \quad (\text{A.16})$$

Palmsche Verteilung für markierte Punktprozesse

Sei Ψ ein stationärer markierter Punktprozess, $L \in \mathcal{M}$. Die Palmsche Verteilung von Ψ bezüglich der Markenmenge L ist definiert als

$$P_L(Y) = \int_L P_o^m(Y) M(dm) / M(L). \quad (\text{A.17})$$

Dabei ist $P_o^m(Y)$ die Wahrscheinlichkeit von Y unter der Bedingung, dass Ψ in o einen Punkt mit Marke m besitzt. P_L kann interpretiert werden als bedingte Verteilung von Ψ unter der Bedingung, dass Ψ in o einen Punkt mit Marke in L besitzt.

Für die Markenverteilung selbst gilt:

$$M(L) = P_o(m(o) \in L). \quad (\text{A.18})$$

Anhang B

Voronoi- und Delaunay-Zerlegung

Wichtige Hilfsmittel bei der Untersuchung von Nachbarschaftsbeziehungen der Kugeln in einer Packung sind die Voronoi- und die Delaunay-Zerlegung. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Definitionen gegeben werden. Eine ausführliche Beschreibung findet man beispielsweise in [74].

Eine *d-dimensionale Voronoi-Zerlegung* bezüglich eines lokal endlichen Systems φ aus Punkten im \mathbb{R}^d , z.B. den Mittelpunkten der Kugeln einer Packung, kann wie folgt definiert werden: Für fast alle Punkte $x \in \mathbb{R}^d$ gibt es einen eindeutig bestimmten nächsten Punkt $n(x)$, der zu φ gehört. Die *Voronoi-Zelle* $T(y)$ eines Punktes y aus φ ist definiert durch

$$T(y) = \{x \in \mathbb{R}^d : n(x) = y\}. \quad (\text{B.1})$$

Alle $T(y)$ sind offene konvexe Polyeder, wobei einige unbeschränkt sein können. Sind alle $T(y)$ beschränkt, bilden sie eine Zerlegung des \mathbb{R}^d , die *Voronoi-Zerlegung* $\mathcal{V}(\varphi)$ bezüglich φ .

Im dreidimensionalen Fall, der für die Strukturanalyse von Kugelpackungen interessant ist, besteht die Oberfläche eines Voronoi-Polyeders aus Ebenenstücken, den sog. *Voronoi-Flächen*. Die Grenzen dieser Voronoi-Flächen sind bilden Liniensegmente, die sog. *Voronoi-Kanten*. Jede Voronoi-Kante wird von zwei Punkten begrenzt, den *Voronoi-Knoten*.

Für die meisten dreidimensionalen Punktmuster entstehen Voronoi-Zerlegungen, bei denen jeder Voronoi-Knoten zu genau vier Zellen gehört. In diesem Fall kann eine weitere Zerlegung definiert werden, die *Delaunay-Zerlegung* $\mathcal{D}(\varphi)$. Sie wird konstruiert, indem jeweils zwei Punkte miteinander verbunden werden, deren Voronoi-Zellen

eine gemeinsame Fläche besitzen. Diese Verbindungen bilden im dreidimensionalen Fall Kanten von Tetraedern. Auch diese Tetraeder sind disjunkt und bilden wiederum eine Zerlegung des \mathbb{R}^3 .

Im Falle von Kugelpackungen können Kugeln, deren Mittelpunkte zum gleichen Delaunay-Tetraeder gehören, als benachbart angesehen werden. Dies wird beispielsweise bei der Bestimmung der Bindungswinkel zwischen benachbarten Kugeln genutzt. Außerdem wird in Abschnitt 2.7.2 gezeigt, dass die Form dieser Tetraeder Auskunft darüber gibt, wie regelmäßig Kugeln in einer Packung (bzw. Punkte eines Punktmusters) angeordnet sind.

Anhang C

Kugelfunktionen und darauf basierende Maße für die Bindungsorientierung

Von Steinhardt u.a. [87] wurden die Maße Q_l eingeführt, die den Grad der Ordnung einer Kugelpackung bezüglich ihrer Bindungsorientierungen angeben. Sie basieren auf den Kugelfunktionen l -ter Ordnung Y_{lm} .

Für eine Stichprobe einer Kugelpackung in einem Fenster W wird Q_l wie folgt geschätzt: Es seien \mathbf{r}_k die Bindungsvektoren zwischen benachbarten Kugeln und $\hat{\mathbf{r}}_k$ die zugehörigen Einheitsvektoren. Die Orientierungen dieser Vektoren bezüglich eines beliebigen Bezugssystems sind eindeutig durch die Polar- und Azimutwinkel θ_k und φ_k bestimmt. Jedem Bindungsvektor werden die Werte der Kugelfunktionen Y_{lm} zugeordnet:

$$Q_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}) = Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}). \quad (\text{C.1})$$

Die Kugelfunktionen l -ter Ordnung Y_{lm} sind folgendermaßen definiert: Die komplexen Kugelfunktionen $Y_l^m(\theta, \varphi)$ (siehe z.B. [17]) sind der Winkelanteil der Lösung der Laplaceschen Differentialgleichung in Kugelkoordinaten, nämlich

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{13}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (\text{C.2})$$

wobei P_l^m die zugeordnete Legendre-Funktion ist mit

$$P_l^m(x) = \begin{cases} \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, & m \geq 0 \\ (-1)^{-m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(x), & m < 0. \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

Aus den komplexen Funktionen Y_l^m werden die reellen Funktionen Y_{lm} gebildet durch

$$Y_{lm} = \begin{cases} Y_l^0, & m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_l^m + (-1)^m Y_l^{-m}), & m > 0 \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_l^{|m|} - (-1)^{|m|} Y_l^{-|m|}), & m < 0. \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

Die Orientierung einer Bindung wird durch die Größe Q_{lm} aus (C.1) charakterisiert.

Aus den Q_{lm} aller Bindungen einer Stichprobe werden dann die Mittelwerte

$$\overline{Q_{lm}} = \frac{1}{N_b} \sum_{k=1}^{N_b} Q_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_k) \quad (\text{C.5})$$

gebildet, wobei N_b die Anzahl der Bindungen in der Stichprobe ist und $\hat{\mathbf{r}}_k$ der Vektor der k -ten Bindung. Dabei ist zu beachten, dass die Größen $\overline{Q_{lm}}$ von einem beliebig gewählten Bezugssystem abhängig sind, d.h., je nach Wahl des Bezugssystems erhält man unterschiedliche Werte. Ein rotationsinvariantes Maß kann durch

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\overline{Q_{lm}}|^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{C.6})$$

gebildet werden [91, 94, 87]. Diese Umformung basiert auf dem folgendem Additionstheorem für Kugelfunktionen (siehe z.B. [71]):

Zwei Vektoren r und r' mit den Kugelkoordinaten (r, θ, φ) und (r', θ', φ') schließen einen Winkel γ ein. Dann gilt die Beziehung

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (\text{C.7})$$

wobei P_l das Legendre-Polynom l -ter Ordnung ist, welches definiert ist als

$$P_l(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint (1 - 2tz + t^2)^{-\frac{1}{2}} t^{-n-1} dt.$$

Das Legendre-Polynom $P_l(\cos \gamma)$ ist nur abhängig vom eingeschlossenen Winkel γ zwischen den Vektoren r und r' und nicht mehr von der Wahl des Bezugssystems.

Für Q_l gilt damit:

$$\begin{aligned}
Q_l &= \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q_{lm}}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\left| \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q_{lm}}|^2 \right| \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\left| \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{1}{N_b} \sum_{k=1}^{N_b} Q_{lm}^k \right|^2 \right| \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\left| \frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{N_b^2} \sum_{m=-l}^l \left(\sum_{k=1}^{N_b} Q_{lm}^k \sum_{k=1}^{N_b} Q_{lm}^{k*} \right) \right| \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\left| \frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{N_b^2} \sum_{m=-l}^l \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{k=1}^{N_b} Q_{lm}^k Q_{lm}^{k*} \right| \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\left| \frac{1}{N_b^2} \sum_{k=1}^{N_b} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Q_{lm}^k Q_{lm}^{k*} \right| \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\left| \frac{1}{N_b^2} \sum_{k,k'=1}^{N_b} P_l(\cos(\gamma_{kk'})) \right| \right)^{\frac{1}{2}},
\end{aligned}$$

wobei $Q_{lm}^k = Y_{lm}(\theta_k, \varphi_k)$ ist mit θ_k und φ_k als Koordinaten der k -ten Bindung und $\gamma_{kk'}$ der Winkel zwischen Bindung k und Bindung k' . Damit ist Q_l^2 gleich dem Betrag des Mittelwertes der Werte von $P_l(\cos(\gamma))$, wobei für γ die Winkel zwischen allen Paaren von Bindungsvektoren der Stichprobe betrachtet werden, auch die Winkel zwischen den Vektoren, die nicht im selben Punkt beginnen. Man betrachtet damit alle in der Packung auftretenden Bindungswinkel, die völlig unabhängig von der Wahl eines Bezugssystems sind. Q_l ist somit ein Maß, das genau wie $\mathbb{E}(P_l)$ die Verteilung dieser Bindungswinkel charakterisiert.

Symbolverzeichnis

| | |
|------------------|--|
| B | beschränkte Borel-Menge |
| b_d | Volumen der Einheitskugel im \mathbb{R}^d |
| c | Koordinationszahl |
| \bar{c} | mittlere Koordinationszahl |
| \bar{c}_w | gewichtete mittlere Koordinationszahl |
| $C(\cdot)$ | Kovarianz |
| $d(T)$ | Procrustes-Distanz eines Delaunay-Simplexes zum perfekten Tetraeder |
| $d(Q)$ | Procrustes-Distanz eines Delaunay-Simplexes zum Viertel-Oktaeder |
| $d_F(X_1, X_2)$ | volle Procrustes-Distanz zwischen X_1 und X_2 |
| \mathbf{E} | Erwartungswert |
| $\mathbb{E}_o^!$ | Erwartungswert bezüglich der Palmschen Verteilung |
| $\mathbb{E}_o^!$ | Erwartungswert bezüglich der reduzierten Palmschen Verteilung |
| f | Anzahl der Seitenflächen einer Voronoi-Zelle |
| \bar{f} | mittlere Anzahl der Seitenflächen einer Voronoi-Zelle |
| \bar{f}_i | mittlere Anzahl der Seitenflächen einer Voronoi-Zelle um eine Kugel mit Radius R_i |
| $g(\cdot)$ | Paarkorrelationsfunktion |
| H_i | Helmert-Untermatrix |
| $K(\cdot)$ | Ripleysche K -Funktion |
| \mathbb{M} | Markenraum |
| m_i | Anteil der Kugeln mit Radius R_i |

| | |
|--------------------------------------|--|
| \bar{n} | mittlere Kantenzahl je Voronoi-Fläche |
| \mathbb{N} | Menge aller einfachen und lokal endlichen Punktfolgen |
| $N(W)$ | Anzahl der Kugeln im Beobachtungsfenster W |
| $N_b(W)$ | Anzahl der Bindungen im Beobachtungsfenster W |
| n_b^i | Anzahl der nächsten Nachbarn der i -ten Kugel |
| Q_6 | Bindungsorientierung |
| \mathbf{P} | Wahrscheinlichkeit |
| P_o | Palmsche Verteilung |
| P_o' | reduzierte Palmsche Verteilung |
| P_L | Palmsche Verteilung bezüglich der Markenmenge L |
| $P_6(\cdot)$ | Legendre-Polynom 6. Ordnung |
| P_6^W | Mittelwert der $P_6(\cos \gamma)$ für alle Bindungswinkel im Beobachtungsfenster W |
| R | Kugelradius |
| R_{min} | minimaler Radius in polydispersen Packungen |
| R_{max} | maximaler Radius in polydispersen Packungen |
| R_s | Radius der kleinen Kugeln in bidispersen Packungen |
| R_l | Radius der großen Kugeln in bidispersen Packungen |
| T | Translations Ordnungsmaß |
| $T(r)$ | mittlere Anzahl von Punkttripeln mit maximalem Abstand r |
| $\mathbf{T}, \mathbf{Q}, \mathbf{K}$ | Tetraedermaße basierend auf den Kantenlängen |
| v_l | Volumenanteil der großen Kugeln in bidispersen Packungen |
| W | Beobachtungsfenster |
| x_E | Expansionspunkt des Simplexalgorithmus' |
| x_R | Reflexionspunkt des Simplexalgorithmus' |
| x_R | Kontraktionspunkt des Simplexalgorithmus' |
| X | Konfigurationsmatrix eines Objektes |
| X_H | Matrix der Helmert-transformierten Landmarken |
| X_T | Konfiguration von Landmarken aus den Eckpunkten eines perfekten Tetraeders |
| X_Q | Konfiguration von Landmarken aus den Eckpunkten eines Viertel-Oktaeders |

| | |
|---------------------|---|
| Y_{lm} | Kugelfunktionen l -ter Ordnung |
| Z | Vor-Form der Konfiguration X |
| γ_{jk} | Bindungswinkel zwischen j -ter und k -ter Kugel |
| ε | Toleranzparameter |
| η | Variationskoeffizient bei Normalverteilung |
| λ | Intensität eines Punktprozesses |
| ν_d | d -dimensionales Lebesgue-Maß |
| θ_j | Polarwinkel der j -ten Bindung |
| φ | Folge von Punkten des \mathbb{R}^d |
| φ_j | Azimutwinkel der j -ten Bindung |
| ρ | Verhältnis zwischen großem und kleinem Radius in bidispersen Packungen |
| ϱ | Verhältnis zwischen größtem und kleinstem Radius in Packungen mit potenzverteilten Radien |
| τ | Schwellenwert für Threshold Accepting |
| ϕ | Packungsdichte |
| Γ | Rotationsmatrix |
| Λ | Intensitätsmaß |
| Φ, Ψ | Punktprozesse |
| $\mathbf{1}(\cdot)$ | Indikatorfunktion |
| $\mathbf{1}_k$ | k -dimensionaler Vektor von Einsen |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Bestimmung der Optimierungsrichtung im zweidimensionalen Fall . . . | 9 |
| 2.2 | Reflexion, Expansion bzw. Kontraktion im zweidimensionalen Fall . . . | 9 |
| 2.3 | Verkleinerung des Simplex in der Umgebung eines lokalen Maximums | 9 |
| 2.4 | Dichte von simulierten bidispersen Kugelpackungen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der großen Kugeln: — $R_s/R_l = 0,2$, --- $R_s/R_l = 0,25$, - - - - $R_s/R_l = 0,3$, - - - - - $R_s/R_l = 0,5$. Die Punkte markieren die mit dem Simplexalgorithmus gefundenen Maxima, wobei als Startwert $v_l = 0,2$ gewählt wurde. Die Lösungen des Simplexalgorithmus' stimmen wie erwartet mit den wirklichen Maxima überein. Die Bestimmung der Maxima mit dem Simplexalgorithmus benötigt dabei erheblich weniger Rechenaufwand als die Bestimmung der gesamten Kurven. | 17 |
| 2.5 | Dichte von simulierten Kugelpackungen in Abhängigkeit vom Radienverhältnis für verschiedene Volumenanteile v_l großer Kugeln: — $v_l = 0,75$, --- $v_l = 0,5$ und - - - $v_l = 0,1$. Die Punkte repräsentieren die mit dem Simplexalgorithmus als optimal ermittelten Werte. . . . | 18 |
| 2.6 | Verhalten der Packungsdichte bei Variation des Radienverhältnisses und des Volumenanteils der großen Kugeln. Das Maximum liegt offenbar im Bereich von v_l zwischen 0,7 und 0,8 bei einem Radienverhältnis zwischen 0,1 und 0,15. Der Punkt repräsentiert das mit dem hier vorgestellten, auf dem Force-Biased-Algorithmus basierenden, Optimierungsalgorithmus gefundene Maximum bei $R_s/R_l = 0,14$ und $v_l = 0,75$. | 20 |
| 2.7 | Packung von 10000 Kugeln mit $v_l = 0,75$ und $R_s/R_l = 0,14$ | 20 |

2.8 Radienverteilungen, mit denen der Nelder-Mead-Simplexalgorithmus gestartet wurde. Die höchsten Packungsdichten werden auch hier schon mit konvexen Radienverteilungen (SW 1 und 2) erreicht, die niedrigste dagegen mit einer konkaven Verteilung (3). 23

2.9 Mit dem Nelder-Mead-Simplexalgorithmus für die verschiedenen Startwerte bestimmte Radienverteilungen mit höchsten Packungsdichten . 23

2.10 TEM-Bild einer Probe von nanoporösem Silizium (aus [39]) 26

2.11 Histogramm der Porendurchmesser für die untersuchte Probe von nanoporösem Silizium (aus [39]). Wenn man davon ausgeht, dass die Anzahl der kleinen Poren aufgrund der begrenzten Auflösung des Mikroskops unterschätzt wurde, kann man möglicherweise annehmen, dass die Porendurchmesser potenzverteilt sind. 27

2.12 Simulierte Porenstruktur mit potenzverteilten Porenradien mit $a = -3,2$ und $R_{\max}/R_{\min} = 10$ 28

3.1 a) FCC-, b) HCP-Gitter 32

3.2 Stapelfolgen für dichteste Kugelpackungen (Quelle: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/backbone/r3_3_2.html). 33

3.3 Serie von monodispersen Packungen harter Kugeln: a) 0,64, b) 0,65, c) 0,654, d) 0,66, e) 0,67, f) 0,71. Jede Packung besteht aus 10000 Kugeln. Die Ordnung in den Packungen wächst offensichtlich mit zunehmender Dichte. 35

3.4 Legendre-Polynom 6. Ordnung $P_6(\cos \gamma)$ 39

3.5 Entwicklung der Verteilung der lokalen Bindungsorientierung der i -ten Kugel $Q_{6,lokal}(i)$ mit zunehmender Dichte: unten - 0,62 (—), 0,63 (- - -), 0,64 (- - -), Mitte - 0,654 (—), 0,66 (- - -), 0,67 (- - -), oben - 0,68 (- - -), 0,7 (- - -), 0,72 (—). 44

3.6 Entwicklung von $Q_{6,lokal}(W)$ (- - -) und $Q_6(W)$ (—) mit zunehmender Dichte. $Q_{6,lokal}$ wächst nahezu linear, während bei dem globalen Q_6 ein Knick bei einer Dichte von $\approx 0,65$ zu beobachten ist. 45

3.7 Entwicklung der Translationsordnung T mit zunehmender Packungsdichte. 47

3.8 Paarkorrelationsfunktionen für Packungen gleich großer Kugeln mit zunehmender Dichte: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (---), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (---), oben - 0.68 (---), 0.7 (- - -), 0.72 (—). 49

3.9 $T(r)$ für Packungen mit Dichten zwischen 0.62 und 0.72: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (---), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (---), oben - 0.68 (---), 0.7 (- - -), 0.72 (—). 51

3.10 Entwicklung von $T(1.1)$ (- - -) und $T(1.5)$ (—) mit zunehmender Dichte. 52

3.11 Verteilung der Anzahl der Seitenflächen pro Voronoi-Zelle für Packungen mit den Dichten 0.62 (unten), 0.654 und 0.72 (oben) 54

3.12 Entwicklung der mittleren Anzahl von Seitenflächen der Voronoi-Zellen \bar{f} (—) und der mittleren Kontaktzahl \bar{c} (- - -) bei der Verdichtung von Kugelpackungen. 55

3.13 a) Perfekter Tetraeder, b) Oktaeder and Viertel-Oktaeder (fett) 57

3.14 Verteilungen von \mathbf{T} und \mathbf{Q} für Packungen mit Dichten zwischen 0.62 und 0.72: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (---), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (---), oben - 0.68 (---), 0.7 (- - -), 0.72 (—) 59

3.15 Entwicklung des Mittelwertes von \mathbf{T} (—) und \mathbf{Q} (- - -) mit zunehmender Dichte 60

3.16 Entwicklung der Mediane von \mathbf{T} (—) und \mathbf{Q} (- - -) mit zunehmender Dichte 61

3.17 Verteilungen von a) $d(T)$ und b) $d(Q)$ für Packungen mit Dichten zwischen 0.62 und 0.72: unten - 0.62 (—), 0.63 (- - -), 0.64 (---), Mitte - 0.654 (—), 0.66 (- - -), 0.67 (---), oben - 0.68 (---), 0.7 (- - -), 0.72 (—) 68

3.18 Zusammenhang zwischen \mathbf{T} und $d(T)$ 70

3.19 Zusammenhang zwischen \mathbf{Q} und $d(Q)$ 70

3.20 Entwicklung von a) Mittelwert und b) Median von $d(T)$ (—) und $d(Q)$ (---) mit zunehmender Packungsdichte ϕ 71

4.1 Kovarianz $C(r)$ für Kugelpackungen mit verschiedenen Radienverteilungen. Die Marken an der rechten Seite repräsentieren die zugehörigen Grenzwerte ϕ^2 79

4.2 Paarkorrelationsfunktionen für a) bidisperse Packungen ($v_l = 0,75$), wobei in allen Fällen $R_2 = 0,5$ (--- $\rho = 2$, — $\rho = 4$, - - - $\rho = 5$), b) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ (— $\varrho = 5$, - - - $\varrho = 9$), c) Normalverteilung (— $\eta = 0,28$, - - - $\eta = 0,1$). 80

4.3 Partielle Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$ für eine bidisperse Kugelpackung mit $\rho = 2$ und $v_l = 0,75$: Kugelpaare mit (R_1, R_1) (—), (R_1, R_2) (- - -) und (R_2, R_2) (- - -). Die graue Linie stellt die Gesamtpaarkorrelationsfunktion dar. 81

4.4 Verteilung der Koordinationszahlen für bidisperse Kugelpackungen mit $v_l = 0,75$: a) $\rho = 2$, b) $\rho = 4$. Kleine Kugeln werden durch die dunkelgrauen Balken repräsentiert, große Kugeln durch die hellgrauen. Durch den gleichbleibenden Volumenanteil ist die Anzahl der großen Kugeln in Packungen mit größerem ρ geringer. 83

4.5 Entwicklung der Packungsdichte ϕ (—) und der mittleren Koordinationszahl \bar{c} (---) für verschiedene Radienverteilungen: a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$, b) Normalverteilung. In allen Fällen nimmt die mittlere Koordinationszahl mit zunehmender Variabilität der Radien ab. 85

4.6 Verteilung der Koordinationszahlen in Abhängigkeit von den Kugelradien bei normalverteilten Radien: a) $\eta = 0,1$, b) $\eta = 0,28$ 87

4.7 Verteilung der Koordinationszahlen in Abhängigkeit von den Kugelradien bei potenzverteilten Radien mit $a = 3,3$: a) $\varrho = 5$, b) $\varrho = 9$ 88

4.8 Laguerre-Zerlegung einer bidispersen Packung von 1000 Kugeln. 91

4.9 Verteilung der Anzahl der Seitenflächen der Laguerre-Polyeder f für bidisperse Kugelpackungen mit $v_l = 0,75$: a) $\rho = 2$, b) $\rho = 4$. Kleine Kugeln werden durch die dunkelgrauen Balken repräsentiert, große Kugeln durch die hellgrauen. Durch den gleichbleibenden Volumenanteil ist die Anzahl der großen Kugeln in Packungen mit größerem ρ geringer. 97

4.10 Beziehung zwischen c und f : a) monodisperse Packung, b) bidisperse Packung mit $\rho = 2$ und $v_l = 0,75$ 98

4.11 Verteilung der Anzahl der Seitenflächen der Laguerre-Polyeder f für Kugelpackungen mit stetigen Radienverteilungen: a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ (— $\varrho = 9$, - - - $\varrho = 5$), b) Normalverteilung (— $\eta = 0,1$, - - - $\eta = 0,28$). 99

4.12 Entwicklung der mittleren Seitenzahl \bar{f} (—) und der mittleren Kantenzahl \bar{n} (- - -) für potenzverteilte Radien mit $a = 3,3$ und zunehmendem Verhältnis $\varrho = R_{max}/R_{min}$ 100

4.13 Entwicklung der mittleren Seitenzahl \bar{f} (—) und der mittleren Kantenzahl \bar{n} (- - -) für normalverteilte Radien mit zunehmendem Variationskoeffizient η 100

4.14 Abhängigkeit der mittleren Koordinationszahl \bar{c} und der mittleren Anzahl der Seitenflächen je Laguerre-Zelle \bar{f} vom Kugelradius R : a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ ($\varrho = 5$: - - - \bar{c} , - - - \bar{f} , $\varrho = 9$: — \bar{c} , - - - \bar{f}), b) Normalverteilung ($\eta = 0,1$: - - - \bar{c} , - - - \bar{f} , $\eta = 0,28$: — \bar{c} , - - - \bar{f}). In allen Fällen wachsen \bar{c} und \bar{f} nahezu linear mit zunehmendem Radius. 101

4.15 Abhängigkeit der mittleren Kantenzahl \bar{n} je Laguerre-Zelle vom Kugelradius R : a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$: - - - $\varrho = 5$, — $\varrho = 9$, b) Normalverteilung: - - - $\eta = 0,1$, — $\eta = 0,28$ 102

4.16 Beziehung zwischen c und f : a) Potenzverteilung mit $a = 3,3$ und $\varrho = 5$, b) Normalverteilung mit $\eta = 0,1$ 103

4.17 Räumliche Verteilung kristalliner Kugeln mit $v_l = 0,75$: a) $\rho = 4$, b) $\rho = 5$ 105

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Ergebnisse der Optimierung der Packungsdichte bezüglich der Volumenanteile großer Kugeln bei einem Startwert von $v_l = 0,2$ | 17 |
| 2.2 | Ausgewählte Metallatomradien (aus [83]). | 22 |
| 2.3 | Startwerte und Ergebnisse der Optimierung eines fünfkomponentigen Systems mit den fest vorgegebenen Radien $R_A = 0,125$, $R_B = 0,145$, $R_C = 0,16$, $R_D = 0,18$ und $R_E = 0,2$ (i_A - i_E hier jeweils in %). | 22 |
| 3.1 | $Q_{6,lokal}$ für FCC-, HCP- und Ikosaeder-Strukturen | 41 |
| 4.1 | Mittlere Koordinationszahl für verschiedene Radienverteilungen | 84 |
| 4.2 | Charakteristiken der Laguerre-Zerlegungen von simulierten bidispersen Kugelpackungen | 92 |
| 4.3 | Charakteristiken der Laguerre-Zerlegungen von simulierten Kugelpackungen mit potenz- und normalverteilten Radien | 95 |

Literaturverzeichnis

- [1] I. Althöfer and K.-U. Koschnick. On the convergence of threshold accepting. *Appl. Math. Optim.*, 24:183–195, 1991.
- [2] A. V. Anikeenko, M. L. Gavrilova, and N. N. Medvedev. Coloring of the Voronoi network: Investigation of structural heterogeneity in the packing of spheres. *Japan J. Indust. Appl. Math.*, 22:151–165, 2005.
- [3] A. V. Anikeenko, M. L. Gavrilova, and N. N. Medvedev. A novel Delaunay simplex technique for detection of crystalline nuclei in dense packings of spheres. *Computational Science and Its Applications - ICCSA 2005*, 3480:816–826, 2005.
- [4] A. V. Anikeenko, M. L. Gavrilova, and N. N. Medvedev. Application of procrustes distance to shape analysis. *3rd International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering (ISVD'06)*, pages 148–152, 2006.
- [5] A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev, A. Elsner, K. Lochmann, and D. Stoyan. Critical densities in hard sphere packings. delaunay simplex analysis. *3rd International Symposium on Voronoi Diagrams in Science and Engineering (ISVD'06)*, pages 153–158, 2006.
- [6] T. Aste. Variations around disordered close packing. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:S2361–S2390, 2005.
- [7] T. Aste and D. Weaire. *The pursuit of perfect packing*. IOP Publishing, 2000.
- [8] T. Aste, M. Saadatfar, A. Sakellariou, and T. J. Senden. Investigating the geometrical structure of disordered sphere packings. *Physica A*, 339:16–23, 2004.

-
- [9] T. Aste, M. Saadatfar, and T. J. Senden. Geometrical structure of disordered sphere packings. *Phys. Rev. E*, 71:061302, 2005.
- [10] S. Auer and D. Frenkel. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard sphere colloids. *J.Chem.Phys.*, 120:3015–3029, 2004.
- [11] A. Baddeley and B. Silverman. A cautionary example on the use of second order methods for analyzing point patterns. *Biometrics*, 40:1089–1094, 1984.
- [12] D. J. Bernal and J. Mason. Coordination of randomly packed spheres. *Nature*, 188:910–911, 1960.
- [13] J. D. Bernal. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, 183:141–147, 1959.
- [14] J. D. Bernal. The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 280:299–322, 1964.
- [15] J. D. Bernal and J. L. Finney. Random close-packed hard-sphere model ii. geometry of random packing of hard spheres. *Disc. Faraday Soc.*, 43:62–69, 1967.
- [16] A. Bezrukov, M. Bargiel, and D. Stoyan. Statistical analysis of simulated random packings of spheres. *Part. Part. Syst. Charact.*, 19:111–118, 2002.
- [17] I. N. Bronstein and K. A. Semendjaev. *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner, Leipzig, 1987.
- [18] W. Brostow, M. Chybicki, P. Laskowski, and J. Rybicki. Voronoi polyhedra and Delaunay simplexes in the structure analysis of molecular-dynamics-simulated materials. *Phys. Rev. B*, 57:13448–13452, 1998.
- [19] A. S. Clarke and H. Jonsson. Structure changes accompanying densification of random hard spheres packings. *Phys. Rev. E*, 47:3975–3984, 1993.
- [20] A. S. Clarke and J. D. Wiley. Numerical simulation of the dense random packing of a binary mixture of hard spheres: amorphous metals. *Phys. Rev. B*, 35:7350–7356, 1987.

- [21] N. E. Cusack. *The physics of structurally disordered matter*. Adam Hilger, Bristol, 1988.
- [22] B. N. Delaunay. Sur la sphere vide. *Proc. Math. Congr. Toronto Aug 11-16 1924*, Univ. of Toronto press, pages 695–700, 1928.
- [23] R. P. Dias, J. A. Teixeira, M. G. Mota, and A. I. Yelshin. Particulate binary mixtures: Dependence of packing porosity on particle size ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:7912–7919, 2004.
- [24] A. Donev, S. Torquato, F. H. Stillinger, and R. Connelly. Jamming in hard sphere and disk packings. *J. Appl. Phys.*, 95:989–999, 2004.
- [25] I. L. Dryden and K. V. Mardia. *Statistical shape analysis*. Wiley, Chichester, 1998.
- [26] G. Dueck and T. Scheuer. Threshold accepting: a general purpose algorithm appearing superior to simulated annealing. *J. Comput. Phys.*, 90:161–175, 1990.
- [27] T. Egami. Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation. *J. Non-Cryst. Solids*, 317:30–33, 2003.
- [28] T. Egami and Y. Waseda. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 64:113–134, 1984.
- [29] J. L. Finney. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing. *Roy. Soc. London*, 319:479–494, 1970.
- [30] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 39:5527–5530, 1989.
- [31] R. Frost, J. C. Schön, and P. Salamon. Simulation of random close packed discs and spheres. *Comp. Mater. Sci*, 1:343–350, 1993.
- [32] J. Gao and M. Kilfoil. Experimental determination of order in non-equilibrium solids using colloidal gels. *J. Physics: Cond. Matter*, 16:5191–5202, 2004.

- [33] A. Gervois, L. Oger, P. Richard, and J. P. Troadec. Voronoi and radical tessellations of packings of spheres. *International Conference on Computational Science (3)*, pages 95–104, 2002.
- [34] M. Gilli and P. Winker. A global optimization heuristic for estimating agent based models. *Comput. Statist. Data Anal.*, 42:299–312, 2003.
- [35] K. Gotoh and J. L. Finney. Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres. *Nature*, 252:202–205, 1974.
- [36] K.-H. Hanisch. Reduction of n -th moment measures and the special case of the third moment measure of stationary and isotropic planar point processes. *Math. Operationsforsch. Statist. Ser. Statistik*, 14:421–435, 1983.
- [37] K.-H. Hanisch and D. Stoyan. Once more on orientations in point processes. *Elektron. Informationsverarb. Kybernet.*, 20:279–284, 1984.
- [38] H. Hermann, A. Elsner, and T. Gemming. Influence of the packing effect on stability and transformation of nanoparticles embedded in random matrices. *Materials Science - Poland*, 23(2):541–549, 2005.
- [39] H. Hermann, A. Elsner, M. Hecker, and D. Stoyan. Computer simulated dense-random packing models as approach to the structure of porous low-k dielectrics. *Microelectronic Engineering*, 2005.
- [40] H. Hermann, A. Elsner, K. Lochmann, and D. Stoyan. Optimisation of multi-component hard sphere liquids with respect to dense packing. *Mater. Sci. Eng. A*, 449-451:666–670, 2007.
- [41] W. G. Hoover and F. H. Ree. Melting transition and communal entropy for hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 49:3609–3617, 1968.
- [42] A. Horn. Doubly stochastic matrices and the diagonal of a rotation matrix. *Amer. J. Math.*, 76:620–630, 1954.
- [43] J. Hulliger and M. A. Awan. Single sample concept: Theoretical model for a combinatorial approach to solid-state inorganic materials. *J. Comb. Chem.*, 7:73–77, 2005.

-
- [44] H. Imai, M. Iri, and K. Murota. Voronoi diagram in the Laguerre geometry and its applications. *SIAM Journal of Computing*, 14:93–105, 1985.
- [45] W. S. Jodrey and E. M. Tory. Computer simulation of close random packing of equal spheres. *Phys. Rev. A*, 32:2347–2351, 1985.
- [46] W. S. Jodrey and E. M. Tory. Simulation of random packing of spheres. *J. Simulation*, 32:1–12, 1979.
- [47] D. G. Kendall. Shape manifolds, Procrustean metrics and complex projective spaces. *Bull. London Math. Soc.*, 16:81–121, 1984.
- [48] D. König and V. Schmidt. *Zufällige Punktprozesse*. Teubner, Stuttgart, 1992.
- [49] K. Koch, J. Ohser, and K. Schladitz. Spectral theory for random closed sets and estimating the covariance via frequency space. *Advances in applied probability*, 35:603–613, 2003.
- [50] J. Lemaitre, J. P. Troadec, D. Bideau, A. Gervois, and E. Bougault. The formation factor of the pore space of binary mixtures of spheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21:1589–1592, 1988.
- [51] K. Lochmann. Statistical characterization of dense hard sphere packings. *Proceedings S4G*, pages 171–176, 2006.
- [52] V. Luchnikov, A. Gervois, P. Richard, L. Oger, and J. P. Troadec. Crystallization of dense hard sphere packings. *J. Molecular Liquids*, 96-97:185–194, 2002.
- [53] R. M. Lynden-Bell and P. G. Debenedetti. Computational investigation of order, structure and dynamics in modified water models. *J. Phys. Chem. B*, 109:6527–6534, 2005.
- [54] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryanyan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya. Low dielectric constant materials for microelectronics. *J. Appl. Phys.*, 93:8793–8841, 2003.
- [55] G. Mason. Radial distribution functions from small packings of spheres. *Nature*, 217:733, 1968.

- [56] N. N. Medvedev. *Voronoi-Delaunay method for non-crystalline structures*. SB of Russian Academy of Science, Novosibirsk, 2000.
- [57] N. N. Medvedev and Y. I. Naberukhin. Shape of the delaunay simplices in dense random packings of hard and soft spheres. *J. Non-Chryst.Solids*, 94: 402–406, 1987.
- [58] R. D. Miller. In search of low-k dielectrics. *Science*, 286:421–422, 1999.
- [59] D. B. Miracle and W. S. Sanders. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Philosophical Magazine*, 83(20):2409–2428, 2003.
- [60] D. B. Miracle, O. N. Senkov, W. S. Sanders, and K. L. Kendig. Structure-forming principles for amorphous metals. *Mater. Sci. Eng. A*, 375-377:150–156, 2004.
- [61] A.C. Mitus, H.Weber, and D.Marx. Local structure analysis of the hard-disk fluid nealy melting. *Phys. Rev. E*, 55:6855–6859, 1997.
- [62] J. Møller, A. R. Syversveen, and R. P. Waagepetersen. Log Gaussian Cox processes. *Scand. J. Statist.*, 25:451–482, 1998.
- [63] Ulrich Müller. Crystal packings with linearly coordinated atoms. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628:1269–1278, 2002.
- [64] Ulrich Müller. Crystallographic group-subgroup relations and their use in crystal chemistry. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630:1519–1537, 2004.
- [65] J. Moscinski, M. Bargiel, Z. A. Rycerz, and P. W. M. Jacobs. The force-biased algorithm for the irregular close packing of equal hard spheres. *Mol. Simulat.*, 3:201–212, 1989.
- [66] J. Moscinski and M. Bargiel. C-language program for the irregular close packing of hard spheres. *Computer Phys. Comm.*, 64:183–192, 1991.
- [67] M. Mota, J. A. Teixeira, and A. Yelshin. Binary spherical particle mixed beds porosity and permeability relationship measurement. *Trans. Filtr. Soc.*, 4: 101–106, 2001.

- [68] Y. I. Naberukhin, V. P. Voloshin, and N. N. Medvedev. Geometrical analysis of the structure of simple liquids: percolation approach. *Molecular Physics*, 73:917–936, 1991.
- [69] H. G. Neddermeijer, G. J. van Oortmarssen, N. Piersma, R. Dekker, and J. D. F. Habbema. Adaptive extensions of the Nelder and Mead simplex method for optimization of stochastic simulation models. *Econometric Institute Report*, 22/A, 2000.
- [70] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, 7:308–313, 1965.
- [71] W. Nolting. *Grundkurs theoretische Physik, Band 3: Elektrodynamik*. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 2000.
- [72] L. Oger, D. Bideau, and J. P. Troadec. Coordinance of one different sphere in a packing of equal spheres. *J. Phys. C*, 18:L631–L636, 1985.
- [73] L. Oger, J. P. Troadec, D. Bideau, J. A. Dodds, and M. J. Powell. Properties of disordered sphere packings i. geometric structure: Statistical model, numerical simulations and experimental results. *Powder Technology*, 46:121–131, 1986.
- [74] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, and S. Chiu. *Spatial tessellations - concepts and applications of Voronoi diagrams*. Wiley, 2000.
- [75] H. Reiss and A. D. Hammerich. Hard spheres: scaled particle theory and exact relations on the existance and structure of the fluid/solid phase transition. *J. Phys. Chem.*, 90:6252–6260, 1986.
- [76] P. Richard, L. Oger, J. Lemaître, L. Samson, and N. N. Medvedev. Application of the Voronoi tessellation to study transport and segregation of grains inside 2D and 3D packings of spheres. *Granular Matter*, 1:203–211, 1999.
- [77] P. Richard, L. Oger, J. P. Troadec, and A. Gervois. Geometrical characterization of hard-sphere systems. *Phys. Rev. E*, 60:4551–4558, 1999.
- [78] M.D. Rintoul and S. Torquato. Hard-sphere statistics along the metastable and amorphous branch. *Phys. Rev. E*, 58:532–537, 1998.

- [79] E. Santiso and E. A. Müller. Dense packing of binary and polydisperse hard spheres. *Molecular Physics*, 100:2461–2469, 2002.
- [80] 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, surface areas of void space in monodisperse and polydisperse sphere packings. *Phys. Rev. E*, 56:5524–5532, 1997.
- [81] K. Schladitz and A. J. Baddeley. A third order point process characteristic. *Scand. J. Statist.*, 27:657–671, 2000.
- [82] G. D. Scott and D. M. Kilgour. The density of random close packing of spheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2:863–866, 1969.
- [83] O. N. Senkov and D. B. Miracle. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Mater. Res. Bull.*, 36:2183–2198, 2001.
- [84] O. N. Senkov and D. B. Miracle. A topological model for metallic glass formation. *J. Non-Cryst. Solids*, 317:34–39, 2003.
- [85] C. G. Small. *The statistical theory of shape*. Springer, New York, 1996.
- [86] F. W. Starr, S. Sastry, J. F. Douglas, and S. C. Glotzer. What do we learn from the local geometry of glass-forming liquids? *Phys. Rev. Lett.*, 89:125501, 2002.
- [87] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, 28:784–805, 1983.
- [88] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Inherent structure theory of liquids in the hard-sphere limit. *J. Chem. Phys.*, 83:4767–4776, 1985.
- [89] D. Stoyan and H. Stoyan. *Fractals, random shapes and point fields*. Wiley, Chichester, 1994.
- [90] D. Stoyan, W. S. Kendall, and J. Mecke. *Stochastic geometry and its applications*. Wiley, Chichester, 1995.

-
- [91] S. Torquato. *Random heterogeneous materials*. Springer, New York, 2002.
- [92] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Letters*, 84:2064, 2000.
- [93] J. P. Troadec, A. Gervois, D. Bideau, and L. Oger. Coordinance of a spherical impurity in a disordered packing of equal spheres. *J. Phys. C*, 20:993–1004, 1987.
- [94] T. M. Truskett, S. Torquato, and P. G. Debenedetti. Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings. *Phys. Rev. E*, 62:993–1001, 2000.
- [95] T. M. Truskett, S. Torquato, and P. G. Debenedetti. Quantifying disorder in equilibrium and glassy sphere packings. *Phys. Rev. E*, 62:993, 2000.
- [96] A. van Blaaderen and P. Wiltzius. Real-space structure of colloidal hard-sphere glasses. *Science*, 270:1177–1179, 1995.
- [97] W. M. Visscher and M. Bolsterli. Random packing of equal and unequal spheres in two and three dimensions. *Nature*, 239:504–507, 1972.
- [98] I. Volkov, M. Cieplak, J. Koplik, and J. R. Banavar. Molecular dynamics simulations of crystallization of hard spheres. *Phys. Rev. E*, 66:061401, 2002.
- [99] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer simulation study. *Phys. Rev. B*, 54:15808–15827, 1996.
- [100] N. Xu, J. Blawdziewicz, and C. S. O’Hern. Random close packing revisited: Ways to pack frictionless disks. *Phys. Rev. E*, 71:061306, 2005.
- [101] A. B. Yu and N. Standish. Porosity calculations of multi-component mixtures of spherical particles. *Powder Technology*, 52:233–241, 1987.
- [102] A. B. Yu and N. Standish. An analytical-parametric theory of the random packing of particles. *Powder Technology*, 55:171–186, 1988.
- [103] A. B. Yu and N. Standish. Estimation of the porosity of particle mixtures by a linear-mixture packing model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:1372–1385, 1991.

-
- [104] X. Yuan and A. N. Cormack. Si-o-si bond angle and torsion angle distribution in vitreous silica and sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 319:31–43, 2003.
- [105] F. Zamponi. Some recent theoretical results on amorphous packings of hard spheres. *cond-mat*, page 0604622, 2006.
- [106] J.-Y. Zhang and I. W. Boyd. Low dielectric constant porous silica films formed by photo-induced sol-gel processing. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 3:345–349, 2000.
- [107] J. Zheng, W. B. Carlson, and J. S. Reed. The packing density of binary powder mixtures. *J. Europ. Ceramic Soc.*, 15:479–483, 1995.