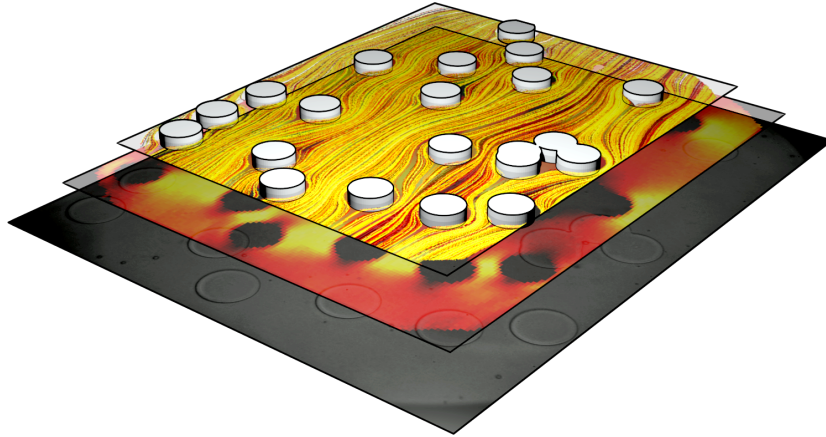


Fluss und Transport in mikrofluidischen porösen Medien



Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Christian Scholz

aus Altdorf b. Nürnberg

Hauptberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger

Mitberichter: Prof. Dr. Christian Holm

Tag der mündlichen Prüfung: 2. September 2014

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2014

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Danksagung | 9 |
| Abstract | 11 |
| 1. Einleitung | 13 |
| 2. Morphologie poröser Medien | 19 |
| 2.1. Porosität und Umfang | 19 |
| 2.2. Minkowski-Funktionale | 20 |
| 2.3. Boolesche Modelle | 22 |
| 2.3.1. Definition | 22 |
| 2.3.2. Minkowski-Funktionale Boolescher Modelle | 23 |
| 2.3.3. Perkolation in Booleschen Modellen | 25 |
| 2.3.4. Zusammenhang zwischen Euler-Charakteristik und Perkolation | 25 |
| 2.4. Kritischer Porendurchmesser | 28 |
| 3. Fluiddynamik und Transporteigenschaften | 31 |
| 3.1. Fluiddynamik in porösen Medien | 31 |
| 3.1.1. Newtonsche Fluide | 31 |
| 3.1.2. Nicht-Newtonsche Fluide | 33 |
| 3.2. Permeabilität poröser Medien | 37 |
| 3.2.1. Archie Gesetz | 37 |
| 3.2.2. Katz-Thompson Gesetz | 38 |
| 3.3. Hydrodynamische Dispersion | 39 |
| 3.3.1. Dispersionsmechanismen | 39 |
| 3.3.2. Konvektions-Diffusions-Gleichung | 39 |
| 3.3.3. Péclet-Zahl und Dispersionskoeffizient | 40 |
| 4. Mikrofluidik | 43 |
| 4.1. Grundlagen der Mikrofluidik | 43 |
| 4.2. Mikrofluidik zur Untersuchung poröser Materialien | 45 |
| 4.3. Probenherstellung | 45 |
| 4.3.1. Herstellung der Negative | 45 |
| 4.3.2. Herstellung mikrofluidischer Zellen | 48 |
| 4.4. Bestimmung geometrischer Eigenschaften | 49 |
| 4.5. Versuchsaufbau | 50 |

| | |
|---|------------|
| 5. Messung von Flussfeldern und Permeabilität | 53 |
| 5.1. Particle Tracking Velocimetry | 53 |
| 5.2. Flussgeschwindigkeit und Permeabilität | 57 |
| 5.2.1. Kalibrierung durch Referenzkanäle | 57 |
| 5.2.2. Dynamische Messung der Permeabilität | 62 |
| 6. Morphologische Bestimmung von Transporteigenschaften | 65 |
| 6.1. Permeabilität und Porosität | 65 |
| 6.1.1. Geometrische Eigenschaften der untersuchten Strukturen | 66 |
| 6.1.2. Bestimmung der Permeabilität | 68 |
| 6.1.3. Diskussion der Porositätsabhängigkeit | 70 |
| 6.2. Permeabilität und Leitfähigkeit | 72 |
| 6.3. Permeabilitätsbestimmung durch die Euler-Charakteristik | 74 |
| 6.3.1. Relation von Permeabilität und Euler-Charakteristik | 74 |
| 6.3.2. Morphologie der Flussfelder | 75 |
| 6.4. Grenzwert hoher Porosität | 77 |
| 6.5. Erweiterung auf beliebige Zufallsgeometrien | 79 |
| 7. Hydrodynamische Dispersion in elastisch turbulentem Fluss | 81 |
| 7.1. Rheologische Eigenschaften von Polyacrylamidlösungen | 81 |
| 7.1.1. Scherabhängige Viskosität | 82 |
| 7.1.2. Polymerrelaxationszeit | 84 |
| 7.2. Probengeometrie | 85 |
| 7.3. Mikroskopischer Einfluss elastischer Fluktuationen | 87 |
| 7.4. Mittleres Verschiebungsquadrat und transversale Dispersion | 88 |
| 7.5. Asymmetrisches Flussfeld | 93 |
| 8. Zusammenfassung und Ausblick | 97 |
| A. Herleitung des dynamischen Druckabfalls | 101 |
| B. Zeitabhängigkeit der Viskosität von Polyacrylamidlösungen | 103 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1.1. Poröse Medien in Biologie, Geologie, Materialwissenschaften und Mathematik | 14 |
| 2.1. Schematische Darstellung der Minkowski-Funktionale | 21 |
| 2.2. Minkowski-Funktionale zur Bildanalyse | 22 |
| 2.3. Realisierungen Boolescher Modelle | 23 |
| 2.4. Minkowski-Funktionale für zufällig überlappende Kreise | 26 |
| 2.5. Nullstelle der Euler-Charakteristik und Perkolationschwelle | 27 |
| 2.6. Euklidische Distanztransformation (EDT) | 29 |
| 2.7. Schwellwertbildung der EDT | 29 |
| 3.1. Scherratenabhängige Viskosität unterschiedlicher Polymerlösungen . . . | 34 |
| 3.2. Flussmodellierung viskoelastischer Fluide | 35 |
| 3.3. Elastische Turbulenz im Rotationsfluss | 36 |
| 3.4. Dispersionsmechanismen | 40 |
| 4.1. Anwendungsgebiete der Mikrofluidik mit Referenzen | 44 |
| 4.2. Prinzip der Soft Lithography | 46 |
| 4.3. SEM Aufnahmen von SU-8 Strukturen | 47 |
| 4.4. Kante eines mikrofluidischen Kanals | 48 |
| 4.5. Bestimmung von geometrischen Eigenschaften aus Mikroskopaufnahmen | 50 |
| 4.6. Versuchsaufbau | 51 |
| 4.7. Beispielhafte Mikroskopaufnahme einer porösen Struktur | 51 |
| 5.1. Bestimmung des Flussfeldes durch Particle Tracking | 54 |
| 5.2. Darstellung der Particle Tracking Velocimetry | 56 |
| 5.3. Geschwindigkeitsfeld um zylinderförmiges Hindernis | 57 |
| 5.4. Vergleich gemessener und simulierter Geschwindigkeitsfelder | 58 |
| 5.5. Kolloid in parabolischem Flussprofil | 59 |
| 5.6. Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem leeren Kanal | 60 |
| 5.7. Mittlere Teilchengeschwindigkeit als Funktion des Drucks | 61 |
| 5.8. Schematische Zelle mit Ersatzschaltbild | 62 |
| 5.9. Mittlere Geschwindigkeit im leeren und im Strukturkanal | 63 |
| 5.10. Exponentieller Druckabfall | 63 |
| 6.1. Zehn Realisierungen Boolescher Modelle | 66 |
| 6.2. Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in Referenz und Strukturkanal | 68 |
| 6.3. Permeabilität in Abhängigkeit der Porosität | 69 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.4. | SEM Aufnahme eines PDMS-Stempels | 70 |
| 6.5. | Ausschnitt aus Maske und Mikroskopaufnahme im Vergleich | 70 |
| 6.6. | Permeabilität in Abhängigkeit der reskalierten Porosität | 71 |
| 6.7. | Potential Φ und Stromdichte j in einer porösen Struktur | 72 |
| 6.8. | Korrelation von Permeabilität und Leitfähigkeit | 73 |
| 6.9. | Korrelation von Permeabilität und Euler-Charakteristik | 75 |
| 6.10. | Permeabilität gegen offene Porosität | 76 |
| 6.11. | Geschwindigkeitsfelder aus Lattice-Boltzmann Simulationen | 77 |
| 6.12. | Minkowski-Funktionale der Geschwindigkeitsfelder | 78 |
| 7.1. | Mittlere quadratische Abweichung eines freien Kolloids in PAAm-Lösung | 83 |
| 7.2. | Schematische Darstellung aktiver Mikrorheologie | 84 |
| 7.3. | Scherratenabhängige Viskosität von 0.1% PAAm-Lösung | 85 |
| 7.4. | Relaxationskurve der Teilchenposition eines $\varnothing = 3\mu\text{m}$ Silica Teilchens in 0.1% PAAm-Lösung | 86 |
| 7.5. | Darstellung der Probengeometrie - periodische Struktur | 86 |
| 7.6. | Vergleich von laminarer Strömung und elastischer Turbulenz | 88 |
| 7.7. | Trajektorien für unterschiedliches Wi | 89 |
| 7.8. | Transversales mittleres Verschiebungsquadrat für $\varnothing = 3\mu\text{m}$ | 90 |
| 7.9. | Transversale Dispersionkoeffizienten in elastisch turbulentem Fluss . . . | 91 |
| 7.10. | Transversale Dispersionkoeffizienten in laminarem Fluss | 92 |
| 7.11. | Verteilung von Δy | 92 |
| 7.12. | Sprungrate als Funktion von Wi | 93 |
| 7.13. | Trajektorien für niedriges und hohes Wi | 94 |
| 7.14. | Mittlere Geschwindigkeitsfelder für niedriges und hohes Wi | 95 |
| 7.15. | Intensität der Asymmetrie Δu^2 | 95 |
| 8.1. | Vorhersage von $(1 - \chi_o)/N$ für überlappende Rechtecke | 98 |
| 8.2. | Elastische Turbulenz in porösen Zufallsstrukturen | 99 |
| B.1. | Alterungseffekt der Viskosität einer PAAm Lösung | 103 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| 4.1. Prozessparameter der Soft Lithography | 45 |
| 6.1. Zusammenfassung geometrischer Eigenschaften der gemessenen Strukturen | 67 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------|---|
| CTAT | Hexadecyltrimethylammonium p-toluensulfonat |
| CT | Computertomographie |
| EDT | Euklidische Distanztransformation |
| MSD | Mittleres Verschiebungsquadrat |
| PAAm | Polyacrylamid |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PIV | Particle Image Velocimetry |
| PTV | Particle Tracking Velocimetry |
| PS | Polystyrol |
| SEM | scanning electron microscope |

Liste der Symbole

| | | |
|------------------|--|----|
| χ | Euler-Charakteristik..... | 20 |
| χ_o | Euler-Charakteristik der offenen Phase..... | 74 |
| D_0 | Thermischer Diffusionskoeffizient..... | 41 |
| D_c | Kritischer EDT Porendurchmesser..... | 28 |
| D_{\parallel} | Longitudinaler Dispersionkoeffizient..... | 40 |
| D_{\perp} | Transversaler Dispersionkoeffizient..... | 40 |
| Δu^2 | Intensität der Asymmetrie..... | 94 |
| E | Schermodul..... | 35 |
| $E(\varepsilon)$ | Elliptisches Integral zweiter Ordnung..... | 27 |
| ϵ | Zerrung..... | 35 |
| ε | Exzentrizität..... | 27 |
| η | Viskosität..... | 33 |
| \mathbb{E}^2 | Euklidischer Raum in zwei Dimensionen..... | 20 |
| $\dot{\gamma}$ | Scherrate..... | 33 |
| k | Permeabilität..... | 33 |
| λ | Polymer-Relaxationszeit..... | 36 |
| l_c | Kritischer Porendurchmesser..... | 38 |
| N | Anzahl von Körnern im Booleschen Modell..... | 23 |
| \hat{N} | Effektive Anzahl von Körnern..... | 80 |
| P | Oberfläche einer porösen Matrix..... | 19 |
| Pe | Péclet-Zahl..... | 41 |
| ϕ | Porosität..... | 19 |
| ϕ_c | Kritische Perkolationsschwelle..... | 25 |
| ϕ_m | Volumenanteil der Matrix..... | 19 |

| | | |
|----------------|--|----|
| ϕ_o | Offene Porosität..... | 19 |
| \mathbb{R}^d | d-Dimensionaler euklidischer Raum..... | 23 |
| Re | Reynolds-Zahl..... | 32 |
| ρ | Dichte der Körner in Booleschen Modellen..... | 23 |
| Σ | Spannung..... | 35 |
| σ | Leitfähigkeit..... | 37 |
| \bar{u} | Mittlere Teilchengeschwindigkeit..... | 55 |
| \bar{v} | Mittlere Fluidgeschwindigkeit..... | 33 |
| V | Fläche..... | 20 |
| $W_i(A)$ | i-tes Minkowski-Funktional einer kompakten Menge A | 20 |
| $W'_i(A)$ | Minkowski-Funktionale der Komplementärmenge $\mathbb{E}^2 \setminus A$ | 24 |
| Wi | Weissenberg-Zahl..... | 36 |

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Clemens Bechinger, der mir diese Arbeit ermöglicht hat. Durch viele Anregungen, seine immer offene Tür und seine zielstrebige Art hat er einen wesentlichen Anteil am wissenschaftlichen Erfolg meiner Arbeit. Insbesondere seine Erfahrung beim Verfassen von Veröffentlichungen waren für mich von unschätzbarem Wert.

Des Weiteren möchte ich mich auch bei Herrn Priv. Doz. Dr. Gerd E. Schröder-Turk bedanken, dessen Unterstützung und Freundschaft seit meiner Diplomarbeit für mich eine große Hilfe und Ermutigung waren.

Ich bedanke mich außerdem bei Herrn Prof. Klaus Mecke, der einen wesentlichen Anteil am wissenschaftlichen Grundstock eines Teils dieser Arbeit hat.

Bei Herrn Prof. Dr. Christian Holm bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Herrn Prof. Dr. Gert Denninger möchte ich mich für etliche Diskussionen und Gespräche Rund um die Physik bedanken. Allen (Post-)Doktoranden, Diplomanden, Master- und Bachelorstudenten, insbesondere Frank Wirner, Lamiss Zaidouni, Felix Kümmel, Ivo Buttinoni, Juan Ruben Gomez-Solano, Valentin Blickle, Laurent Helden, Maria Aristov, Olga Zvyagolskaya, Thomas Bohlein, Daniel Meier, Thorsten Brazda, Jakob Mehl, Christoph July, Max Meister, Julian Dietrich und Ursula Nellen danke ich für die gemeinsame Zeit am 2. Physikalischen Institut.

Für die Unterstützung bei Hardware, Software und Programmierproblemen möchte ich mich bei Hans-Jürgen Kümmerer bedanken. Uwe Rau sei gedankt für seine Fertigkeiten beim Umsetzen diverser mechanischer Aufbauten. Christa Mayer danke ich für ihre Hilfe im Chemieraum. Bei Ulrike Offenbeck bedanke ich mich für die Große Hilfe bei allerhand bürokratischer Belange.

Für Korrekturvorschläge bedanke ich mich bei Frank Wirner, Felix Kümmel, Thorsten Brazda, Daniel Meier, Gerd E. Schröder-Turk und Sandy Peterhänsel.

Im besonderen möchte ich mich auch noch einmal bei Frank Wirner, Lamiss Zaidouny und Felix Kümmel bedanken. Gemeinsam waren wir, so kann man das wohl sagen, für das Entertainment zuständig, das man im Doktorandenalltag häufiger benötigt.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die immer für mich da waren, wenn ich sie gebraucht habe. Ganz besonders bedanke ich mich natürlich auch bei Sandy, für alles was wir gemeinsam erlebt und durchstanden haben.

Mein abschließender Dank gilt dem Leser dieser Arbeit, dem ich nun noch ein Zitat aus dem Zen-Buddhismus auf den Weg geben möchte:

Vor der Erleuchtung: Holz hacken, Wasser holen.

Nach der Erleuchtung: Holz hacken, Wasser holen.

Abstract

The astonishing diversity of natural and artificial porous media evidently calls for a substantial description of physical phenomena in such structures. Despite a huge amount of previous work on this topic many properties are still far from being well understood. For example, it is far from trivial to predict transport properties of porous media given their complex microstructure.

Such properties, however, are of great importance in environmental and material science, oil recovery or bio-medical applications. Therefore the mathematical and physical properties are an active field of current research.

This thesis presents a study of transport properties of microfluidic porous structures, concerning the flow of newtonian and non-newtonian liquids. It is shown, that microfluidics, being a well established technique to study microscopic flow, allows to investigate flow properties of artificial porous media.

Particle tracking methods of micron sized colloidal tracers are presented to visualize transport phenomena and evaluate the possibility of quantitative analysis concerning fluid flow.

In the first part of this thesis, the relation between structure and permeability of porous micromodels is investigated. It can be shown that for simplified model structures, so called boolean models, geometrical properties can be extracted from individual structures to predict the conductivity and permeability. This greatly simplifies previous attempts such as percolation theory, which requires explicit knowledge about the formation process of the porous media, or the Katz-Thompson model, which can only relate dynamic quantities, namely permeability and conductivity.

A major problem of previous geometrical models is that these methods require specific knowledge of the percolation threshold, i.e. the porosity at which structures become conductive. The work presented here overcomes this problem, by relating geometric properties that vanish close to the percolation threshold to the dynamic transport quantities. The central claim of this part of the thesis is, that a direct relation between a morphological quantifier, called the Euler-characteristic and the permeability of porous structures exists. It is shown that the permeability can be described in terms of a power-law in the Euler-characteristic. Apart from the empiric verification of this claim by experiments and simulation, it is shown, that this relation can be analytically obtained in the high porosity limit.

Additionally the advantage of the microfluidic technique used here allows for a direct comparison of experiment and simulation, confirming the numerical and experimental accuracy of the results. This allows for a direct test of the Katz-Thompson model and the comparison of the experimentally determined permeability to those determined

from Lattice Boltzmann simulations.

The second part of this thesis focuses on the transport of viscoelastic fluids, in particular the hydrodynamic dispersion of particles in elastic turbulent flows. Unlike newtonian fluids, viscoelastic fluids have been shown to produce turbulent flows at arbitrarily small Reynolds numbers. This is in particular of huge practical importance, since the flow of viscoelastic fluids occurs in the majority of porous media applications.

The reason for this unusual behaviour is the occurrence of huge relaxation times in viscoelastic fluids, which for instance correspond to the dynamics of dissolved polymers, micelles or particles. The results are particularly interesting for dispersion phenomena in general, since previous research often neglects the occurrence of turbulent flow on the microscale and only little is known about the qualitative changes of dispersion mechanisms in this case.

It is shown that such turbulences significantly increase the dispersion, but still can be quantified by a shear-rate dependent dispersion coefficient. Therefore elastic turbulent flow of a semi-dilute aqueous Polyacrylamide solution is investigated in this thesis. In particular the transversal dispersion coefficient is shown to depend non-linearly on the Weissenberg number, which is the product of the relaxation time and the shear rate of the flow.

This confirms the applicability of elastic turbulent flows in microfluidic devices to drastically increase mixing efficiencies. Additionally elastic instabilities can lead to an asymmetric flow profile, that depends non-linearly on the applied pressure and significantly influences the maximum shear-rate in the system.

So far the studies presented in this thesis have been conducted in quasi-two-dimensional structures. However, possible extensions to three-dimensional flow and anisotropic structures are discussed in the outlook.

Kapitel | 1

Einleitung

Die physikalische Beschreibung der Transporteigenschaften poröser Materialien ist für viele technische und naturwissenschaftliche Gebiete von großer Bedeutung. Ein klassisches Beispiel ist der Fluss von Fluiden durch poröses Gestein. Da dieses auf mikroskopischer Ebene oft eine komplexe Struktur aufweist, ist es nicht trivial die Transporteigenschaften mathematisch zu bestimmen bzw. genau vorher zu sagen. Daher ergibt sich im Bereich der Bodenwissenschaften die Notwendigkeit einer umfangreichen physikalischen Beschreibung, um Probleme der Grundwasserversorgung und des Umweltschutzes bis hin zu Öl- und Gasförderung zu lösen [1, 2]. Auch in den Materialwissenschaften spielen Flusseigenschaften, Leitfähigkeit und mechanische Stabilität von porösen Materialien eine entscheidende Rolle [3]. So hängen die makroskopischen Eigenschaften vieler Kunststoffe z. B. stark von ihrer mikroskopischen Struktur ab, sodass der gleiche Werkstoff je nach Struktur für unterschiedliche Anwendungen genutzt werden kann. Für bio-medizinische Fragestellungen hat der Transport im Blutkreislauf oder im Gewebe entscheidende Auswirkungen auf die Herz- und Kreislauffunktion, Krankheitsausbreitung und die Wirksamkeit von Medikamenten [4, 5]. Auch aus mathematischer Sicht gibt es eine Reihe von offenen Fragestellungen bezüglich poröser Strukturen. So stellen die geometrischen Eigenschaften bestimmter Körper, wie den sogenannten periodischen Minimalflächen (Flächen deren mittlere Krümmung an jedem Punkt verschwindet), ein aktuelles Forschungsgebiet dar [6]. Des Weiteren gibt es auf dem Gebiet der Perkolationstheorie, welche sich mit ausgedehnten Zufallsstrukturen befasst, eine große Zahl offener mathematischer Fragen, wie beispielsweise die analytische Bestimmung von Perkolationsschwellen oder die Universalität kritischer Exponenten [7].

Aufgrund dieses breiten Spektrums an Anwendungen ist die Thematik entsprechend umfangreich und bildet praktisch ein eigenes Fachgebiet. Einige der hier genannten Beispiele für poröse Medien und deren Anwendungsgebiete sind in Abbildung 1.1 illustriert. Diese Arbeit konzentriert sich im Wesentlichen auf den Transport von Flüssigkeiten und Suspensionen durch poröse Medien. Vom physikalischen Standpunkt aus betrachtet kann jeder mikroskopische Fluss eines Newtonschen Fluids durch die Navier-Stokes-Gleichung vollständig beschrieben werden [10]. Da es sich dabei jedoch um eine nicht lineare partielle Differentialgleichung handelt, können bereits einfache Probleme zu komplizierten Lösungen führen. So kann es schon beim Durchfluss durch ein rundes Rohr bei hohen Flussraten zu Turbulenzen, also einem chaotischen Flussfeld, kommen [11]. Doch selbst wenn solche Trägheitseffekte vernachlässigt werden, kommen in porösen Medien

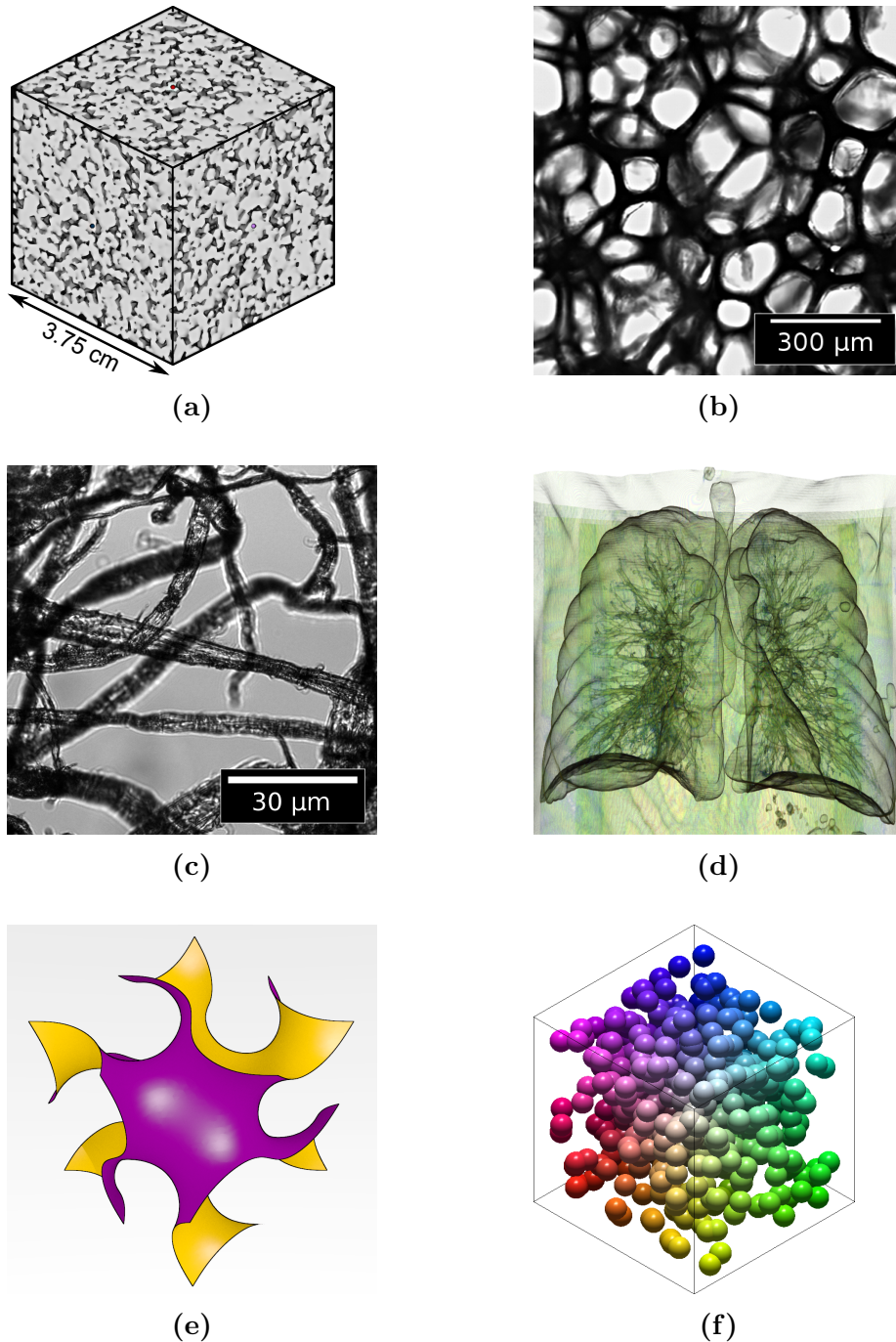


Abbildung 1.1.: Poröse Medien in Biologie, Geologie, Materialwissenschaften und Mathematik: (a) Simulierte tomographische Mikrostruktur von Fontainbleau Sandstein (Lizenz CC BY-NC-SA 3.0 [8]). (b) Durchlichtaufnahme von aufgeschäumtem Kunststoff. (c) Papierfasern. (d) Blutgefäße in einer menschlichen Lunge extrahiert aus einer dreidimensionalen CT Aufnahme (Daten aus 3D Slicer, <http://www.slicer.org> [9]). (e) Gyroid, eine dreifach periodische Minimalfläche. (f) Zufällig überlappende monodisperse Kugeln.

noch komplexe Randbedingungen hinzu. In der Regel können sich poröse Strukturen über viele Längenskalen hinstrecken, sodass viele poröse Medien in der Natur fraktale Eigenschaften besitzen [2]. Daher muss in diesem Fall die Hydrodynamik mit Methoden der statistischen Physik kombiniert werden.

Im Falle von nicht-Newtonschen Fluiden, ist die physikalische Beschreibung der Flüssigkeiten selbst zunehmend komplexer und die mathematischen Modelle müssen entsprechend erweitert werden. So muss man beispielsweise eine nicht konstante Viskosität annehmen und elastische Eigenschaften der Flüssigkeiten berücksichtigen [12]. Es ist dann in der Regel nicht mehr trivial eine Kontinuumsbeschreibung entsprechend der Navier-Stokes Gleichung zu finden.

Trotz dieser analytischen Schwierigkeiten lässt sich der Fluss durch poröse Medien unter gewissen Voraussetzungen dennoch auf einfache Weise beschreiben. So konnte experimentell und theoretisch gezeigt werden, dass im Falle von laminaren Strömungen das sogenannte Darcy Gesetz gilt, welches besagt, dass der Durchfluss durch ein poröses Medium proportional zum angelegten Druck und umgekehrt proportional zur Viskosität des Fluids ist [13, 14]. Diese Problematik verhält sich also analog zum ohmschen Gesetz, bei dem für einen linearen Widerstand Strom und Spannung proportional zueinander sind. Die Proportionalitätskonstante k wird Permeabilität genannt und ist das Äquivalent zur elektrischen Leitfähigkeit.

Es bleibt jedoch ein signifikantes Problem bestehen: Ohne die vollständige Lösung der Navier-Stokes-Gleichung zu kennen, lässt sich die Permeabilität nicht berechnen, da sie auf nicht-triviale Weise von der geometrischen Mikrostruktur des Materials abhängt [14].

Es stellt sich allerdings die Frage, ob zur Berechnung der Permeabilität tatsächlich die komplette Mikrostruktur, sowie das zugehörige Flussfeld genau bekannt sein müssen, oder ob sich einfache geometrische Eigenschaften daraus extrahieren lassen, die mit der Permeabilität korrelieren.

Für Sedimentgestein konnte beispielsweise gezeigt werden, dass Leitfähigkeit und Elastizität mit denen einer Modellstruktur übereinstimmen, wenn bestimmte integralgeometrische Parameter, die sogenannten Minkowski-Funktionale, beider Strukturen übereinstimmen [15, 16]. Zur Modellierung einer Struktur diene dabei ein sogenanntes Boolesches Modell, d. h. zufällig überlappende Körner im dreidimensionalen Raum (z. B. Kugeln, wie in Abbildung 1.1(f)). Diese Körner können eine beliebige konvexe Form annehmen und hinsichtlich Größe und Orientierung einer beliebigen Verteilung gehorchen. Für solche Modelle lässt sich immer ein Zusammenhang zwischen der Form und Verteilung der Körner, sowie den Minkowski-Funktionalen der überlappenden Struktur, herleiten [15, 17, 18, 19]. Da diese Relationen invertierbar sind, können Boolesche Modelle zur Rekonstruktion beliebiger poröser Materialien verwendet werden.

Motiviert durch diese Entdeckung, werden im ersten Teil dieser Arbeit die Transporteigenschaften Boolescher Modelle experimentell untersucht. Dazu werden eine Reihe von Realisierungen dieser Modelle als Vorlage zur Erzeugung von mikrofluidischen Systemen verwendet. d. h. die Strukturen werden numerisch erzeugt und daraus mittels Lithographie eine quasi-zweidimensionale mikroskopische poröse Struktur hergestellt. Dies hat den Vorteil, dass der Fluss mithilfe von dispergierten Tracer-Teilchen visualisiert und

mittels Videomikroskopie digital analysiert werden kann [20]. Die daraus erhaltenen Messergebnisse können dann leicht mit den exakt bekannten geometrischen Eigenschaften der Struktur korreliert werden. So konnten in solchen Systemen beispielsweise die Größenabhängigkeit des Teilchentransports exakt untersucht werden, was teils paradoxe Ergebnisse, wie den schnelleren Transport größerer Teilchen erklärt [21, 22, 23]. Versteht man den Zusammenhang zwischen Teilchen- und Flussgeschwindigkeit, so lassen sich wiederum Aussagen über die Flusseigenschaften machen.

Insbesondere lässt sich damit, wie in dieser Arbeit gezeigt, für Boolesche Modelle untersuchen, ob die exakte Form der porösen Struktur zur Bestimmung der Permeabilität bekannt sein muss, oder inwiefern gemittelte Größen, wie die Minkowski-Funktionale, zur Vorhersage der Transporteigenschaften ausreichen. Da bei dieser Messmethode, im Gegensatz zu makroskopischen Messungen die volle Information über die Mikrostruktur vorhanden ist und die Flussfelder rekonstruiert werden können, eignet sich diese Methode auch zum direkten Vergleich mit numerischen Lösungsmethoden [20]. So wurden die experimentellen Ergebnisse mit Lattice-Boltzmann Simulationen verglichen und Korrelationen zwischen Leitfähigkeit und Permeabilität numerisch überprüft. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit dem Katz-Thompson Modell, welches einen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Permeabilität vorhersagt. Desweiteren kann semi-empirisch gezeigt werden, dass sich die Permeabilität für Boolesche Modelle aus den Minkowski-Funktionalen, im Speziellen aus der Euler-Charakteristik, vorhersagen lässt. Im Gegensatz zur Beschreibung im Rahmen der Perkolationstheorie ist dabei keine Kenntnis der Perkolationsschwelle, sondern nur die der direkten morphologische Eigenschaften der untersuchten Struktur, notwendig.

Im zweiten Teil beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Flussverhalten eines viskoelastischen Fluids (wässrige Polyacrylamidlösung) in einer einfachen periodischen porösen Modellstruktur. Gerade der Transport von viskoelastischen Fluiden durch poröse Materialien ist von enormer technischer Bedeutung, da dabei oft komplexe Fluide, wie Polymerlösungen, mizellare Lösungen oder Kolloidsuspensionen eine Rolle spielen [24, 25, 26, 27].

Aufgrund der nicht linearen Eigenschaften solcher Fluide ist allerdings bereits die Gültigkeit des Darcy Gesetzes beschränkt. Im einfachsten Fall muss man zumindest eine flussratenabhängige Viskosität berücksichtigen [28]. Zusätzlich haben rheologische Experimente aber auch das Auftreten von sogenannten elastischen Turbulenzen schon bei sehr kleinen Flussraten bzw. Reynolds-Zahlen gezeigt [29]. Dies kann zu starken Fluktuationen der Geschwindigkeit auf beliebigen Längenskalen und damit letztendlich zu turbulenter Strömung führen [29, 30, 31, 32]. So zeigt ein viskoelastisches Fluid ab einer gewissen Scherrate algebraisch abfallende Geschwindigkeitsfluktuationen, die denen der trägheitsbedingten Turbulenz ähneln [29]. Diese elastischen Turbulenzen haben ebenfalls deutliche Auswirkungen auf das Transportverhalten der Flüssigkeit und wurden daher bereits zur Verstärkung der Durchmischung von Teilchen bzw. Molekülen in mikrofluidischen Systemen vorgeschlagen [33].

Das Auftreten einer turbulenten Strömung auf beliebig kleinen Längenskalen ist gerade auch für den Fluss in porösen Medien interessant. In bisherigen Untersuchungen

wurden aufgrund der sehr kleinen Reynolds-Zahlen Turbulenzen häufig vernachlässigt. Das Transportverhalten in turbulenter Strömung ist daher kaum oder nur in einfachen Geometrien untersucht [34]. Die hier gezeigten Experimente veranschaulichen die deutliche Erhöhung der Dispersion, d. h. der Verteilung von Kolloidteilchen aufgrund von elastischer Turbulenz. Physikalisch lässt sich dies durch einen effektiven Dispersionskoeffizienten beschreiben, der deutlich größer ist, als im entsprechenden laminaren Fluss. Das Flussfeld zeigt für viskoelastische Fluide, im Gegensatz zum laminaren Fluss Newtonscher Fluide, eine morphologische Veränderung in Abhängigkeit vom angelegten Druck.

Zuletzt werden im Ausblick Vorschläge zur Erweiterung der hier diskutierten Modelle sowie deren weitere Untersuchung diskutiert.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und entsprechen den Referenzen [20, 35]:

- Christian Scholz, Frank Wirner, Yujie Li and Clemens Bechinger, *Measurement of permeability of microfluidic porous media with finite-sized colloidal tracers*, *Exp. Fluids* (2012) 53:1327-1333
- Christian Scholz, Frank Wirner, Jan Götz, Ulrich Rüdde, Gerd E. Schröder-Turk, Klaus Mecke and Clemens Bechinger, *Permeability of Porous Materials Determined from the Euler Characteristic*, *Phys. Rev. Lett.* 109, 264504 (2012)
- Christian Scholz, Frank Wirner, Juan Ruben Gomez-Solano and Clemens Bechinger, *Enhanced Dispersion by Elastic Turbulence in Porous Media*, *Europhys. Lett.* 107, 54003 (2014)

Kapitel | 2

Morphologie poröser Medien

Die geometrische Beschreibung poröser Medien, sowie deren Formationsprozesse, ist in sich ein umfangreiches Forschungsgebiet. In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Methoden zur geometrischen Beschreibung poröser Strukturen eingeführt. So wird zunächst die integralgeometrische Beschreibung durch sogenannte Minkowski-Funktionale behandelt. Außerdem werden in diesem Kontext Boolesche Modelle als stochastische Modelle für poröse Strukturen eingeführt, sowie die funktionalen Zusammenhänge zwischen Booleschen Modellen und deren korrespondierenden Minkowski-Funktionalen erläutert.

2.1. Porosität und Umfang

Die grundlegende Eigenschaft einer porösen Struktur ist, wie der Name schon sagt, die Porosität ϕ . Eine poröse Struktur besteht dabei im allgemeinen aus der Matrix, d. h. dem zusammenhängenden Festkörper, der die Struktur bildet und des Porenraums, d. h. dem Teil, der leer oder z. B. mit einem Gas oder einer Flüssigkeit gefüllt ist. Damit lässt sich nun die Porosität wie folgt definieren: Sei das Volumen* des Porenraumes V und das Gesamtvolumen des Systems V_0 , so ist $\phi = V/V_0$. Analog lässt sich aus dem Volumen der Matrix der Struktur V_m ein $\phi_m = V_m/V_0$ definieren. Da $V_0 = V + V_m$ gilt folglich $\phi = 1 - \phi_m$.

Eine weitere elementare Eigenschaft ist die Größe der Oberfläche P (Perimeter), d. h. der Grenzfläche[†] zwischen Porenraum und Matrix.

Es ist zweckmäßig beide Größen auch für den von außen direkt zugänglichen Porenraum zu definieren, da eingeschlossene Poren beispielsweise nicht zum Transport beitragen. Man nennt diese Größen dann offene Porosität ϕ_o und offenen Perimeter P_o . Der Zusammenhang zwischen ϕ_o und ϕ ist für Zufallsstrukturen in der Regel nicht trivial, da es sich dabei um nichtlokale, d. h. die Morphologie des ganzen zusammenhängenden Porenraums betreffende, Eigenschaften handelt. Dennoch ist die Kenntnis dieser Größen offensichtlich notwendig, weshalb das kritische Verhalten von ϕ_o beispielsweise in der Perkolationsstheorie untersucht wird.

*bzw. die Fläche in 2D

†bzw. der Grenzlinie in 2D

Bei Porosität und Perimeter handelt es sich um gemittelte Größen. Sie beinhalten also keine direkte Information über die konkrete Mikrostruktur eines porösen Mediums, sind dafür aber leichter zu messen. Eine Verallgemeinerung dieser Größen, die im Rahmen der Integralgeometrie hergeleitet werden, stellen die Minkowski-Funktionale dar. Dabei lässt sich zeigen, dass es immer eine endliche Anzahl von Maßen gibt, die wie V und P additiv und translationsinvariant sind [36, 37, 38, 39]. Im Folgenden werden die Minkowski-Funktionale beispielhaft im zweidimensionalen Raum definiert und diskutiert.

2.2. Minkowski-Funktionale

Bei den Minkowski-Funktionalen handelt es sich um integralgeometrische Größen, d. h. Volumen- und Oberflächenintegrale, die dazu genutzt werden können, um Zufallsstrukturen geometrisch zu charakterisieren [40].

Im euklidischen Raum \mathbb{E}^2 sind die Minkowski-Funktionale für eine kompakte Menge A durch

$$W_0(A) = \int_A d^2\mathbf{r} \quad , \quad (2.1)$$

$$W_1(A) = \frac{1}{2} \int_{\partial A} d\mathbf{r} \quad , \quad (2.2)$$

$$W_2(A) = \frac{1}{2} \int_{\partial A} \frac{1}{R} d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

gegeben, wobei R der lokale Krümmungsradius ist [40]. Allgemein lässt sich zeigen, dass es in d Dimensionen immer nur $d + 1$ unabhängige integralgeometrische Funktionale gibt, die additiv und invariant unter Bewegungstransformation sind (Hadwiger's Theorem [36]). Es ist zweckmäßig W_0 , W_1 und W_2 in Relation zu den in der mathematischen Topologie gebräuchlichen Größen zu setzen. Es kann gezeigt werden, dass die so definierten Funktionale bis auf Normierung äquivalent zur Fläche V , Perimeter P und der Euler-Charakteristik χ von A sind [40]:

$$V = W_0 \quad , \quad (2.4)$$

$$P = 2W_1 \quad , \quad (2.5)$$

$$\chi = W_2/\pi \quad . \quad (2.6)$$

Die topologische Bedeutung der Euler-Charakteristik in 2D ist die Differenz in der Anzahl der zusammenhängenden Komponenten von A und seinem Komplement $\mathbb{E}^2 \setminus A$, wie in Abbildung 2.1 illustriert [41].

Die Gleichungen (2.1)–(2.3) ergeben beispielsweise für eine Kreisscheibe mit Radius r

$$W_0(A) = \int_A r dr d\phi = \pi r^2 \quad , \quad (2.7)$$

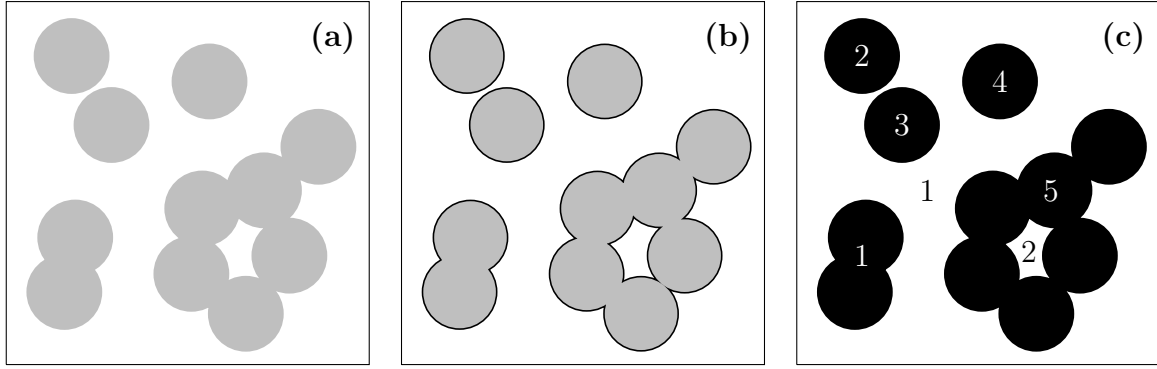


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Minkowski-Funktionale, bzw. (a) der Fläche V , (b) des Perimeters P und (c) der Euler-Charakteristik χ . Durch Abzählen der weißen und schwarzen Zusammenhangskomponenten und Differenzbildung erhält man χ . Da der offene Rand (#1) nicht mitgezählt wird, ergibt sich also $\chi = 1 - 5 = -4$.

$$W_1(A) = \int_{\partial A} \frac{1}{2} r d\phi = \pi r \quad , \quad (2.8)$$

$$W_2(A) = \int_{\partial A} \frac{1}{2r} r d\phi = \pi \quad . \quad (2.9)$$

Aufgrund ihrer charakterisierenden Eigenschaften lassen sich Minkowski-Funktionale auch zur Bildanalyse verwenden [18, 42], insbesondere wenn die Bilder Zufallsstrukturen enthalten, die durch Fourier-Transformation oft nicht anschaulich charakterisiert werden können. Da es sich dabei in der Regel um endliche nicht-periodische Bilder handelt, muss die Rolle des offenen Randes (weiße Zusammenhangskomponente #1 in Abbildung 2.1) durch Konvention festgelegt werden. Im Folgenden wird, sofern nichts gegenteiliges angegeben, dieser umgebende Rand nicht mitgezählt.*

Will man Minkowski-Funktionale verwenden, um Graustufenbilder, also kontinuierliche Intensitätsverteilungen, zu untersuchen, muss man außerdem einen Schwellwertparameter ψ einführen. Die Bilder werden dann in Abhängigkeit von ψ in Binärbilder konvertiert, von denen dann die Minkowski-Funktionale bestimmt werden können. So erhält man ein $V(\psi)$, $P(\psi)$ und $\chi(\psi)$. Diese Methode konnte z. B. erfolgreich zur Charakterisierung von Turing Mustern, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, verwendet werden [17]. Auf diese Weise werden in Kapitel 6 auch die Geschwindigkeitsfelder in Booleschen Modellen charakterisiert.

Die analytischen Zusammenhänge zwischen Minkowski-Funktionalen und einigen Zufallsstrukturen sind außerdem, wie im Folgenden gezeigt, analytisch bekannt. Dies ermöglicht letztendlich eine Rekonstruktion[†] beliebiger poröser Strukturen entsprechend ihrer Minkowski-Funktionale [15].

*Für die Definition der Euler-Charakteristik χ_o der offenen Phase wird dieser Rand hingegen berücksichtigt.

[†]Rekonstruktion ist in diesem Zusammenhang morphologisch gemeint. Das heißt, die rekonstruierte Struktur hat ähnliche morphologische Eigenschaften, ist aber nicht notwendigerweise identisch.

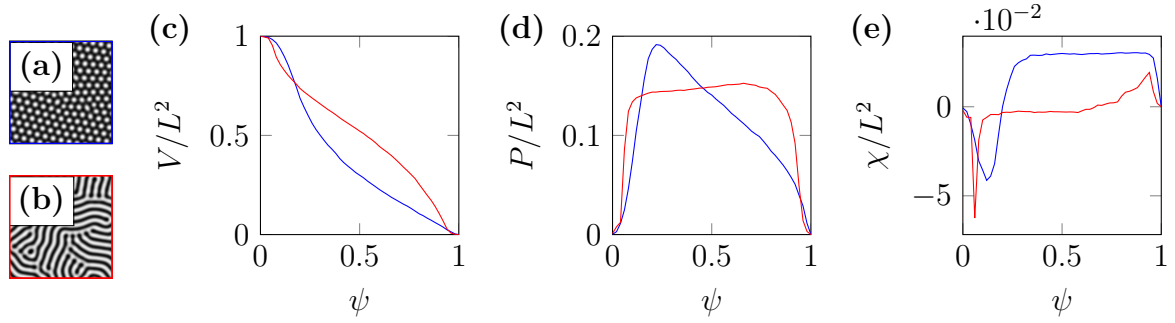


Abbildung 2.2.: Minkowski-Funktionale zur Analyse von Turing Mustern. (a) Hexagonale Phase und (b) lamellare Phase. (c)-(e) Korrespondierende ψ -abhängige Minkowski-Funktionale V , P und χ beider Muster im Vergleich. Die unterschiedliche Morphologie der Muster ist in den Minkowski-Funktionalen klar erkennbar.

2.3. Boolesche Modelle

2.3.1. Definition

Naturgemäß kann der Formationsprozess poröser Medien nahezu beliebig kompliziert sein. Zur mathematischen Modellierung ist es daher zweckmäßig, vereinfachte Prozesse zu definieren, die dann als Minimalmodell natürlicher poröser Medien dienen. Ein Beispiel aus der stochastischen Geometrie sind Boolesche Modelle [37, 38, 39]. Dabei werden in einem Poisson Prozess zufällige Punkte einer Ebene bzw. eines Raumes ausgewählt. Das bedeutet, in einem endlichen Intervall bzw. einer Ebene werden zufällige gleichverteilte Punkte ausgewählt. Die Häufigkeit der Punkte in einem gewissen Teilintervall bzw. einem Teil der Ebene genügt im Fall unendlich vieler Punkte sowie unendlich kleinen Teilintervallen einer Poisson-Verteilung (Poissonscher Grenzwertsatz). Diese Punkte dienen als Zentrum für einzelne Körner (z. B. Polygone, Kreisschreiben oder Ellipsen) bzw. einer Verteilung von Körnern, die dann die Ebene teilweise bedecken. Für monodisperse Körner ist solch einen Prozess auch ein Standardbeispiel der Kontinuumsp Perkolation [39]. Hier ist ein direkter Zusammenhang zur diskreten Gitterperkolation gegeben. Es kann gezeigt werden, dass die statischen geometrischen Eigenschaften in solchen Modellen dasselbe kritische Verhalten zeigen und durch die gleichen Potenzgesetze beschrieben werden können [43]. Für dynamische Eigenschaften wie der Leitfähigkeit und der Permeabilität geht man allerdings davon aus, dass dies zumindest in höheren Dimensionen nicht mehr der Fall sein muss [44]. Formal lässt sich ein Boolesches Modell wie folgt definieren [40]:

Sei \mathfrak{A} der Ring aller geschlossenen konvexen Untermengen A des \mathbb{R}^d (Körner) und \mathfrak{G} die Gruppe aller Drehungen und Translationen g in \mathbb{R}^d . Wählen wir nun $A_i \in \mathfrak{A}$, $i = 1, \dots, N$ und $g_i \in \mathfrak{G}$, $i = 1, \dots, N$, so erhält man als Vereinigungsmenge

$$\mathfrak{A} = \bigcup_{i=0}^N g_i A_i \quad . \quad (2.10)$$

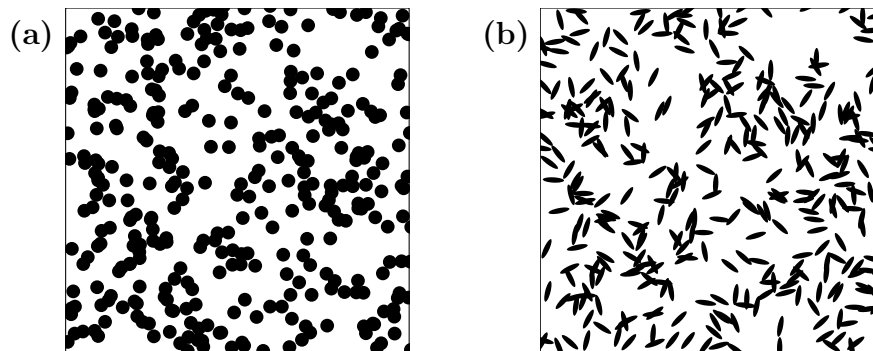


Abbildung 2.3.: Beispiele für Boolesche Modelle. (a) Realisierung einer Struktur mittels 'Swiss-Cheese' bzw. als Boolesches Modell, also zufällig überlappende monodisperse Kreisscheiben. (b) Boolesches Modell aus zufällig überlappenden und isotrop rotierten monodispersen Ellipsen mit Aspektverhältnis 4.

Bei Booleschen Modellen wählen wir nun N zufällige, gleichverteilte und unabhängige g_i in einer d -dimensionalen Box Ω der Länge L . Die einfachste Realisierung eines solchen Modells ist das sogenannte Swiss-Cheese Modell, bei dem als Korn eine Kreisscheibe (bzw. in drei Dimensionen eine Kugel) gewählt wird. Die so erhaltene durchlöcherter Ebene erinnert an eine Käsescheibe, wie in Abbildung 2.3(a) zu sehen, daher auch der Name Swiss-Cheese.

Jede resultierende Struktur ist dann durch die Art und Verteilung der gewählten Körner sowie deren Anzahl N , bzw. der Dichte $\rho = N/L^2$ charakterisiert.* Aufgrund der zufälligen Verteilung der Körner gibt es in einem endlichen System natürlich unendlich viele Möglichkeiten die Körner zu platzieren. Daher wird eine so erhaltene Struktur auch als Realisierung des Booleschen Modells bezeichnet. Zur Herleitung der mathematischen Eigenschaften mittelt man dann über das Ensemble aller möglichen Strukturen, oder aber man geht von einem unendlich großen System aus.

2.3.2. Minkowski-Funktionale Boolescher Modelle

Die Minkowski-Funktionale W_0 , W_1 und W_2 , bzw. deren Mittelwerte, lassen sich für Boolesche Modelle exakt aus den Minkowski-Funktionalen der Körner w_0 , w_1 und w_2 berechnen [40]. Die Bedeckungswahrscheinlichkeit W_0/L^2 der Ebene ergibt sich direkt aus der Poisson-Verteilung. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gebiet nicht durch Körner bedeckt ist, ist demnach gerade $\exp(-\rho w_0)$. Damit lassen sich die Minkowski-Funktionale

*In der Mathematik wird ein Modell implizit über die sogenannte Intensität λ definiert. Für eine bestimmte Realisierung mit Intensität λ folgen dann die N einer Poisson Verteilung mit Mittelwert $\langle N \rangle = \lambda \cdot L^2$ [37, 39]. Diese Definition ist von Vorteil, wenn man von vornherein an den Mittelwerten stochastischer Variablen interessiert ist. Da in dieser Arbeit jedoch die geometrischen Eigenschaften endlicher Strukturen behandelt werden, bezieht sich N immer auf eine konkrete Struktur und stellt keinen Mittelwert dar.

durch

$$W_0(\rho)/L^2 = 1 - \exp(-\rho w_0), \quad (2.11)$$

$$W_1(\rho)/L^2 = \rho w_1 \exp(-\rho w_0), \quad (2.12)$$

$$W_2(\rho)/\pi L^2 = \rho \left(\frac{w_2}{\pi} - \frac{(2w_1)^2}{4\pi} \rho \right) \exp(-\rho w_0) \quad (2.13)$$

ausdrücken.* Die Größe W_1 korrespondiert anschaulich zum Gesamtumfang der einzelnen Körner, wobei dieser aufgrund der Überlappung gerade um $\exp(-\rho w_0)$ reduziert ist. Für W_2 erhält man hingegen zwei Terme mit entgegengesetztem Vorzeichen. Einer der Terme korrespondiert dabei zur Summe der w_2 der einzelnen Körner, die wiederum aufgrund der Überlappungswahrscheinlichkeit mit $\exp(-\rho w_0)$ gewichtet wird. Dieser Term dominiert für geringe Korndichten. Allerdings kommt noch ein zweiter Term hinzu, da durch Überlappen auch eingeschlossene Gebiete entstehen können. Dieser Term korrespondiert gerade zum Verhältnis aus Oberfläche und Volumen der Körner.

Bezieht man die Minkowski-Funktionale auf die leere Phase, so erhält man

$$W'_0(\rho)/L^2 = \exp(-\rho w_0), \quad (2.14)$$

$$W'_1(\rho)/L^2 = \rho w_1 \exp(-\rho w_0), \quad (2.15)$$

$$W'_2(\rho)/\pi L^2 = -\rho \left(\frac{w_2}{\pi} - \frac{(2w_1)^2}{4\pi} \rho \right) \exp(-\rho w_0). \quad (2.16)$$

Die Relationen (2.11)–(2.13) sind invertierbar, da für konvexe Körner gilt $w_2 = \text{const} = \pi$, sodass sich ein beliebiges poröses Material durch Boolesche Modelle annähern lässt, indem aus den globalen Minkowski-Funktionalen die lokalen Funktionale berechnet werden und dann nach entsprechenden Körnern bzw. einer Verteilung von Körnern gesucht wird, die im Mittel ein Volumen w_0 und eine Oberfläche w_1 besitzen [15]. Gleichung (2.14), (2.15) und (2.16) sind in Abbildung 2.4(a)–(c) in Abhängigkeit von ρ gezeigt. W_0 nimmt, wie schon diskutiert, exponentiell mit ρ ab. Dagegen hat W_1 ein Maximum bei $\rho = 1/w_0$. Hier wird also die Oberfläche maximal. W_2 besitzt hingegen eine Nullstelle für $\rho = 4\pi/(2w_1)^2$. Für überlappende Kreise sind diese Punkte gerade identisch, nicht jedoch für überlappende Ellipsen, wie die in Abbildung 2.3(b) gezeigte Struktur. Verwendet man die Gleichungen (2.4), (2.5) und (2.6) lassen sich N , P und χ auch in Abhängigkeit der Porosität schreiben. Die resultierenden normierten Größen sind in Abbildung 2.4(d)–(f) dargestellt. N divergiert für $\phi \rightarrow 0$, d. h. man benötigt unendlich viele Körner um die Ebene vollständig zu bedecken. Wie schon aus W_1 abzuleiten ist, hat P ein Maximum bei $\phi = \exp(-1)$. Die Nullstelle von χ und deren Zusammenhang mit der Perkolationstheorie wird in Abschnitt 2.3.3 diskutiert.

Die Gültigkeit dieser Gleichungen lässt sich auch numerisch bestätigen, wie der Vergleich zwischen Simulation und Theorie in [45] zeigt. Dabei ist allerdings darauf zu achten,

*Da die Relationen nur für die Mittelwerte der Minkowski-Funktionale gelten, ist hier auch die Dichte über die mittlere Anzahl von Teilchen definiert, d. h. $\rho = \langle N \rangle / L^2$.

dass die Körner als Polygonzüge modelliert werden, da bei einer Diskretisierung auf Gittern deutliche Abweichungen durch eingeschlossene Pixel, bzw. Gitterplätze entstehen.

2.3.3. Perkolation in Booleschen Modellen

Perkolationstheorie und Boolesche Modelle stehen in engem Zusammenhang. Tatsächlich sind Boolesche Modelle ein Spezialfall der sogenannten Kontinuumsperkolation, bei der man im Vergleich zur Gitterperkolation den Übergang von einer losen zu einer zusammenhängenden Phase von kontinuierlichen Objekten oder Feldern betrachtet [46].

Während für diskrete Systeme, d. h. Perkolation auf Gittern, geometrische und physikalische Eigenschaften relativ genau bekannt sind und für Perkolationsschwelle und kritische Exponenten sogar analytische Ergebnisse auf einigen Gittern gefunden wurden (siehe [47] für einen Überblick), sind im Bereich der Kontinuumsperkolation keine analytischen Ergebnisse und nur einige numerische Näherungen bekannt [48, 49, 50]. Die Perkolationsschwelle ist definiert, als diejenige Porosität ϕ_c , ab der in einem unendlich großen System ein perkolierender Cluster existiert, d. h. eine Zusammenhangskomponente, die sich (bezüglich einer bestimmten Konnektivitätsregel) über das gesamte System erstreckt. Diese Definition macht offensichtlich nur für unendlich große Systeme Sinn, da es für endliche Systeme unterschiedliche Realisierungen mit identischem ϕ geben kann, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit perkolieren oder auch nicht. Diese kritische Porosität ist mit einer kritischen Dichte ρ_c über Gleichung (2.11) verknüpft.

Dynamische Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Permeabilität und Elastizität werden für Modelle der Kontinuumsperkolation z. T. kontrovers diskutiert [44, 51]. Inwiefern diese Größen durch universelle Exponenten beschrieben werden können, oder ob Sie von der konkreten Form der Körner abhängen ist nicht abschließend geklärt. Dies stellt jedoch eine signifikante Schwierigkeit dar, da beispielsweise die Perkolationsschwelle zur mathematischen Beschreibung von Transporteigenschaften bekannt sein muss. Gerade für natürliche poröse Medien ist die Bestimmung von ϕ_c aber eine noch größere Herausforderung, da die Entstehungsprozesse nicht genau bekannt oder mathematisch sehr kompliziert sind. Ein möglicher Ausweg ist die Abschätzung von ϕ_c durch die Euler-Charakteristik eines entsprechenden Booleschen Modells, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

2.3.4. Zusammenhang zwischen Euler-Charakteristik und Perkolation

Aus Gleichung (2.14) und (2.16) folgt, dass die Euler-Charakteristik $\chi(\phi)$ für Boolesche Modelle im Kontinuum eine Nullstelle für

$$\phi_0 = \exp\left(-\frac{4\pi w_0}{(2w_1)^2}\right) \quad (2.17)$$

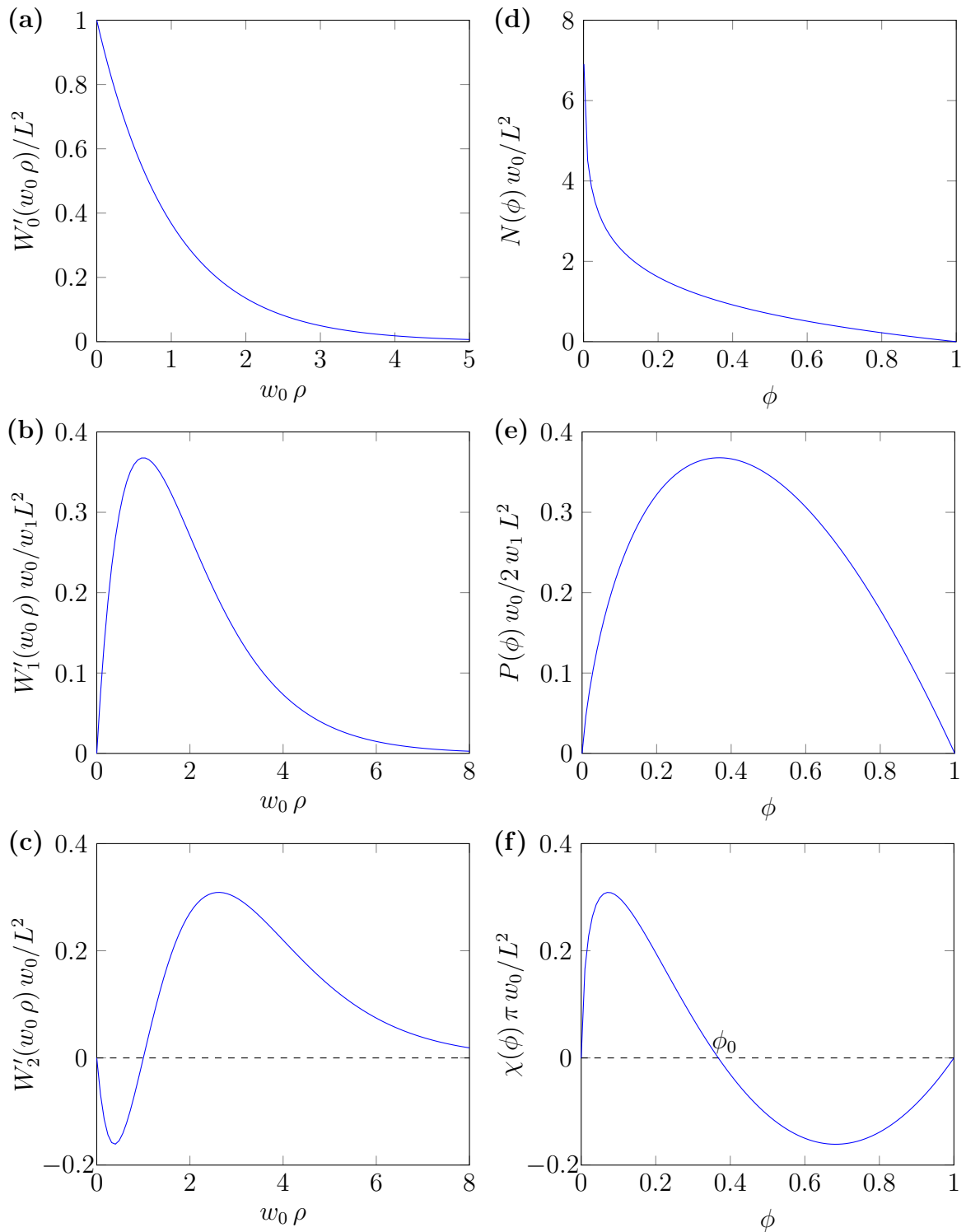


Abbildung 2.4.: (a)–(c) Minkowski-Funktionale W'_0 , W'_1 und W'_2 in Abhängigkeit der Korndichte für die leere Phase eines Booleschen Modells zufällig überlappender Kreise. (d)–(f) Daraus abgeleitet sind N , P und χ in Abhängigkeit der Porosität dargestellt.

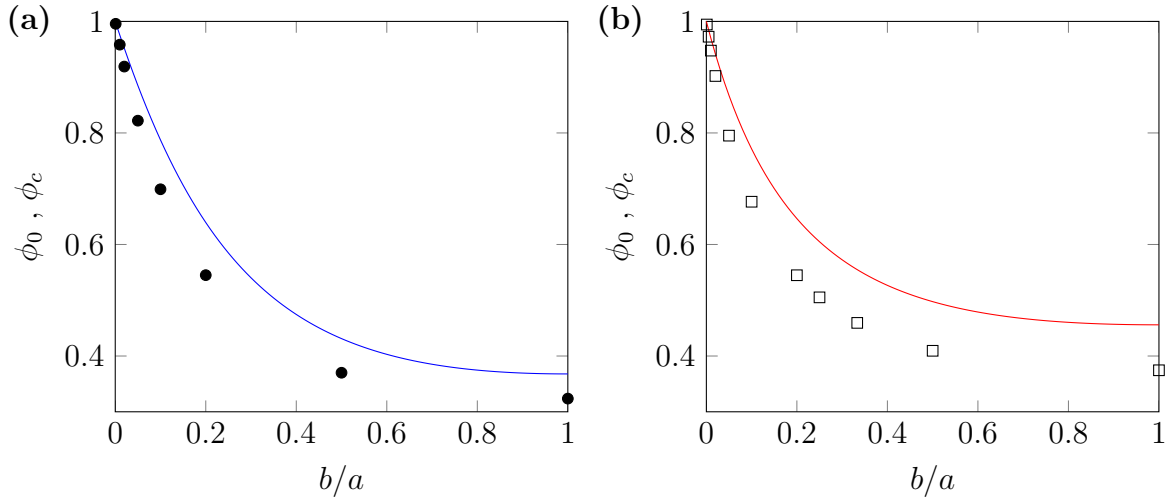


Abbildung 2.5.: Nullstelle ϕ_0 der Euler-Charakteristik (durchgezogene Kurven) im Vergleich zur Perkolationschwelle ϕ_c für (a) überlappende Ellipsen (●) und (b) Rechtecke (□) in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses. Die Nullstelle stellt in 2D eine obere Schranke der Perkolationschwelle dar [53]. Datenpunkte aus [48, 49, 50].

besitzt, wie auch in Abbildung 2.4(f) zu sehen ist. Dies korrespondiert gerade mit der Porosität, bei der die Anzahl der Einschlüsse gleich der Anzahl der überlappenden Körner ist. Es ist daher naheliegender ϕ_0 mit der Perkolationschwelle ϕ_c zu vergleichen. Tatsächlich stimmt für einige Beispiele der Gitterperkolations die Nullstelle von χ exakt mit der Perkolationschwelle überein. Es wird daher vermutet, dass es auch für die Kontinuumsperkolations einen Zusammenhang zwischen ϕ_0 und ϕ_c geben könnte [40, 52, 53]. Numerische Ergebnisse [53] deuten darauf hin, dass diese Nullstelle eine obere bzw. untere Schranke zur Perkolationschwelle darstellt, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, wo ϕ_0 für überlappende Ellipsen und Rechtecke mit Aspektverhältnis b/a aufgetragen ist (wobei a die große Halbachse bzw. lange Kante bezeichnet). Dabei gilt nach Gleichung (2.17) für Ellipsen

$$\phi_0 = \exp\left(-\frac{\pi^2 \sqrt{1-\varepsilon^2}}{4 E^2(\varepsilon)}\right), \quad (2.18)$$

mit $\varepsilon = \sqrt{1-b^2/a^2}$ und dem elliptischen Integral zweiter Ordnung $E(\varepsilon)$. Für Rechtecke erhält man

$$\phi_0 = \exp\left(-\pi \left(\frac{b}{a} + \frac{a}{b} + 2\right)\right). \quad (2.19)$$

Die Tatsache, dass ϕ_0 in zwei Dimensionen eine obere Schranke zur Perkolationschwelle darstellt, bedeutet anschaulich, dass an der Perkolationschwelle, die Zahl der Zusammenhangskomponenten beider Phasen unterschiedlich ist. Die Zahl der geschlossenen und offenen Poren ist bei ϕ_c also noch größer als die der Hindernisse, da sich dieses Verhältnis ja erst bei ϕ_0 umdreht. Gerade für Ellipsen ist der Unterschied zwischen ϕ_0 und ϕ_c jedoch im schlimmsten Fall nur ca. 20%.

Das Verschwinden der Euler-Charakteristik in der Nähe der Perkolationschwelle lässt daher vermuten, dass statische und dynamische Eigenschaften von Strukturen, die durch Boolesche Modelle charakterisierbar sind, näherungsweise durch die Euler-Charakteristik ausgedrückt werden können. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, kann diese Vermutung durch numerische und experimentelle Untersuchungen zur Permeabilität Boolescher Modelle empirisch und für hohe Porositäten auch analytisch, bestätigt werden.

2.4. Kritischer Porendurchmesser

Viele physikalische Probleme in porösen Medien, wie z. B. die Permeabilität, sind an gewisse Längenskalen gekoppelt. Eine wichtige Kenngröße, die in dieser Arbeit eine Rolle spielt, ist der kritische Porendurchmesser, der anschaulich gesprochen dem Flaschenhals der porösen Struktur entspricht. Stellt man sich vor, dass eine endlich große Kugel durch die Struktur transportiert werden soll, so kann das nur bis zu einer bestimmten Größe geschehen, da jede größere Kugel in der Engstelle stecken bleibt. Der Durchmesser dieser Kugel entspricht dem kritischen Porendurchmesser D_c [52].

Diese Größe kann experimentell aus Injektionsmessungen von Quecksilber gewonnen werden.* Dabei wird Quecksilber unter steigendem Druck in ein evakuiertes poröses Medium gepresst. Die eingedrungene Menge entspricht bei einem bestimmten Druck aufgrund der Oberflächenspannung von Quecksilber einem bestimmten Poren bzw. Kapillardurchmesser (Laplace-Young bzw. Washburn Gleichung [54]). Dabei konnte experimentell gezeigt werden, dass sich bei einem gewissen Druck die Menge des eingedrungenen Quecksilbers schlagartig erhöht. Dies wird darauf zurück geführt, dass das Quecksilber bei diesem Druck gerade den Flaschenhals überwinden und einen durchgängigen, d. h. perkolierenden, Cluster bilden kann.

Ist die Mikrostruktur des porösen Mediums bekannt, so lässt sich D_c auch numerisch bestimmen. Eine besonders anschauliche Methode verwendet die sogenannte euklidische Distanztransformation (EDT) [52, 55, 56, 57, 58]. Dabei wird jedem Ort in der leitenden Phase die kürzeste Entfernung zur nächsten Wand, d. h. der festen Phase, zugeordnet. Das resultierende Skalarfeld ist exemplarisch für ein Boolesches Modell in Abbildung 2.6 dargestellt.

Wie man sieht, bilden sich an den Punkten, die von mindestens zwei Rändern gleich weit entfernt sind, lokale Maxima aus, wodurch sich eine netzwerkartige Verknüpfung der Poren ergibt. Aus dieser Transformation kann nun der kritische Porendurchmesser ermittelt werden. Dazu wird die EDT mittels Schwellwert in ein binäres Schwarz-Weiß-Bild konvertiert. In Abhängigkeit des Schwellwert perkoliert dann entweder die eine oder die andere Phase. Genau am Übergang zwischen dieser Perkolationschwelle korrespondiert der Wert der EDT zum kritischen Porendurchmesser, was exemplarisch, für die erwähnte EDT aus Abbildung 2.6, in Abbildung 2.7 gezeigt ist.

* Bezogen auf den von außen zugänglichen Porenraum.

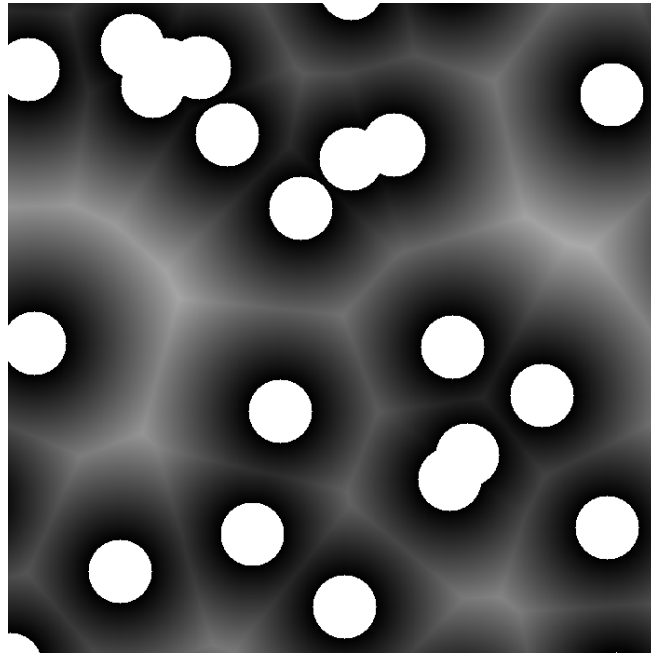


Abbildung 2.6.: Euklidische Distanztransformation (EDT) für eine Struktur aus zufällig überlappenden Kreisen. Der Grauwert korrespondiert zum Abstand zum nächstliegenden Hindernis, bzw. dessen Wand. Hindernisse sind weiß markiert.

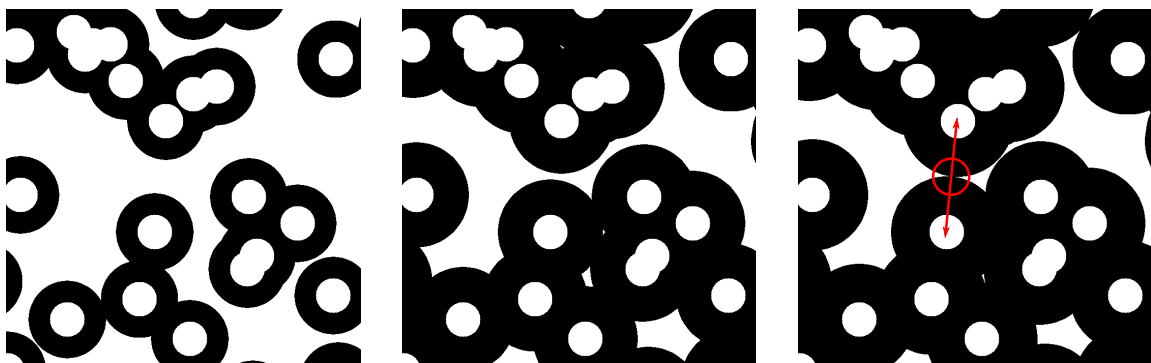


Abbildung 2.7.: Binärbilder aus Schwellwertbildung der EDT aus Abbildung 2.6. Ab einem Schwellwert ρ_c perkoliert die weiße Phase nicht mehr. Der korrespondierende Pore (roter Pfeil) entspricht gerade dem kritischen Porendurchmesser D_c .

Kapitel | 3

Fluidodynamik und Transporteigenschaften

Aus der Bewegungsgleichung des Fluids, d. h. der Navier-Stokes-Gleichung und den Randbedingungen, die durch die geometrische Strukturen des porösen Mediums gegeben sind, folgen alle grundlegenden Flusseigenschaften der Struktur. Da aber in fast allen Fällen, aufgrund der komplexen Mikrostruktur, keine analytische Lösung bekannt ist, kommt eine Reihe von empirischen Gesetzen zur Anwendung.

In diesem Kapitel werden daher zunächst die Grundlagen der Hydrodynamik für Newtonsche und nicht-Newtonsche Fluide behandelt und semi-empirische Relationen zur Permeabilität poröser Medien sowie der hydrodynamischen Dispersion eingeführt.

3.1. Fluidodynamik in porösen Medien

3.1.1. Newtonsche Fluide

Navier-Stokes Gleichung

Grundsätzlich kann die Dynamik von Newtonschen Flüssigkeiten (d. h. Flüssigkeiten deren Viskosität nicht von der Scherrate abhängt) vollständig durch die Navier-Stokes-Gleichung

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \right) \mathbf{v} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + f_{\text{ext}} \quad (3.1)$$

beschrieben werden [10]. Diese Gleichung entspricht der Newtonschen Bewegungsgleichung für ein Kontinuum, unter der Annahme, dass ein Druck p auf eine Flüssigkeit der Dichte ρ ausgeübt wird und Flüssigkeitsschichten untereinander eine Reibungskraft ausüben, wenn sie sich relativ zueinander bewegen, deren Stärke durch die Viskosität η beschrieben wird. Unter f_{ext} werden alle sonstigen externen Kräfte zusammengefasst, die noch auf das Fluid wirken, wie z. B. die Gravitation. Als Lösung erhält man ein Flussfeld \mathbf{v} , welches die Bewegung des Fluids beschreibt. Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt aufgrund der Trägheitsterme, d. h. der Zeitableitung und des nicht linearen

Wirbelterms, in der Regel eine komplexe zeitabhängige Bewegung des Fluids. Diese Turbulenzen dominieren das Fließverhalten von Flüssigkeiten und Gasen in unserer Alltagserfahrung (z.B. beim Umrühren eines Kaffees). Insbesondere auf kleinen Längenskalen, z.B. in der Mikrostruktur eines porösen Mediums (wo viskose Kräfte den Fluss dominieren), verhält sich ein Newtonsches Fluid jedoch völlig anders. In diesem Fall lässt sich die Bewegungsgleichung signifikant zur sogenannten Stokes-Gleichung vereinfachen. Durch Transformation der Koordinaten kann man zeigen, dass sich Gleichung (3.1) auf die Form

$$\text{Re} \left(\frac{\partial}{\partial t'} + \mathbf{v}' \nabla' \right) \mathbf{v}' = -\frac{\nabla' p'}{\eta} + \Delta' \mathbf{v}' + \frac{f'_{\text{ext}}}{\eta} \quad (3.2)$$

bringen lässt. Dabei ist die sogenannte Reynolds-Zahl $\text{Re} = \rho v l / \eta$ durch eine charakteristische Geschwindigkeit v und eine charakteristische Länge l gegeben [10]. In dieser Form ist der Gleichung nun anzusehen, dass es für $\text{Re} \rightarrow 0$ genügt, die rechte Seite der Gleichung zu lösen. Die so erhaltene Gleichung wird als Stokes-Gleichung bezeichnet:

$$-\nabla p' + \eta \Delta' \mathbf{v}' + f'_{\text{ext}} = 0 \quad . \quad (3.3)$$

Die (Navier-)Stokes-Gleichung enthält alle gesuchten Observablen $((\rho), \mathbf{v}, p)$. Da hier aber die Zahl der Unbekannten größer als die der Gleichungen ist, benötigt man zur vollständigen Beschreibung eines Flussproblems allerdings noch eine weitere Gleichung, die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad . \quad (3.4)$$

Für inkompressible Fluide vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\nabla \mathbf{v} = 0 \quad , \quad (3.5)$$

was anschaulich bedeutet, dass das Geschwindigkeitsfeld weder Quellen noch Senken enthalten darf.

Da die Stokes-Gleichung völlig zeitumkehrinvariant ist, ergeben sich bedeutende Konsequenzen für mikroskopische Systeme. So kann ein mikrofluidischer Schwimmer z. B. nicht wie ein makroskopischer Organismus schwimmen. Ein Mensch kann sich beispielsweise unter Ausnützung der Trägheitseffekte im Wasser, wie z.B. beim Brustschwimmen, in eine Richtung stoßen. Mikroben hingegen können eine Fortbewegung nur durch eine asymmetrische Bewegung erzeugen, um so die Zeitumkehrinvarianz der Stokes-Gleichung zu brechen [59].

Aus der Stokes-Gleichung lässt sich noch eine weitere Vereinfachung im Fall poröser Medien herleiten, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird.

Darcy Gleichung und Permeabilität

Mit Hilfe der Navier-Stokes-Gleichung lässt sich im Prinzip das mikroskopische Flussfeld \mathbf{v} innerhalb einer porösen Struktur bestimmen. Dies ist allerdings selbst im Bereich kleiner Re mit erheblichem numerischen Aufwand, sowie konzeptionellen Schwierigkeiten verbunden. Allerdings ist im Falle poröser Medien in der Regel nur der mittlere Fluss

$\bar{\mathbf{q}} = \phi \bar{\mathbf{v}}$ in einem Raumelement von Interesse, wobei $\bar{\mathbf{v}}$ die mittlere Flussgeschwindigkeit darstellt.

Nun lässt sich aus Gleichung (3.3) und (3.5) mit Hilfe des Raum-Mittelungs-Theorems (engl. spatial averaging theorem) die sogenannte Darcy Gleichung herleiten [14, 60]:

$$\bar{\mathbf{q}} = -\frac{k}{\eta} \nabla p \quad . \quad (3.6)$$

Hier wird davon ausgegangen, dass man ein poröses Medium als Kontinuum betrachten kann und der mittlere Fluss zum angelegten Druck proportional ist. Das Darcy Gesetz ist damit äquivalent zum Ohmschen Gesetz in der Elektrostatik. Die Proportionalitätskonstante k wird als Permeabilität bezeichnet und beschreibt das Leitungsvermögen, bzw. den Widerstand, welches das poröse Medium dem Fluss entgegen bringt. Obwohl dies eine gravierende Vereinfachung des mikroskopischen Verhaltens darstellt, lässt sich der Fluss durch poröse Medien sehr gut durch Gleichung (3.6) beschreiben, solange man im Bereich kleiner Re bleibt. Ein konzeptionelles Problem bleibt allerdings bestehen, da nun zwar nicht mehr der mittlere Fluss, dafür aber die Permeabilität in komplexer Weise von der Mikrostruktur des porösen Materials abhängt [14]. Daher stellt sich die Frage, inwiefern die Permeabilität durch die Mikrostruktur festgelegt werden kann, ohne die Stokes-Gleichung explizit zu lösen. Dafür kommen beispielsweise, wie schon in Kapitel 2 erwähnt, die Minkowski-Funktionale in Frage. Diese Problematik wird ausführlich in Abschnitt 3.2 diskutiert. Zunächst werden aber noch die Grundlagen nicht-Newtonscher Fluide dargestellt, da sich dabei grundsätzliche Unterschiede zum bisher besprochenen Verhalten ergeben.

3.1.2. Nicht-Newtonsche Fluide

Da es sich bei reinem Wasser, welches die häufigste Flüssigkeit auf der Erdoberfläche darstellt, um ein Newtonsches Fluid handelt (benannt nach Isaac Newton, der in seiner Arbeit von einer konstanten Viskosität ausging [61, 62]), sind wir geneigt davon auszugehen, dass sich die Mehrheit der Flüssigkeiten genauso verhält. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine überwiegende Zahl von Fluiden ein völlig anderes dynamisches Verhalten zeigt als Wasser [63]. Solche Flüssigkeiten nennt man im allgemeinen nicht-Newtonsch. Es gibt im wesentlichen zwei Effekte die nicht-Newtonsche Fluide von Newtonschen Fluiden unterscheiden. Dies ist zum einen eine nicht lineare Abhängigkeit der Scherspannung von der Scherrate $\dot{\gamma}$ und damit eine nicht-konstante Viskosität und zum anderen elastische Eigenschaften, d. h. das Fluid verhält sich unter bestimmten Umständen eher wie ein Festkörper, der durch ein Elastizitätsmodul beschrieben werden kann. Diese Definition ist sehr breit gefasst, da es in der Tat eine Vielzahl sehr unterschiedlicher nicht-Newtonscher Fluide gibt, deren Eigenschaften sich dennoch nicht gleichen. Wandfarbe, die beim Umrühren flüssig wird, in Ruhe (z.B. an der Wand) aber eher zäh ist oder dickflüssiger Ketschup, der durch Schütteln plötzlich aus der Flasche schießt, sind Beispiele aus dem Haushalt für nicht-Newtonsche Fluide. Umgekehrt gibt es auch Flüssigkeiten die durch Rühren fest werden. Ein relativ bekanntes Beispiel ist eine dichte wässrige

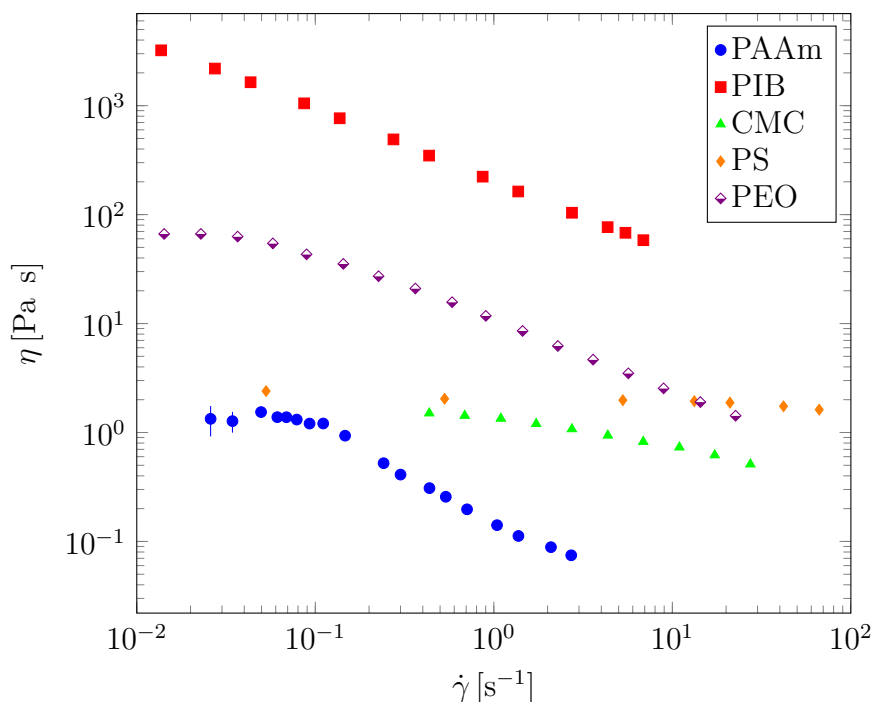


Abbildung 3.1.: Scherratenabhängige Viskosität von (a) 0.1% PAAm Lösung in H_2O bei 21°C . (b) 2% Polyisobutylene ($M_W = 15 \times 10^6$) in Primol 255 bei 25°C (c) 1% Carboxy methyl Cellulose in H_2O bei 25°C (d) Polystyrol ($M_W = 8.6 \times 10^5$) in Aroclor 1248 (PCB) bei 25°C (e) 2.5% Polyethyloxid (PEO) in H_2O ($M_W = 4 \times 10^6$). [(b)-(d) Daten aus [66]; (e) Daten aus [67]].

Lösung von Maisstärke, die durch Scherung fest wird [64]. Ein anderes extremes Beispiel für ein viskoelastisches Fluid ist Teer, ein scheinbarer Festkörper, wovon man sich durch einen kräftigen Schlag selbst überzeugen kann. Auf einer Zeitskala von mehreren Jahrzehnten offenbart er jedoch seine Eigenschaften als Fluid, verformt sich und bildet sogar Tropfen [65].

Obwohl nicht-Newtonsche Fluide ein beliebig komplexes Verhalten aufweisen können, heben sich drei Klassen besonders hervor. Die scherverdünnenden, scherverdickenden und viskoelastischen Fluide. Scherverdickend und scherverdünnend bezieht sich dabei auf die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (also entweder eine Verringerung der Viskosität oder eine Steigerung der Viskosität mit der Scherrate).

Bei viskoelastischen Fluiden wirkt das Fluid einer Scherung nicht mehr ausschließlich durch eine viskose Reibungskraft entgegen, sondern auch durch eine elastische Kraft. Eine große Klasse nicht-Newtonscher Fluide bilden z.B. Polymerlösungen. Diese haben eine scherabhängige Viskosität und auch elastische Eigenschaften. Die scherabhängige Viskosität unterschiedlicher scherverdünnender Polymerlösungen ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Nicht-Newtonsche Fluide weisen im Vergleich mit Newtonschen Fluiden in ihrer Dynamik eine völlig andere Zeitabhängigkeit auf. Mikroskopisch gesehen hängt dies zum Beispiel bei Polymerlösungen mit der Ausrichtung und der Dynamik der Polymermoleküle

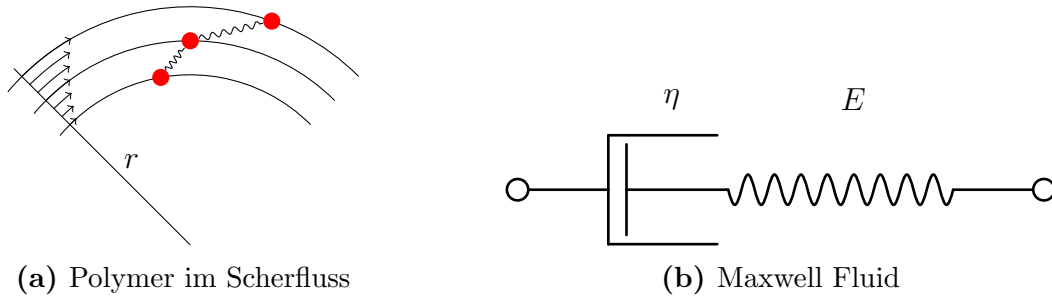


Abbildung 3.2.: Flussmodelle viskoelastischer Fluide (a) Polymer im Rotationsfluss. Die Scherrate des Flusses führt zu einer Ausrichtung bzw. Verformung des Moleküls, das hier als Kugel-Feder Kette dargestellt ist. (b) Schematische Darstellung des Maxwell-Modells viskoelastischer Fluide. Zwischen Fluidelementen wirkt demnach eine viskose Reibungskraft mit Viskosität η (dargestellt durch einen viskosen Dämpfer) und eine elastische Rückstellkraft mit Schermodul E .

ab [12, 66]. So führt ein Scherfluss zwangsweise zu einer Veränderung der Ausrichtung von Polymerketten. Das grundlegende Prinzip ist in Abbildung 3.2(a) in Form eines Kugel-Feder-Modells dargestellt. Dabei stellt man sich das Polymer als eine Kette von Kugeln vor, die durch Federn elastisch verbunden sind. Platziert man so eine Kette in einem ungestörten Scherfluss, so ergibt sich eine unterschiedliche Geschwindigkeit an unterschiedlichen Stellen. Diese Scherrung wirkt sich nun auf die Ausrichtung der Kette, aber aufgrund der elastischen Rückstellkraft auch auf die Dynamik des Fluids aus [68].

Ein vereinfachtes mechanisches Modell zur Beschreibung einer viskoelastischen Flüssigkeit ist das sogenannte Maxwell Fluid [12]. Dabei wirkt auf ein Fluidelement neben der Stokeschen Reibungskraft auch eine elastische Rückstellkraft (siehe Abbildung 3.2(b)). Nimmt man an, dass die elastische Rückstellkraft durch das Hooksche Gesetz gegeben ist, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen Spannung Σ und Zerrung ϵ durch

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\Sigma}{dt} + \frac{\Sigma}{\eta}, \quad (3.7)$$

wobei E das Schermodul darstellt. In diesem Modell geht man von konstanter Viskosität aus. Reale nicht-Newtonsche Fluide weisen aber in der Regel, wie schon erwähnt, gleichzeitig eine scherabhängige Viskosität und elastische Eigenschaften auf [66].

Je nach Scherrate ist auch eine Mischung aus Scherverdünnung und Verdickung möglich. Die theoretische Beschreibung erfolgt dann über semi-empirische bzw. effektive Modelle [12, 66]. Die direkte Herleitung aus den molekularen Wechselwirkungen des Fluids gelingt jedoch nicht ohne weiteres und ist ein Gegenstand aktueller Forschung [69].

Elastische Turbulenz

In viskoelastischen Flüssigkeiten kommt es aufgrund der elastischen Eigenschaften zu einer besonderen Form der turbulenten Strömung, der sogenannten elastischen Turbu-

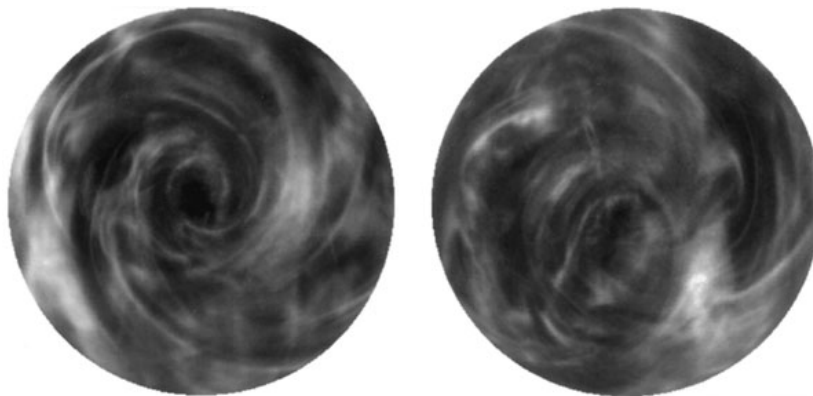


Abbildung 3.3.: Zwei Schnappschüsse elastischer Turbulenz im Rotationsfluss (Zwischen zwei gegeneinander rotierenden Kreisscheiben) für $Wi = 13$, $Re = 0.7$. Die Bilder entsprechen der Aufsicht auf die Probe. Das Flussfeld wird durch reflektierende Partikel sichtbar gemacht. Abbildung reproduziert aus [29].

lenz [29, 31]. Dieses Phänomen tritt im Rotationsfluss (siehe Abbildung 3.3) oder im Fluss durch gewundene Kanäle ab einer bestimmten Flussrate auf. Der Grund dafür ist die nicht lineare Wechselwirkung zwischen einer lokalen Scherung und den dispergierten Polymerelementen, wie in Abbildung 3.2(a) dargestellt. Die Strömung wird dann zeitabhängig und zeigt eine breite spektrale Leistungsdichte, die mit einem Potenzgesetz abfällt, was charakteristisch für auftretende Turbulenzen ist [32]. Während der Übergang zu turbulenter Strömung für viskose Flüssigkeiten durch die Reynoldszahl beschrieben wird, muss man bei viskoelastischen Fluiden die Weissenberg-Zahl $Wi = \lambda \cdot \dot{\gamma}$ berücksichtigen, wobei λ die Polymerrelaxationszeit der Flüssigkeit und $\dot{\gamma}$ die Scherrate ist. In Polymerlösungen lässt sich die Weissenberg-Zahl anschaulich als Grad der anisotropen Ausrichtung der Polymerelemente betrachten, die sich aufgrund einer Scherung des Flusses ergibt [70]. Dementsprechend ist für $Wi \rightarrow 0$ der Fluss rein viskos, für $Wi > 0$ dominieren auf kurzen Zeitskalen jedoch elastische Eigenschaften. Experimentell konnte festgestellt werden, dass elastische Turbulenz ab einer bestimmten kritischen Weissenberg-Zahl Wi_c auftritt. Es lässt sich theoretisch zeigen, dass diese Schwelle für gekrümmte Kanäle von der Breite und dem Krümmungsradius abhängt. In gekrümmten Kanälen, wie sie beispielsweise in mikrofluidischen Mischern verwendet werden, erhält man für die kritische Weissenberg-Zahl

$$Wi_c = 0.57 \cdot M_c \cdot \sqrt{0.1 + \frac{R}{\min\{W, H\}}}, \quad (3.8)$$

wobei R der Krümmungsradius, H die Höhe und W die Breite des Kanals ist [71]. M_c ist eine Materialkonstante, die vom jeweiligen Fluid (typische Größenordnung $M_c \approx 1$ [68]) abhängt. Die Scherrate ist in diesem Fall über die maximale Geschwindigkeit u_{\max} im Zentrum des Kanals definiert, d. h. $Wi_c = \lambda \dot{\gamma}_c = \lambda u_{\max} / \min\{W, H\}$. Typischerweise ist Wi_c in der Größenordnung von eins, da in der Regel Breite und Krümmungsradius der Kanäle ähnlich groß sind. Für die Strukturen in Kapitel 7 erhält man nach Gleichung (3.8) ebenfalls eine Größenordnung von eins.

3.2. Permeabilität poröser Medien

3.2.1. Archie Gesetz

Poröse Strukturen sind je nach Geometrie unterschiedlich gut leitfähig bzw. durchlässig für Fluide. Anschaulich gesprochen kann eine Flüssigkeit leichter hindurch fließen, wenn der Porenradius groß ist und die Flusspfade möglichst kurz sind. Der genaue Zusammenhang zwischen Permeabilität und Mikrostruktur ist jedoch nach wie vor ein ungelöstes Problem. Eine intuitive Annahme ist, dass die Permeabilität von hochporösen Strukturen größer als von Strukturen niedriger Porosität sein muss, die Permeabilität also monoton steigend von der Porosität, d. h. dem Volumenanteil der fluiden Phase, abhängen soll.

Ein generalisierter Ansatz ist durch

$$k \propto \phi^m \quad (3.9)$$

gegeben, wobei der Exponent m ein freier Parameter ist, der empirisch bestimmt werden muss. Zu Gleichung (3.9) existiert ein äquivalentes Gesetz, das die Leitfähigkeit σ einer porösen Struktur beschreibt, das sogenannte Archie Gesetz [54, 72]

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \phi^\nu \quad , \quad (3.10)$$

wobei σ_0 die Leitfähigkeit des Fluids ist. Nun ist aber aus der Perkolationsstheorie bekannt, dass poröse Strukturen bei einer von Null verschiedenen Porosität ihre Leitfähigkeit verlieren, da es keinen durchgehenden, d. h. perkolierenden Cluster der leitenden Phase mehr in der Struktur gibt. Das Archie Gesetz muss dahingehend erweitert werden zu

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^\nu \quad , \quad (3.11)$$

wobei ϕ_c die Perkolationschwelle, d. h. die Porosität ab der kein perkolierender Cluster der leitenden Phase mehr existiert, darstellt.

Will man nun Gleichung (3.9) erweitern, so muss ebenfalls die Perkolationschwelle berücksichtigt werden. Allerdings ergibt sich noch ein weiteres Problem. Im Gegensatz zu Gleichung (3.10) ist für Gleichung (3.9) die korrekte Normierung nicht selbstverständlich. Anders als die Leitfähigkeit, die für hohe Porositäten zur Leitfähigkeit des leitenden Materials übergeht, divergiert die Permeabilität, wenn kein Hindernis mehr den Fluss behindert (bzw. der Fluss wird dann nur durch externe Randbedingungen, wie der Systemgröße beschränkt). Durch Dimensionsanalyse wird klar, dass die Permeabilität die Einheit einer Fläche hat, d. h. durch eine oder mehrere Längenskalen festgelegt ist. Um nun Gleichung (3.9) entsprechend zu erweitern, muss diese Längenskala zunächst ermittelt werden. Allerdings existieren für dieses Problem lediglich semi-empirische Ansätze. Allgemein lässt sich zeigen, dass die Permeabilität allgemein durch zwei Parameter ausgedrückt werden kann [73, 74]:

$$k = L^2 \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad . \quad (3.12)$$

Dabei taucht neben der Leitfähigkeit auch eine effektive Länge L auf. Die Berechnung von L ist jedoch genauso aufwendig wie die direkte Berechnung von k [74]. Daher ist es in der Praxis in der Regel notwendig, auf Näherungslösungen oder effektive Beschreibungen von L zurück zu greifen. Einen solchen semi-empirischen Ansatz stellt das Katz-Thompson Gesetz dar.

3.2.2. Katz-Thompson Gesetz

Das Katz-Thompson Gesetz verknüpft die Permeabilität eines porösen Mediums mit der Leitfähigkeit der fluiden Phase [41, 75, 76], wobei gilt

$$k = cl_c^2 \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad . \quad (3.13)$$

Dabei ist c eine Konstante und l_c ein kritischer Porendurchmesser. Dieser Porendurchmesser entspricht dabei dem Flaschenhals der Struktur, d. h. es handelt sich um den Durchmesser der größten Kugel, die ungehindert durch das poröse Medium dringen kann [41]. Dieser Durchmesser lässt sich, wie in Abschnitt 2.4 besprochen, durch eine Quecksilber-Injektionsmessung experimentell bestimmen und ist dann identisch mit D_c . Die Konstante c in Gleichung (3.13) hängt dann aber von der genauen Form dieser kritischen Pore bzw. der Verteilung der Poren ab. Bei einer runden Pore und einer schmalen Verteilung erhält man analog zum Fluss durch ein rundes Rohr $c = 1/32$. In 2D bzw. bei unendlich ausgedehnten Platten erhält man $c = 1/12^*$.

Durch die Gleichungen (3.11) und (3.13) lässt sich nun die Permeabilität ausschließlich in Abhängigkeit von geometrischen Parametern berechnen, d. h.

$$k = cl_c^2 \left(\frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^\nu \quad . \quad (3.14)$$

Die verbleibende Schwierigkeit ist nun allerdings die Bestimmung von ϕ_c . Diese hängt, wie in Abschnitt 2.3.3 erläutert, von dem Bildungsprozess einer porösen Struktur ab und kann nicht aus einzelnen Realisierungen bzw. Proben bestimmt werden. Hinzu kommt die Schwierigkeit, dass in Booleschen Modellen bei endlichen Systemgrößen keine wohldefinierte Perkolationsschwelle existiert[†], sodass einzelne Proben nicht durch Gleichung (3.14) beschrieben werden können [47]. Es stellt sich die Frage nach einer alternativen geometrischen Charakterisierung die unabhängig von ϕ_c ist und für einzelne Proben bzw. Realisierungen bestimmt werden kann. Dazu werden in Kapitel 6 die dynamischen Transporteigenschaften in Relation zu den Minkowski-Funktionalen gestellt, was eine von ϕ_c unabhängige Vorhersage erlaubt.

*Dies gilt aber nur im Fall kleiner Dichten, bzw. einer schmalen Verteilung von Porenradien. Für eine breite Verteilung von Porenradien kann c deutlich kleiner sein [41].

[†]Das heißt, nur bei $\phi = 0$ würden endliche Systeme nie perkolieren.

3.3. Hydrodynamische Dispersion

Hydrodynamische Dispersion bezeichnet den Transport von ungelösten Teilchen oder Flüssigkeiten im hydrodynamischen Fluss eines Fluids [54, 77]. Im Speziellen bezieht sich der Begriff auf den Transport in porösen Medien. Wie im Falle der Leitfähigkeit lässt sich Dispersion nur in einfachen Geometrien analytisch vollständig beschreiben. Bei komplexen Geometrien muss man hingegen auf effektive Modelle zurückgreifen.

3.3.1. Dispersionsmechanismen

Grundsätzlich gibt es einige besondere Mechanismen, die Dispersion in porösen Medien beeinflussen [78]. In der Regel treten diese Mechanismen allerdings immer gemeinsam auf, weshalb hier anhand einfacher Beispiele die einzelnen Prozesse getrennt illustriert werden (siehe Abbildung 3.4). So führt Diffusion bei mikroskopischen Partikeln zum Transport von Teilchen, selbst ohne angelegten Fluss (Abbildung 3.4(a)). Die poröse Matrix behindert allerdings die freie Diffusion der Teilchen, weshalb der Dispersionskoeffizient im Limes kleiner Flussraten niedriger ist, als der Diffusionskoeffizient freier Teilchen [79]. Ist das Flussfeld inhomogen, werden Teilchen an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich schnell transportiert, wodurch sie sich ebenfalls voneinander entfernen. Dies tritt selbst in einfachen Strömungen (z. B. durch ein Rohr) auf, dann allerdings nur in longitudinaler Richtung. Dabei spricht man von Taylor/Aris Dispersion (Abbildung 3.4(b)) [80, 81]. In porösen Medien kommt noch die zufällige Geometrie hinzu, die zu entsprechend zufälligen Geschwindigkeitsfeldern führt. Dadurch werden Partikel auf unterschiedlichen Pfaden transportiert, was auf die Teilchenbewegung im Mittel wie eine zufällige Kraft wirkt (Abbildung 3.4(c)) [54].

3.3.2. Konvektions-Diffusions-Gleichung

Nimmt man an, dass der Transport der Teilchen der Diffusionsgleichung genügt und diese durch Konvektion durch ein inhomogenes Flussfeld bewegt werden, so kann die Dispersion im einfachsten Falle durch die Konvektions-Diffusions-Gleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \langle \mathbf{v} \rangle \cdot \nabla C = D_{\parallel} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{\perp} \nabla_{\perp}^2 C \quad (3.15)$$

beschrieben werden, wobei C die Konzentration der Teilchen bzw. Moleküle darstellt [54]. Dabei nimmt man an, dass man die Auswirkungen der mechanischen Dispersion wie eine Zufallskraft, analog zum thermischen Rauschen, interpretieren kann. Aufgrund der vorgegebenen Flussrichtung spricht man von longitudinaler und transversaler Dispersion, wenn man die Dispersion parallel bzw. senkrecht zur Flussrichtung beschreibt. Dazu korrespondieren jeweils der longitudinale und der transversale Dispersionskoeffizient D_{\parallel} und D_{\perp} . Die Existenz eines Dispersionskoeffizienten ist jedoch nicht offensichtlich.

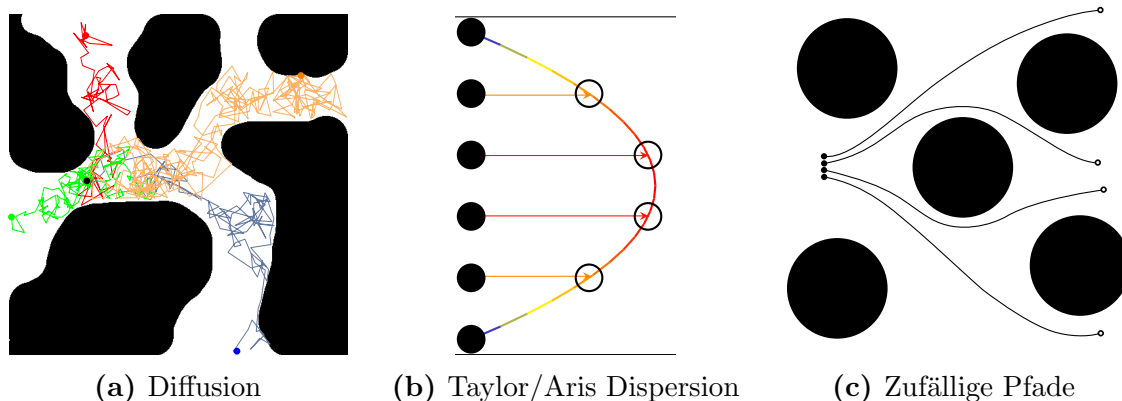


Abbildung 3.4.: Dispersionsmechanismen in porösen Medien: (a) Die Brownsche Bewegung von Teilchen führt zu diffusivem Transport selbst ohne externen Fluss. (b) In einem heterogenen Flussfeld entfernen sich Teilchen voneinander, wenn sie mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten transportiert werden. (c) Aufgrund der Zufallsstruktur von porösen Medien können Teilchen unterschiedlichen Flusspfaden folgen, wodurch sie sich voneinander entfernen können.

Nur wenn die mittlere quadratische Abweichung der Teilchenbewegung im mitbewegten System asymptotisch ein lineares Verhalten zeigt, lässt sich ein Dispersionskoeffizient im Sinne von Gleichung (3.15) definieren [82].

Auch D_{\parallel} und D_{\perp} lassen sich nicht einfach aus der Mikrostruktur herleiten [83]. Hinzu kommt, dass die Dispersionskoeffizienten von der Flussgeschwindigkeit abhängen, wie im Folgenden erläutert wird.

3.3.3. Péclet-Zahl und Dispersionskoeffizient

Man geht im Allgemeinen davon aus, dass der Dispersionskoeffizient mit der Flussgeschwindigkeit ansteigt und D_{\parallel} bzw. D_{\perp} je nach Flussregime unterschiedlich stark von der Péclet-Zahl

$$\text{Pe} = \frac{\bar{v}l}{D_0} \quad (3.16)$$

abhängen, wobei \bar{v} die mittlere Fluidgeschwindigkeit, l eine charakteristische Länge und D_0 den thermischen Diffusionskoeffizienten bezeichnet [78]. Man beschreibt den Dispersionskoeffizienten dann mathematisch als Potenzgesetz in Pe [84, 85]:

$$\frac{D_{\parallel,\perp}}{D_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0\phi} + c_{\parallel,\perp}\text{Pe}^{\beta_{\parallel,\perp}}. \quad (3.17)$$

Für poröse Zufallsstrukturen, die sich durch Gleichung (3.15) beschreiben lassen, ist $\beta_{\parallel,\perp} = 1$, zumindest wenn Diffusion vernachlässigt wird [54]. Eine besondere Auswirkung auf die Dispersion hat allerdings die Existenz stagnierender Bereiche in denen der Fluss in einem porösen Medium verschwindet. Diese entkoppeln zeitlich vom Fluss, was

gerade in heterogenen bzw. fraktalen porösen Strukturen signifikant sein kann [86, 87]. Eine offene Frage ist auch das physikalische Verhalten der Dispersion in turbulentem Fluss [34]. Da die Porenskala in vielen porösen Medien nur wenige Mikro- oder Nanometer beträgt ist turbulenter Fluss für Newtonsche Fluide auf der Porenskala nicht zu beobachten. Wie jedoch bereits erwähnt, lässt sich für viskoelastische Fluide turbulenter Fluss im Prinzip bei beliebig kleinen Re erzeugen. Da nicht-Newtonsche Fluide in porösen Medien eher die Regel statt die Ausnahme darstellen, ist zu erwarten, dass dies deutliche Konsequenzen im Bezug auf die Dispersionsmechanismen hat.

Kapitel | 4

Mikrofluidik

Das Hauptanwendungsgebiet der Mikrofluidik ist die Entwicklung von sogenannten Lab-on-a-chip Systemen, also miniaturisierten physikalischen oder chemischen Versuchsaufbauten, die analog zur Mikroelektronik portable Analysen ermöglichen sollen. Zusätzlich bietet die Mikrofluidik aber auch die Möglichkeit Strömungsphänomene unter dem Mikroskop unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Anwendungsgebiete der Mikrofluidik beschrieben und die experimentellen Grundlagen zur Herstellung mikrofluidischer Proben dargestellt.

4.1. Grundlagen der Mikrofluidik

Analog zur Mikroelektronik bezeichnet Mikrofluidik die Skalierung von Flussprozessen auf die Mikrometerskala. Von Vorteil ist dabei die kompakte Struktur der mikrofluidischen Zellen, die eine Beobachtung physikalischer Prozesse mit Hilfe der Videomikroskopie in Echtzeit ermöglichen. Die eigentliche Motivation der Mikrofluidik ist vor allem die Herstellung abgeschlossener mikrofluidischer Systeme (Lab-on-a-chip), die als miniaturisierte Labore zum Einsatz kommen sollen [88, 89]. Dabei erhofft man sich einen ähnlichen Fortschritt, wie er im Bereich der Mikroelektronik durch die Minuturisierung von Transistoren zu sehen war. Insbesondere wäre der Verbrauch kleinerer Probenmengen, sowie ein zeit- und ortsnaher Einsatz, verglichen mit herkömmlichen makroskopischen Laboranalysen, ein großer Fortschritt. Heutzutage findet Mikrofluidik in vielen Forschungsbereichen eine Anwendung und hat sich als Standardmethode etabliert. Eine Übersicht der Anwendungsgebiete ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Im Gegensatz zur Mikroelektronik ergibt sich in der Mikrofluidik das Problem, dass die Flussprozesse auf der Mikrometerskala nicht mehr auf die gleiche Art und Weise ablaufen, wie man es auf der makroskopischen Skala gewohnt ist, wo hydrodynamischer Fluss in der Regel durch Trägheitseffekte dominiert wird [59]. Auf der Mikrometerskala hingegen wird der Fluss aufgrund der kleinen Reynolds-Zahlen vollständig durch die Stokes-Gleichung beschrieben, wie in Kapitel 3 erläutert. D.h. viskose Kräfte dominieren den Fluss, Wasser verhält sich also in mikrofluidischen Experimenten wie zäher Honig.

Daraus ergeben sich eine Reihe von Problemen. Aufgrund der fehlenden Wirbelbildung

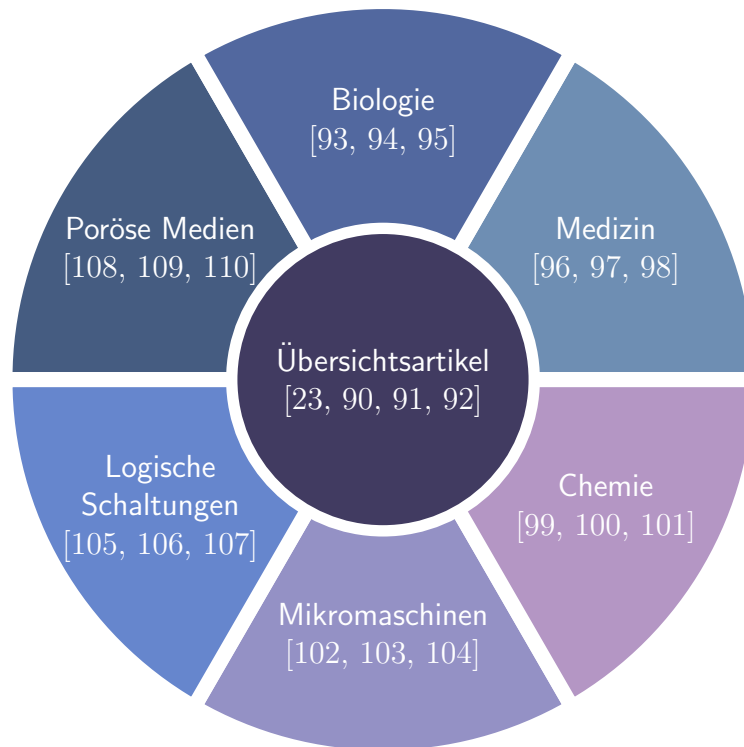


Abbildung 4.1.: Anwendungsgebiete der Mikrofluidik in verschiedenen Forschungsbereichen mit einigen beispielhaften Referenzen. Details zu weiteren Anwendungen, Entwicklungsgeschichte, Stand der Technik und Ausblick findet man in den zitierten Übersichtsartikeln.

ergibt sich eine stark verlangsamte Durchmischung von Substanzen, die nur durch hydrodynamische Dispersion in stationären Flussfeldern erfolgen kann [111]. Ein großer Teil der aktuellen Forschung konzentriert sich daher darauf, diese Probleme durch geschickte Kontrolle des Flusses auf der Mikroskala zu umgehen.

Die Herstellung mikrofluidischer Zellen erfolgt durch lithographische Verfahren. Dabei können unterschiedliche Substrate verwendet werden. Strukturen können dann entweder durch Ätzverfahren direkt in ein Substrat geschrieben werden, oder in einem Photolack entwickelt werden. Bei der sog. Soft Lithography kommt noch hinzu, dass Strukturen als Negativ in einen Photolack geschrieben werden und dann mit Polydimethylsiloxan (PDMS), einem silikonbasierten Harz, ausgegossen werden [89, 88]. So lässt sich eine Probe leichter vervielfältigen und Schwankungen in der Probengeometrie reduzieren. Der erhaltene Abdruck ist leicht weiter verwertbar und kann mit Hilfe von plasmainduzierten Bindungen zu einer mikrofluidischen Zelle weiter verarbeitet werden.

Tabelle 4.1.: Prozessparameter der Lithographie für unterschiedliche Fotolacke. Für weitere Informationen siehe auch [113].

| Fotolack | Spin-Coating | Belichtung | Entwicklung | Höhe [μm] |
|--------------|--|------------|-------------|------------------------|
| SU-8 2005 | (1) 500 rpm /3/8 s (2) 900 – 1500 rpm /3/30 – 35 s | 15 – 30 s | 40 – 60 s | 5 – 8 |
| SU-8 2007 | (1) 500 rpm /3/8 s (2) 900 – 1500 rpm /3/30 – 35 s | 20 – 40 s | 40 – 60 s | 7 – 10 |
| SU-8 2010 | (1) 500 rpm /3/8 s (2) 1000 – 3000 rpm /3/30 – 35 s | 30 – 60 s | 40 – 60 s | 10 – 12 |

4.2. Mikrofluidik zur Untersuchung poröser Materialien

Die Verwendung von Mikrofluidik im Bereich poröser Medien in Form sogenannter Mikromodelle erlaubt es, Transportmechanismen auf der Porenskala zu untersuchen [21, 22, 23, 108, 109, 110]. Da die korrekte numerische Simulation des Flusses durch poröse Medien in komplexen Geometrien Schwierigkeiten bereiten kann, bieten sich Mikromodelle zur Visualisierung von Transport und Fluss auf der Mikroskala an. Obwohl das Prinzip zur Herstellung von Mikromodellen schon lange bekannt ist, konnten erst seit Mitte der 90er Jahre Längenskalen von 1 μm erreicht werden [112].

Bei vielen Untersuchungen wurden poröse Mikromodelle durch Ätzung auf Glas-, Metall oder Siliziumsubstraten oder durch dicht gepackte Kolloidpartikel erzeugt. Ein bedeutender Fortschritt war, wie bereits erwähnt, die Einführung der sogenannten Soft Lithography, bei der Strukturen nicht mehr direkt in ein festes Substrat geätzt oder entwickelt werden, sondern Strukturen als Stempel aus PDMS, PMMA, Polystyrol oder ähnlichen Materialien hergestellt werden [88, 89]. Dies ist auch die in dieser Arbeit verwendete Technik, wie im Folgenden beschrieben.

4.3. Probenherstellung

4.3.1. Herstellung der Negative

Zur Herstellung der mikrofluidischen Strukturen wird das Prinzip der Soft Lithography verwendet. Dabei wird eine digital erzeugte Struktur durch kommerzielle Elektronenstrahl-Lithographie auf eine Chrommaske geschrieben. Mittels Kontaktlithographie kann diese Fotomaske nun verwendet werden, um beliebig viele Negative der Struktur zu erzeugen.

Das Prinzip der Soft Lithography ist im Detail in Abbildung 4.2 illustriert. Im folgenden wird die Herstellungsmethode beispielhaft illustriert. Zur Einstellung der sensitiven Parameter sei auf die jeweilige Literatur [113] und auf Tabelle 4.1 verwiesen. Ein

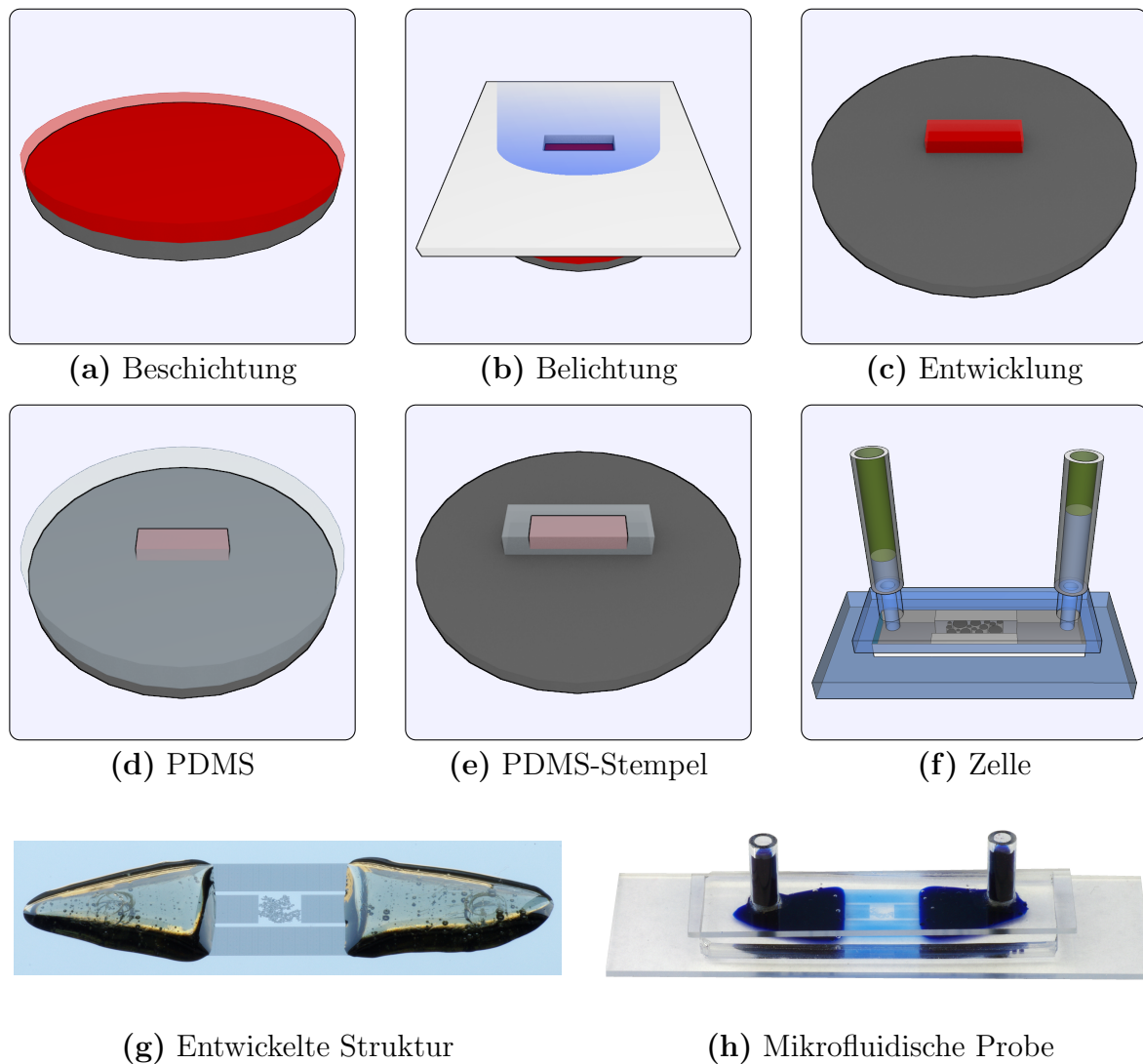


Abbildung 4.2.: (a) – (f) Schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte der Soft Lithography mit (g) zugehörigem Foto der Struktur nach dem Entwickeln und (h) dem Foto einer fertigen Zelle, die mit dem Farbstoff Methylenblau befüllt wurde.

Silizium Wafer wird zunächst mithilfe eines Spin-Coaters mit Fotolack (MicroChem SU-8) beschichtet. Die Grundlage von SU-8 bildet ein Epoxydharz, welches sich mittels eines Fotoinitiators polymerisieren lässt. Das Epoxydharz wird in unterschiedlichen Konzentrationen mit Lösemittel versetzt, wodurch sich die Viskosität genau einstellen lässt. In dieser Arbeit wurden SU-8 2005, 2007 und 2010 verwendet (Die Viskosität der SU-8 2000er Serie wird in aufsteigender Reihenfolge durch die Endziffern 5,7,10,...,150 beschrieben). Die Schichtdicke des Fotolacks hängt beim Spin-Coating Verfahren von seiner Viskosität, Dichte und diversen Oberflächeneigenschaften ab [114]. Durch die Verwendung unterschiedlich viskoser Fotolacke lässt sich die Schichtdicke aber nur grob einstellen [115]. Eine Feineinstellung ist dann durch die Drehzahlparameter (Beschleunigung, Vor- und Hauptdrehzahl) des Spin-Coaters möglich [113]. Zur Herstellung einer

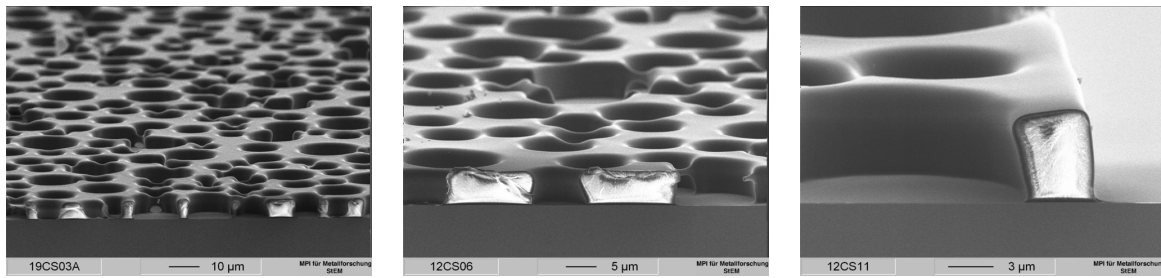


Abbildung 4.3.: SEM Aufnahmen von ausgehärteten SU-8 Strukturen zufällig überlappender Kreise in aufsteigender Vergrößerung. Aufnahmen aus [118].

etwa $7\ \mu\text{m}$ dicken Schicht werden zunächst 5 ml SU-8 2005 gleichmäßig auf einem Wafer ($\varnothing = 10\ \text{cm}$) aufgetragen. Dann wird der Wafer auf dem Spin-Coater zunächst auf 500 rpm (rotations-per-minute) in 8 s beschleunigt und dann bei 900 rpm für 35 s gedreht. Anschließend wird der Wafer für ca. 30 min bei 97°C erhitzt, um die Reste des Lösemittels zu verdampfen.

Nach dem Abkühlen kann der Wafer belichtet werden. Dazu wird bei der Kontaktlitographie die Maske mit der Chromseite nach unten auf den Wafer gelegt und die Struktur anschließend mit UV Strahlung belichtet. Die Belichtungszeit hängt von der Schichtdicke, der Größe der Struktur und der Intensität der Lichtquelle ab [116]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten UV-Lichtquelle (Dymax Bluewave 50, $3000\ \text{mW}/\text{cm}^2$ bei $\lambda = 365\ \text{nm}$) beträgt die Belichtungszeit bei kleinen Schichtdicken ca. 30 s. Durch die Maske werden natürlich nur die transparenten Bereiche auf dem Wafer belichtet. Durch das Belichten wird durch den Fotoinitiator der Polymerisierungsprozess initiiert [117]. Anschließend wird der Wafer nochmals für 30 min auf 97°C erhitzt, um den Polymerisierungsprozess zu beschleunigen.

Nachdem der Wafer abermals abgekühlt wurde, kann man das verbleibende nicht polymerisierte SU-8 im Entwicklerbad entfernen (Entwicklungszeit $\approx 1\ \text{min}$). Sind sämtliche SU-8 Rückstände entfernt, wird die verbleibende Struktur durch Erhitzen auf 210°C in ihren endgültig ausgehärteten Zustand gebracht.

Die fertigen Strukturen sind in SEM Aufnahmen in Abbildung 4.3 gezeigt. Dabei soll auch auf einige Probleme hingewiesen werden, die sich bei der Belichtung ergeben können. Abhängig von Belichtungs- und Entwicklungszeit kann es dazu kommen, dass Kanten abgeschrägt sind. Man nennt dies auch unterschrittene Flanken [116]. Es kann außerdem für Hindernisse, die sehr nahe beieinander liegen, aufgrund von Überbelichtung zur Ausbildung unerwünschter *Lackbrücken* kommen. Umgekehrt kann aber auch der Bereich zwischen zwei überlappenden Hindernissen unterentwickelt sein, was nach der Entwicklung zu Durchbrüchen führen kann. Diese Effekte können zwar durch geeignete Wahl der Prozessparameter minimiert werden, sind aber im Bereich unterhalb der optischen Auflösung nicht vollständig vermeidbar. Dies wirkt sich insbesondere auf die Entwicklung niedrigporöser Strukturen aus, bei denen die Hindernisdichte hoch ist, da hier insbesondere die Perkolationschwelle sehr sensitiv auf Durchbrüche oder Lackbrücken zwischen den Hindernissen ist.

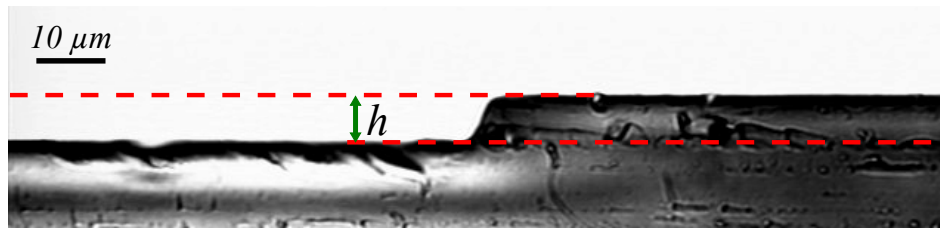


Abbildung 4.4.: Kante eines Kanals im Querschnitt des PDMS-Stempels unter dem Mikroskop. Daraus lässt sich die Höhe h des Kanals ermitteln.

4.3.2. Herstellung mikrofluidischer Zellen

Nach dem Entwicklungsprozess werden mit Epoxykleber Reservoirs an Ein- und Auslauf der Struktur hinzugefügt, in die später die kolloidale Suspension injiziert wird (Abbildung 4.2(g)). Anschließend übergießt man den Wafer samt Struktur mit PDMS (Sylgard 184 silicone elastomer) und lässt es aushärten (Trockenluftofen bei 60 °C* für 3h.). Um einen Zu- und Ablauf für Flüssigkeiten zu schaffen werden kleine senkrechte Kanäle in dem PDMS auf Höhe der Reservoirs ausgestanzt, durch die die Probe später befüllt werden kann. Die erhaltenen PDMS-Stempel lassen sich dann leicht ausschneiden und vom Wafer abtrennen. Durch einen Querschnitt durch das ausgehärtete PDMS, lässt sich auch die Höhe der Struktur bestimmen, wie in Abbildung 4.4 gezeigt. Dabei misst man beispielsweise die Höhe der Kante eines Kanals und erhält so die Höhe der Struktur. Um starke Variationen der Strukturhöhe auszuschließen sollte die Höhe an unterschiedlichen Stellen im Kanal bestimmt werden.

Zur Weiterverarbeitung lässt sich PDMS mithilfe von plasmainduzierten kovalenten Verbindungen mit Glasplättchen verbinden [119]. Dazu werden Glas und PDMS-Stempel in einem Plasma Cleaner (Diener Femto Version 5) behandelt. Dabei entstehen in einem Sauerstoffplasma Silanolgruppen an der Oberfläche. Beim Kontakt zwischen PDMS und Glas entstehen dann kovalente Si-O-Si Bindungen [120]. Dieser Prozess ist insbesondere beim PDMS empfindlich auf die Einstellungen des Plasma Cleaners. Das Glas wurde dem Plasma bei 100 Watt, das PDMS bei 21 Watt, jeweils für 25 s bei einem Druck von 0.8 mBar und unter kontinuierlicher Zugabe von Sauerstoff ausgesetzt. Da es sich um eine Kondensationsreaktion handelt muss außerdem auf eine geringe Luftfeuchtigkeit geachtet werden, da sonst keine kovalenten Bindungen entstehen können. Im Idealfall erhält man so eine wasserdichte Probe, die durch Anschlüsse mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gefüllt werden kann.

Um den PDMS-Stempel zwischen zwei Glasplättchen einzuschließen, wird dieser zunächst mit der Strukturseite auf den unteren Glasdeckel gelegt. Nun wird die Kolloidsuspension in die Struktur injiziert (Die Suspensionen haben typischerweise eine Teilchendichte von ca. 1% und weniger, wobei die genaue Teilchendichte von der zu untersuchenden Struktur abhängt.). Dazu wird die Suspension mit zwei Pipetten von beiden Seiten, also am Ein- und Ausgang gleichzeitig zugegeben. Dies verhindert, dass durch Kapillarkräfte

*PDMS ist zwar bis 200 °C thermisch stabil, bei Temperaturen über 60 °C kann allerdings der Epoxykleber spröde werden.

beim Einsaugen der Flüssigkeit Kanäle einfallen, indem sich ein Luftpolster innerhalb der Struktur bildet. Bei sehr flachen Kanälen lösen sich diese Luftbläschen nach kurzer Zeit von selbst auf. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit auf die Oberseite des Stempels gelangt, da sich sonst ein dünner Wasserfilm bilden kann, der die Verbindungen zum oberen Glasdeckel verhindert.

Dieser Deckel ist so präpariert, dass sich an der Stelle der Ein- und Auslasskanäle Stützen befinden. Nach dem Aufbringen des Deckels werden diese bis zum Rand mit Flüssigkeit befüllt (Abbildung 4.2(h)). Im Anschluss sollte auch noch einmal kontrolliert werden, dass keine Kanäle in der Zelle eingefallen sind.

Über die Stützen kann die Zelle nun an externe Flüssigkeitsreservoirs oder motorisierte Spritzenpumpen angeschlossen werden.

4.4. Bestimmung geometrischer Eigenschaften

Wie im Abschnitt 4.3.1 erläutert, können sich durch Ungenauigkeiten in der Lithographie leichte Unterschiede zwischen der numerisch erzeugten Struktur und der endgültigen Probe ergeben. Daher müssen die geometrischen Eigenschaften der Probe gemessen und auf Abweichungen überprüft werden, wozu eine Mikroskopbild der fertigen Probe angefertigt und mit der numerischen Struktur verglichen wird. Dazu wird in die Probe der Farbstoff Methylenblau injiziert, um den Kontrast zwischen Struktur und flüssiger Phase zu erhöhen. Diese Mikroskopaufnahme kann dann, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, in ein Schwarz-Weiß-Bild konvertiert und mit der Maske verglichen werden. Da der Rand allerdings auflösungsbedingt unscharf ist, ergibt sich in Abhängigkeit des Schwellwertes eine leichte Variation [121]. Betrachtet man die Verteilung der Grauwerte im Mikroskopbild, so sind zwei deutliche Peaks zu erkennen, die jeweils zur dunklen flüssigen Phase, bzw. zur hellen Hindernisphase korrespondieren. Der Schwellwert wird dann genau in die Mitte zwischen diesen Peaks gelegt. Verschiebt man den Schwellwert zwischen diesen Peaks, so variiert die gemessene Porosität im schlimmsten Fall (also nahe ϕ_c) um ca. 5%. Der Perimeter ist selbst in diesem Bereich nahezu unabhängig vom Schwellwert, da sich die Grenzfläche zwischen den Phasen lediglich parallel verschiebt. Für die Euler-Charakteristik können sich allerdings signifikante Abweichungen ergeben. Erstens muss darauf geachtet werden, dass durch Verunreinigungen in der Probe keine scheinbaren Hindernisse im Bild bzw. Löcher in der Struktur entstehen. Zweitens können während der Lithographie Hindernisse prozessbedingt verbunden oder voneinander getrennt werden. Dieser Effekt kann auch dazu führen, dass sich die offene Porosität im Vergleich zur Maske deutlich ändert, falls zusätzliche Bereiche vom leitenden Cluster abgeschlossen werden. In Kapitel 6 werden diese Probleme anhand der dort untersuchten Strukturen noch einmal konkretisiert.

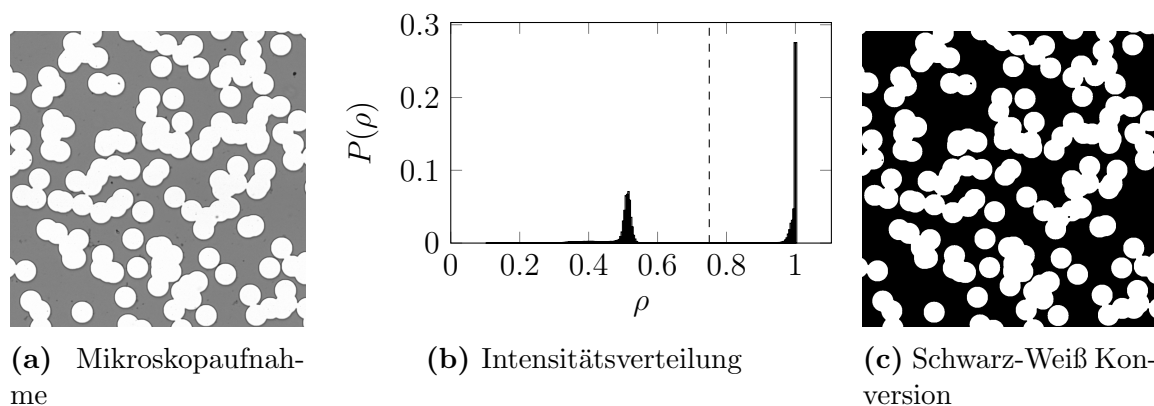


Abbildung 4.5.: Bestimmung von geometrischen Eigenschaften durch Schwellwertbildung aus Mikroskopaufnahmen. (a) Mikroskopaufnahme der Struktur. Der Farbstoff Methylblau wurde in die Probe injiziert um den Kontrast zwischen Porenraum und Matrix zu erhöhen. (b) Intensitätsverteilung des Graustufenbildes mit zwei deutlichen Peaks, die mit der flüssigen bzw. festen Phase korrespondieren. Um einen exakt definierten Wert zu erhalten, wird der Schwellwert genau in die Mitte dieser beiden Peaks gelegt (gestrichelte Linie). (c) Konversion zu einem Schwarz-Weiß-Bild bei entsprechendem Schwellwert.

4.5. Versuchsaufbau

Zur experimentellen Untersuchung des Flusses in den Mikromodellen wird ein konventionelles Videomikroskop (Nikon Eclipse Ti Inverted Microscope System) verwendet (siehe Abbildung 4.6). Um bei hohen Flussraten eine hohe Ortsauflösung zu erhalten, wird ein Hochgeschwindigkeitskamarasystem benötigt (Mikrotron Raid + MC1362 & GSVitec Marathon Pro + Vosskühler CL 400), welches bei einer Auflösung von einem Megapixel mindestens 500 fps aufnehmen kann. Dadurch lassen sich, bei entsprechender Vergrößerung, Kolloide bei Flussgeschwindigkeiten bis 1 mm/s mit einer Ortsauflösung im sub- μm Bereich verfolgen, wobei das Gesichtsfeld dann ca. $400 \times 300 \mu\text{m}^2$ beträgt. Das maximal beobachtbare Sichtfeld beträgt bei kleinster Vergrößerung $4 \times 3 \text{ mm}$, wobei die Kolloide dann immerhin noch mit einer Genauigkeit im μm Bereich detektiert werden können. Eine exemplarische Mikroskopaufnahme ist in Abbildung 4.7 gezeigt, in der eine Struktur aus zufällig überlappenden Kreisen zu erkennen ist. Obwohl die suspendierten Kolloide darin mit bloßem Auge kaum zu erkennen sind, lassen sich aufgrund der hohen Auflösung Teilchen mit großer Genauigkeit detektieren.

Der Fluss in der Probe wird mittels hydrostatischen Druckreservoirs oder direkt durch motorisierte Spritzenpumpen induziert, welche mittels Tygon- oder Teflonschläuchen an die Probe angeschlossen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Luftbläschen in den Schläuchen entstehen bzw. verbleiben. Mittels der Druckreservoirs lassen sich Drücke bis zu mehreren 10^2 Pa sehr genau einstellen [20]. Allerdings muss der Innendurchmesser der Reservoirs groß genug gewählt werden, um die Druckdifferenz über

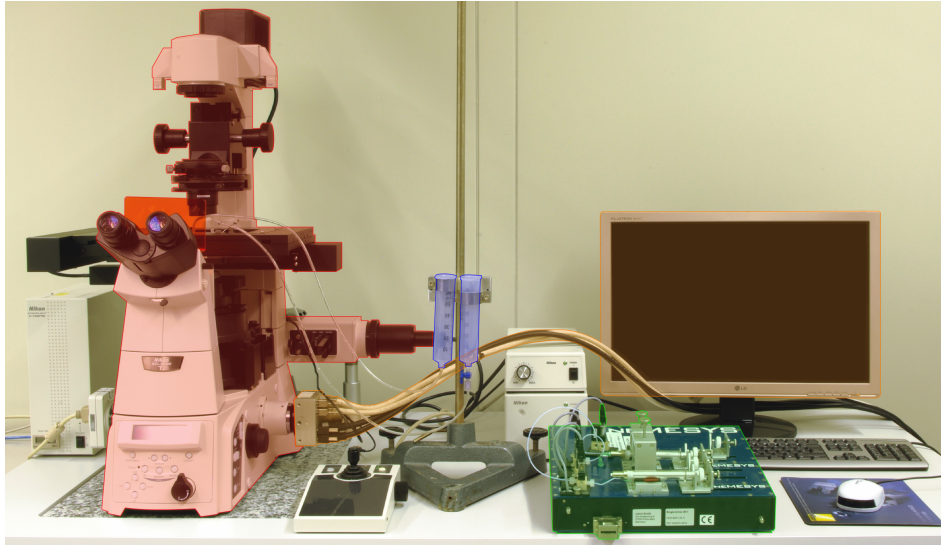


Abbildung 4.6.: Versuchsaufbau: Entsprechend eingefärbt sind **Videomikroskop:** Nikon Eclipse Ti Inverted Microscope System, **Druckreservoir,** **Spritzenpumpen:** neME-SYS und **Hochgeschwindigkeitskamerasystem:** GSVitec Marathon Pro + Vosskühler CL 400.

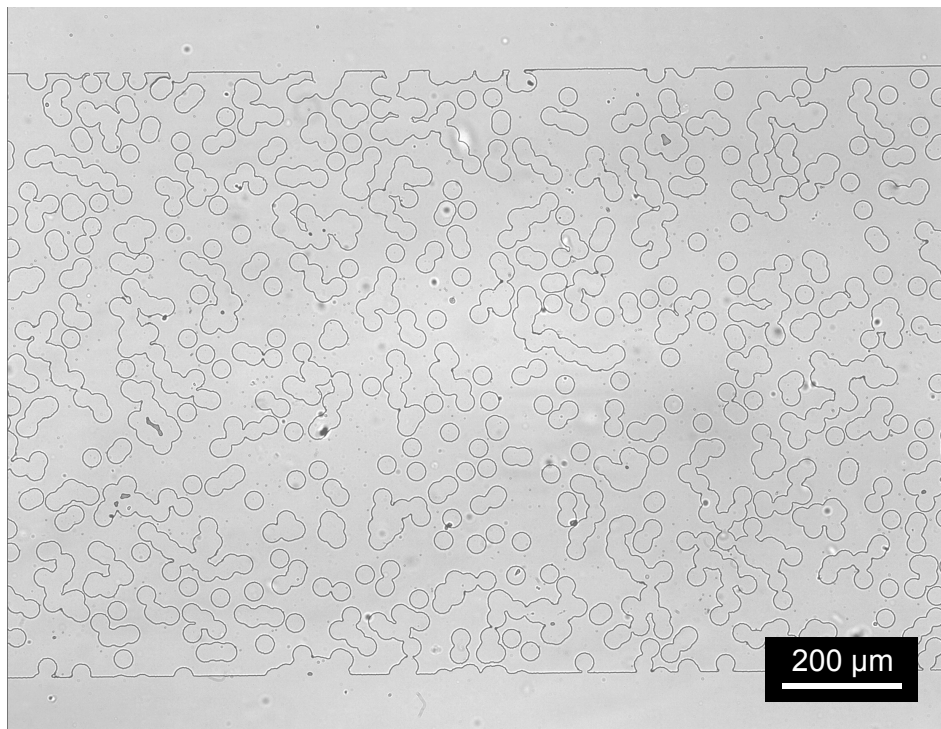


Abbildung 4.7.: Mikroskopaufnahme einer porösen mikrofluidischen Struktur bestehend aus zufällig überlappenden kreisförmigen Hindernissen.

genügend lange Zeiten konstant zu halten.* Mit motorischen Spritzenpumpen lassen sich, je nach Bauart, Flussraten im Bereich von einem Nanoliter pro Sekunde und mehr erzeugen [122]. Allerdings muss dabei auf eine mögliche zeitliche Variation der Flussrate geachtet werden.

*Durchmesser der Reservoirs $\varnothing \geq 2.58$ cm. Die Zeitkonstante des Druckabfalls nach Gleichung (5.9) beträgt $\tau \geq 50$ h.

Kapitel | 5

Messung von Flussfeldern und Permeabilität

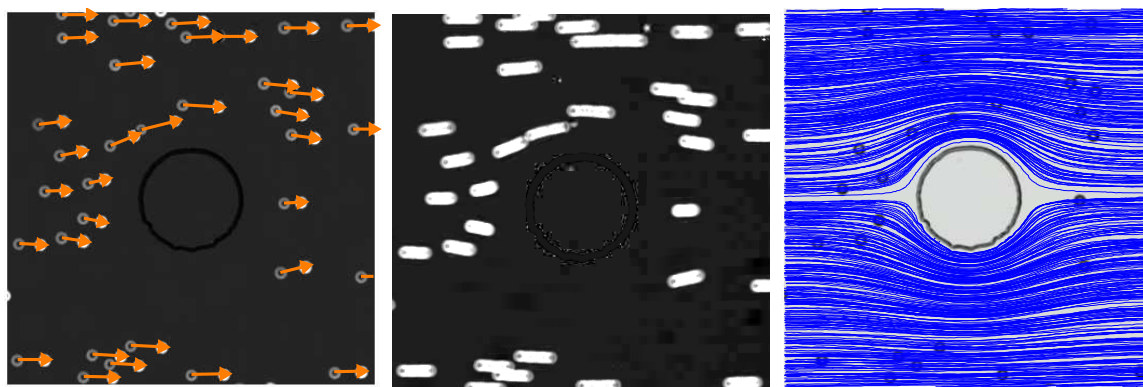
In diesem Kapitel wird die Visualisierung des Flusses in mikrofluidischen Systemen mittels kolloidaler Teilchen diskutiert. Dabei wird vor allem der Effekt der endlichen Größe der Teilchen diskutiert und evaluiert, inwiefern quantitative Messungen der Flusseigenschaften möglich sind. So lässt sich zeigen, dass aufgrund der Proportionalität von mittlerer Teilchen- und Flussgeschwindigkeit, durch separate Kalibrierung oder durch dynamische Messung der Flussrate die Permeabilität bestimmt werden kann.

5.1. Particle Tracking Velocimetry

Nachdem sich, wie im vorherigen Kapitel gezeigt, in mikrofluidischen Proben ein Fluss durch exakt definierte Strukturen erzeugen lässt, stellt sich die Frage nach dessen Visualisierung. Grundsätzlich werden bei allen gängigen Methoden Tracer zur Visualisierung des Flusses verwendet, d. h. Teilchen die in der Flüssigkeit dispergieren, wie z. B. Farbstoffmoleküle oder mikroskopische Partikel [123, 124] (die einzige Ausnahme bildet dabei die Kernspinresonanz mit deren Hilfe sich, allerdings nur unter großem Aufwand, die kollektive Bewegung der Wassermoleküle verfolgen lässt).

In dieser Arbeit wird zur quantitativen Bestimmung des Flussfeldes die sogenannte particle tracking velocimetry verwendet [123, 125]. Dabei werden in der Flüssigkeit dispergierte Teilchen mittels Videomikroskopie verfolgt und deren Bahn durch die Struktur rekonstruiert [20, 126, 127]. Durch Mittelung über eine große Anzahl von Teilchen lassen sich Aussagen über die mittlere Geschwindigkeit des Fluids an einer bestimmten Stelle, bzw. im ganzen System, machen.

Eine Übersicht über die gängigen Mess- und Visualisierungsmethoden von Geschwindigkeitsfeldern ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Bei der particle image velocimetry werden in zwei kurz aufeinander folgenden Intervallen Fotos von fließenden Teilchen gemacht. Berechnet man dann die Kreuzkorrelation zwischen beiden Bildern, so lässt sich die Bewegung der einzelnen Teilchen rekonstruieren. Ähnlich funktioniert die particle streak velocimetry, bei der eine Langzeitaufnahme der fließenden Teilchen gemacht wird. Die erhaltenen durchgezogenen Linien entsprechen den Trajektorien und erlauben



(a) particle image velocimetry (PIV) (b) particle streak velocimetry (PSV) (c) particle tracking velocimetry (PTV)

Abbildung 5.1.: Darstellung verschiedener Methoden zur Bestimmung des Flussfeldes mit kolloidalen Tracer Partikeln. Messung aus [128].

Rückschlüsse auf die Flussrichtung und Geschwindigkeit der Teilchen. Bei beiden Verfahren ist jedoch offensichtlich eine hohe Dichte von Teilchen notwendig, um ein gutes Auflösungsvermögen zu gewährleisten. Bei größeren Teilchen kann das allerdings zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen führen und bei kleinen Teilchen verfälscht deren Brownsche Bewegung das Ergebnis.

Um mit geringen Teilchendichten zu arbeiten, kann man bei stationärem Fluss eine zeitliche Mittelung durchführen und kommt so zur particle tracking velocimetry (PTV). Dabei werden die Trajektorien der fließenden Teilchen über einen längeren Zeitraum aufgenommen. Die so erhaltenen Trajektorien bzw. Teilchengeschwindigkeiten können dann gemittelt werden um an jedem Ort der Probe einen Geschwindigkeitswert zu erhalten. Das Prinzip der PTV ist anschaulich in Abbildung 5.2 zusammengefasst. Zunächst müssen dazu aus den gemessenen Videos die Teilchenkoordinaten ermittelt werden. Dazu wird zunächst der statische Hintergrund aus dem Video ermittelt, wobei einfach die hellsten Pixel aus jeweils drei Frames (am Anfang, in der Mitte und am Ende des Videos) bestimmt werden. Da die Teilchen als dunkle Ringe oder Punkte erscheinen, fallen sie durch diese Korrektur weg und nur der statische Hintergrund bleibt erhalten.* Anschließend wird für jeden Frame eine Hintergrundkorrektur vorgenommen, damit statische Strukturen oder festhängende Teilchen nicht ebenfalls detektiert werden. Dadurch erhält man ein Graustufenbild, in dem die Teilchen als helle Ringe bzw. Flecke zu erkennen sind. Durch eine Schwellwertbildung und anschließende morphologische Operationen lässt sich daraus ein binäres Bild erstellen, bei dem die Teilchen als weiße Regionen identifiziert werden können [126]. Für jede Region, die aus mehreren Pixeln besteht, wird dann die Schwerpunktskoordinate ermittelt, die dem Teilchenschwerpunkt entspricht. Dies geschieht der Reihe nach für alle Frames des Videos. Aus den gesammelten Koordinaten lassen sich im Anschluss die Trajektorien rekonstruieren [126], woraus das Geschwindigkeitsfeld ermittelt werden kann, indem das Gesichtsfeld diskretisiert

*Dies setzt voraus, dass sich Teilchen nicht zufällig in allen drei Bildern an der selben Stelle befinden. Aus diesem Grund sollte die Teilchendichte auch entsprechend niedrig sein.

und in jedem Feld die mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{u} bestimmt wird. In der Praxis wurde dieses Verfahren numerisch in MATLAB umgesetzt.

Das Ergebnis der PTV ist exemplarisch für den Fluss um ein zylinderförmiges Hindernis in einem flachen Kanal in Abbildung 5.3(a) gezeigt. Jeder Geschwindigkeitsvektor entspricht einem Mittelwert aus der Geschwindigkeit mehrerer Teilchen. Die Varianz hängt dabei entscheidend von der Anzahl der Teilchen und der Breite des lokalen Geschwindigkeitsprofils ab, wie in Abbildung 5.3(b) gezeigt. So ist die Varianz beispielsweise in Bereichen schnelleren Flusses entsprechend größer, da sich das Intervall der möglichen Fluidgeschwindigkeiten $[0, u_{\max}]$ entsprechend verbreitert.

Die so erhaltenen Ergebnisse lassen sich dann z. B. mit Simulationen vergleichen. In dieser Arbeit ist die Beobachtung der Kolloide auf zwei Dimensionen beschränkt. Die Höhe der Kanäle ist daher so gewählt, dass Teilchen nicht aus dem Fokus heraus diffundieren, bzw. fließen können. Die erhaltenen Flussfelder entsprechen daher immer den Mittelungen über die vertikale z-Richtung, was beim Vergleich mit den Simulationen zu beachten ist. Daher zeigen die in dieser Arbeit erwähnten Simulationsergebnisse ebenfalls die über die z-Richtung gemittelten Flussfelder, wenngleich der Fluss durch die Struktur immer mit ihrer dreidimensionalen Ausdehnung simuliert wurde.

Wie Abbildung 5.4 zeigt, stimmen Messung und Simulation qualitativ sehr gut überein.* Allerdings sind auch quantitative Unterschiede insbesondere am Rand des Hindernisses zu sehen. Zum einen beschränkt die Größe der Partikel das örtliche Auflösungsvermögen, zum anderen berücksichtigt die Simulation nicht die Wechselwirkung mit der Umgebung. Tatsächlich handelt es sich bei den Kolloiden natürlich nicht um punktförmige Tracer. Stattdessen bewegen sie sich als ausgedehnte Teilchen relativ zum Fluss. Dazu muss das Flussfeld lokal gestört werden, da sich das Fluid an der Oberfläche des Teilchens mitbewegen muss. Dies führt in einem inhomogenen Flussfeld zu einer Drehung des Teilchens und zu abbremsender Wechselwirkung zwischen Wand und Teilchen [129], sowie bei etwas höheren Reynolds-Zahlen einer Reihe unerwarteter Effekte, wie z. B. hydrodynamischer Fokussierung, d. h. das Teilchen wird zu einer bestimmten Position im Kanal gezogen [130]. Hinzu kommt der Dichteunterschied zwischen Teilchen und Fluid, sodass sich eine exponentiell abfallende Verteilung der Teilchen im Kanal ergibt, die durch die Gravitationslänge $\lambda = k_B T / m_p g$ charakterisiert ist [131]. Schließlich muss bei endlichem Teilchendurchmesser beachtet werden, dass der Schwerpunkt der Kolloide nicht beliebig nah an die Wand gelangen kann, sodass Teilchen endlicher Größe unterschiedlich über den Fluss mitteln als ideale Tracer.

*Es handelt sich bei der Simulation um eine numerische Bestimmung des Flussfeldes mit dem Finite-Elemente Verfahren, welche mit Hilfe des kommerziellen Programms COMSOL Multiphysics durchgeführt wurde

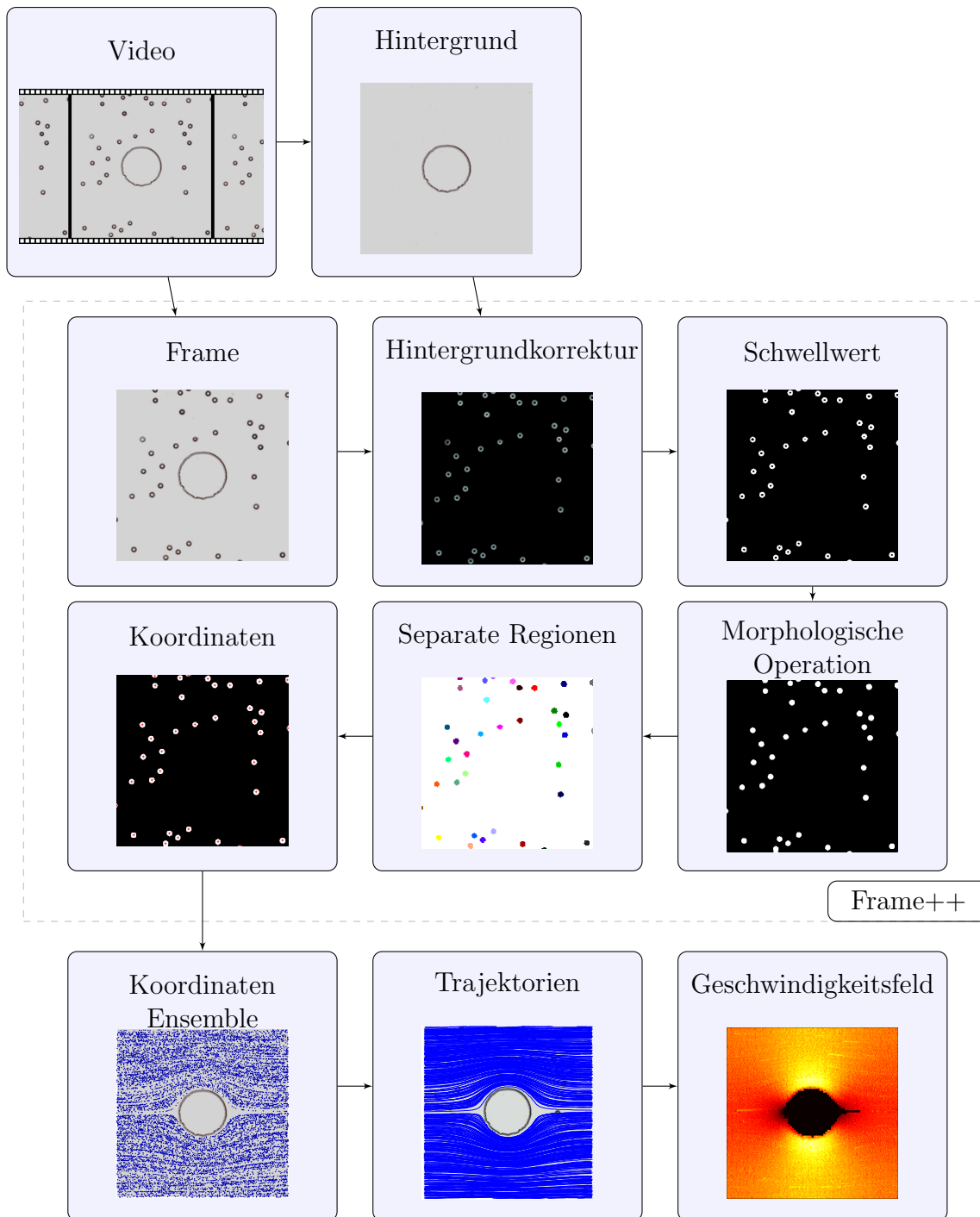


Abbildung 5.2.: Darstellung der particle tracking velocimetry (PTV) vom gemessenen Video bis hin zum Geschwindigkeitsfeld. Messung aus [128]. Aus dem Video wird zunächst numerisch der Hintergrund extrahiert. Durch Subtraktion der einzelnen Frames kann damit der Hintergrund korrigiert werden. Dadurch wird verhindert, dass statische Strukturen ebenfalls als Teilchen detektiert werden. Die Teilchen verbleiben dann als weiße Zusammenhangskomponenten im Bild. Aus den Schwerpunktskoordinaten der Teilchen wird anschließend die Bewegung der Teilchen rekonstruiert. Aus der Mittelung über die kollektive Teilchenbewegung lässt sich dann das Geschwindigkeitsfeld ermitteln.

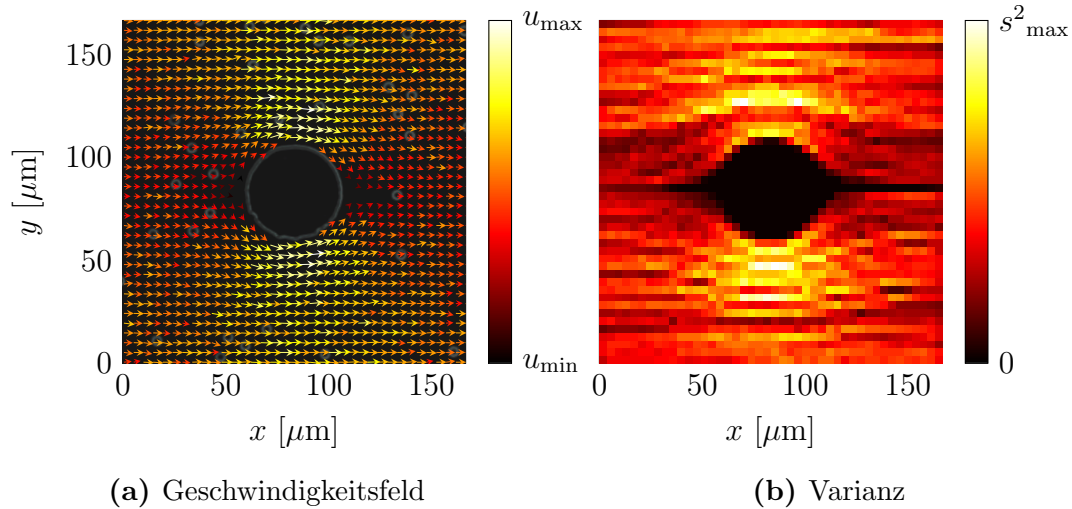


Abbildung 5.3.: (a) Geschwindigkeitsfeld um ein zylinderförmiges Hindernis mit Durchmesser $\varnothing = 45 \mu\text{m}$ in einem flachen Kanal. Die Höhe des Kanals beträgt $6.5 \mu\text{m}$. Da sich die Teilchenbewegung in z -Richtung nicht betrachten lässt ist das resultierende Geschwindigkeitsfeld eine auf die x/y -Ebene gemittelte Projektion. (b) Zugehörige Varianz der Geschwindigkeiten die von der Teilchenzahl und der Streuung der Geschwindigkeiten abhängt.

5.2. Flussgeschwindigkeit und Permeabilität

5.2.1. Kalibrierung durch Referenzkanäle

Will man nun die Permeabilität einer Probe aus der Teilchenbewegung bestimmen muss man berücksichtigen, dass, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, Teilchen und Flussgeschwindigkeit nicht notwendiger Weise identisch sind. Die bereits erwähnten Effekte des Flusses auf die Teilchenbewegung werden in Abbildung 5.5 zusammengefasst. Hinzu kommt auch, dass Kolloide sich durch Brownsche Bewegung auch senkrecht zum Fluss bewegen können. Eine theoretische Beschreibung der Kolloidbewegung und somit der Zusammenhang zwischen Fluss- und Kolloidgeschwindigkeit ist also sehr umfangreich.

Für Teilchen mit endlicher Größe in einem inhomogenen Geschwindigkeitsfeld lässt sich selbst das einfache Problem einer schwerelosen Kugel im Fluss durch ein Rohr nur noch numerisch lösen.* Nur im Falle kleiner Kugeldurchmesser (im Vergleich zum Gradienten des Geschwindigkeitsfeldes) und eines genügend großen Teilchen-Wand Abstandes lässt sich die Translations- und Rotationsgeschwindigkeit des Teilchens mit dem Faxén Gesetz bestimmen (siehe [133] und [134] für weiterführende Informationen).

Aufgrund der Brownschen Bewegung wird die Teilchenbewegung aber noch zusätzlich

*Nur die Bewegung eines kreisförmigen Teilchens in einem linearen Scherfluss lässt sich analytisch lösen [129, 133]. Das Teilchen dreht sich dann gerade so, dass die Translationsgeschwindigkeit der Ober- und Unterseite des Teilchens genau mit der jeweiligen Fluidgeschwindigkeit übereinstimmt.

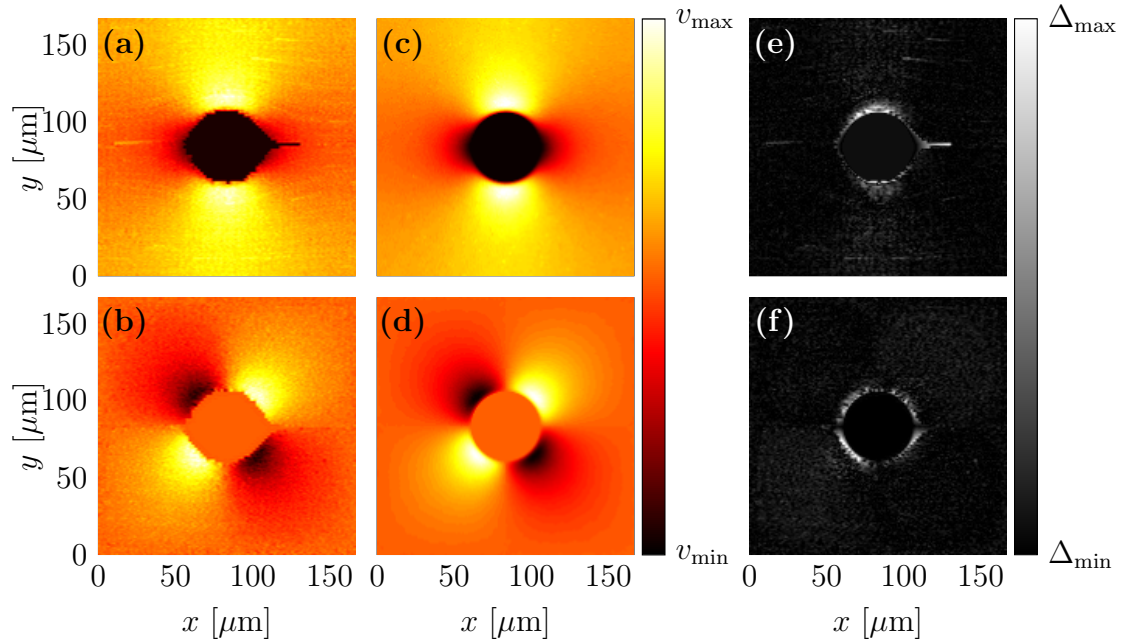


Abbildung 5.4.: Vergleich der Geschwindigkeitsfelder $v_x(x, y)$ (oben) und $v_y(x, y)$ (unten) zwischen (a),(b) Experiment und (c),(d) Simulation sowie (e),(f) deren relative Differenz.

mit einer stochastischen Bewegung überlagert. Betrachtet man die Verteilung der gemessenen Partikelgeschwindigkeiten beim Durchfluss in einem leeren Kanal, so ähnelt diese bei kleinen Flussrate der Maxwell-Boltzmann Verteilung, wie sie für Brownsche Bewegung zu erwarten wäre (siehe Abbildung 5.6). Allerdings lässt sich die Verteilung dadurch nur bedingt quantitativ beschreiben, wie im Vergleich mit einem Fit der Maxwell-Boltzmann Verteilung (rote Kurve in Abbildung 5.6) ersichtlich ist. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da man schließlich eine Überlagerung der Flussgeschwindigkeiten und der Brownschen Bewegung der Teilchen berücksichtigen müsste. Da dies aber aus den oben genannten Gründen für Teilchen endlicher Größe mit enormen Schwierigkeiten verbunden ist, ist es zweckmäßig auf eine experimentelle Kalibrierung zur Bestimmung der Flussgeschwindigkeit zurück zu greifen. Es kann nämlich gezeigt werden, dass die Teilchengeschwindigkeit unabhängig von der Verteilung proportional zur Flussgeschwindigkeit sein muss [135]. Dies lässt sich experimentell durch eine Messung der mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{u} in Abhängigkeit des angelegten Drucks bestätigen, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass sowohl innerhalb der Struktur, als auch im leeren Kanal die mittlere Teilchengeschwindigkeit proportional zum angelegten Druck ist. Es gilt daher

$$\bar{v} = c_d \cdot \bar{u}_d, \quad (5.1)$$

wobei c_d eine vom Kolloiddurchmesser $\varnothing = d$ abhängige Konstante ist. Eine viel einfachere Methode zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen \bar{u} und \bar{v} ist daher eine experimentelle Kalibrierung, d. h. die Bestimmung dieser Proportionalität.

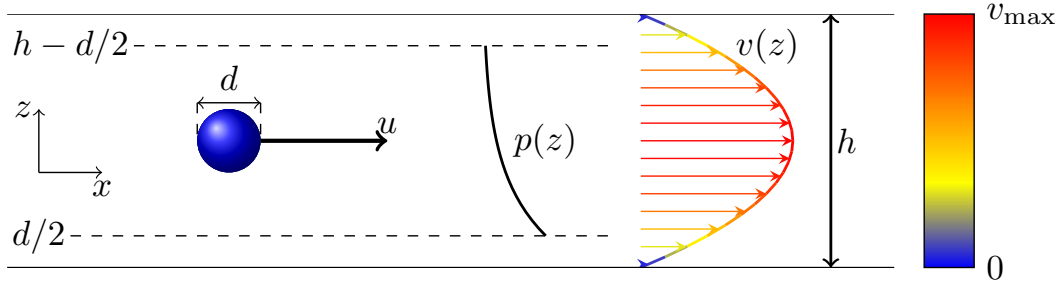


Abbildung 5.5.: Darstellung eines Kolloids ($\varnothing = d$) das sich durch einen flachen Kanal mit Höhe h mit der Geschwindigkeit u bewegt. Das ungestörte Geschwindigkeitsprofil (ohne Teilchen) $v(z) = \Delta p / (2\eta L) z(h - z)$ ist parabolisch [132]. Die gestrichelte Linie markiert den Bereich in dem der Schwerpunkt des Teilchens geometrisch eingeschränkt ist. Die Verteilung der Teilchen im Kanal wird mit $p(z)$ bezeichnet.

Dazu lässt man Kolloide durch einen flachen Kanal der Höhe h mit Permeabilität $k_0 = 1/12 h^2$ und bekanntem Druckunterschied fließen. Durch Verwendung des Darcy Gesetzes lässt sich darin die Flussgeschwindigkeit exakt ausrechnen [132]. Nun misst man die Geschwindigkeit der Kolloide und vergleicht beide Ergebnisse, woraus sich ein Kalibrierungsfaktor ergibt, der von der Teilchengröße abhängt. Diese Kalibrierung kann parallel zur eigentlichen Messung erfolgen, indem neben dem Strukturkanal Referenzkanäle in das Mikromodell integriert werden (siehe Abbildung 5.8). Referenzmessungen, bei dem die Teilchengeschwindigkeit in leeren mikrofluidischen Kanälen gemessen wurde, haben gezeigt, dass $c_d \leq 1$, die mittlere Teilchengeschwindigkeit also größer als die Fluidgeschwindigkeit ist [20]. Das liegt vor allem an der örtlichen und zeitlichen Verteilung der Teilchen im Kanal.

Um nun die Permeabilität der Struktur auszurechnen nimmt man an, dass man die Zellen, wie Widerstandsnetzwerke aus hydrodynamischen Widerständen R betrachten kann, d. h. nach Gleichung (3.6) gilt

$$R = \frac{\eta L}{kA} = \frac{\Delta P}{Q}, \quad (5.2)$$

mit der Permeabilität k eines Kanals der Länge L und der Querschnittsfläche A . Aufgrund der Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung und des Darcy Gesetzes kann man mit hydrodynamischen Widerständen genauso wie mit elektrischen Widerständen rechnen. Allerdings werden dabei Kontakteffekte beim Übergang von Einlass und Struktur, die die Permeabilität beeinflussen, vernachlässigt (siehe Abbildung 5.8) [132].

In den Referenzkanälen gilt

$$\frac{\Delta P}{Q_{\text{ref}}} = \frac{\eta L_{\text{ref}}}{k_0 A}. \quad (5.3)$$

Der Kanal, welcher die Struktur enthält wird als Serienschaltung aus Widerständen betrachtet. Somit gilt für diesen Kanal

$$R_{\text{ges}} = R_{\text{in}} + R_{\text{strukt}} + R_{\text{out}} = \frac{\Delta P}{Q_{\text{strukt}}}. \quad (5.4)$$

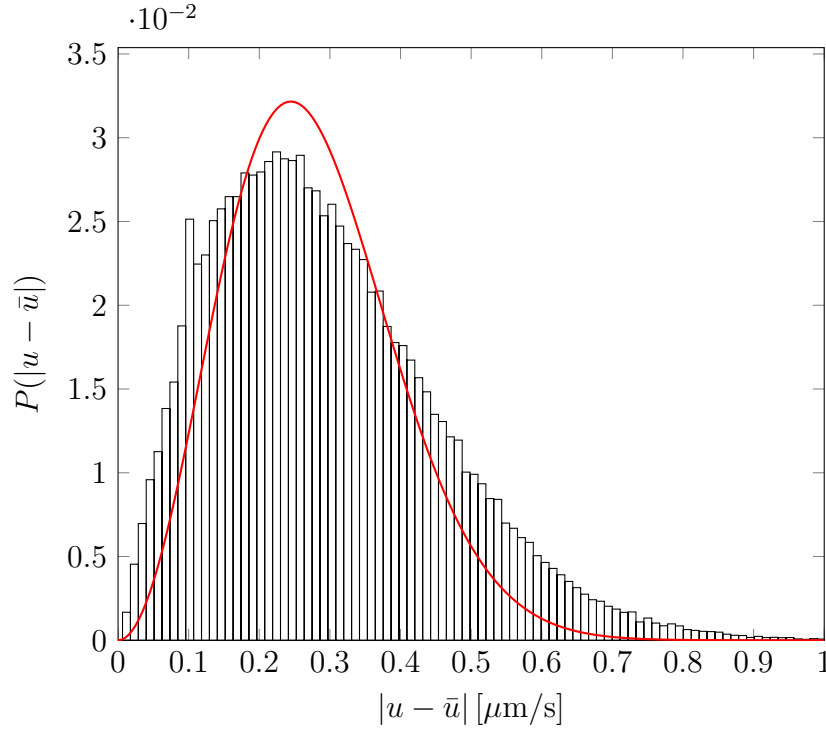


Abbildung 5.6.: Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten von $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ PS Kolloiden im Fluss durch einem leeren Kanal ($\bar{u} = 0.1 \mu\text{m/s}$). Die rote Kurve stellt den Fit einer Maxwell-Boltzmann Verteilung dar.

Setzt man nun die Permeabilitäten ein, so erhält man

$$\frac{\Delta P}{Q_{\text{strukt}}} k_0 A = \eta L_{\text{in}} + \eta L_{\text{strukt}} \frac{k_0}{k_{\text{strukt}}} + \eta L_{\text{out}}. \quad (5.5)$$

Durch Substitution von k_0 aus Gleichung (5.3) erhält man

$$\frac{k_{\text{strukt}}}{k_0} = \frac{L_{\text{strukt}}}{L_{\text{ref}} \frac{Q_{\text{ref}}}{Q_{\text{strukt}}} - (L_{\text{in}} + L_{\text{out}})}. \quad (5.6)$$

Da man nun nicht direkt die mittlere Fluidgeschwindigkeit messen kann, lässt sich natürlich auch die Flussrate Q nicht direkt bestimmen. Da $Q = |\bar{v}| \cdot A$ gilt aber nach Gleichung (5.1)

$$Q = c_d \bar{u} A. \quad (5.7)$$

Damit erhält man

$$\frac{k_{\text{strukt}}}{k_0} = \frac{L_{\text{strukt}}}{L_{\text{ref}} \frac{\bar{u}_{\text{ref}}}{\bar{u}_{\text{strukt}}} - (L_{\text{in}} + L_{\text{out}})}. \quad (5.8)$$

Man benötigt also nur das Verhältnis aus mittlerer Teilchengeschwindigkeit im Einlass des Strukturkanals und des Referenzkanals. Aus dem Verhältnis lässt sich dann direkt die relative Permeabilität der Struktur bestimmen. Im einfachsten Fall ist die mikrofluidische Struktur so gestaltet, dass sich beide Kanäle gleichzeitig messen lassen.

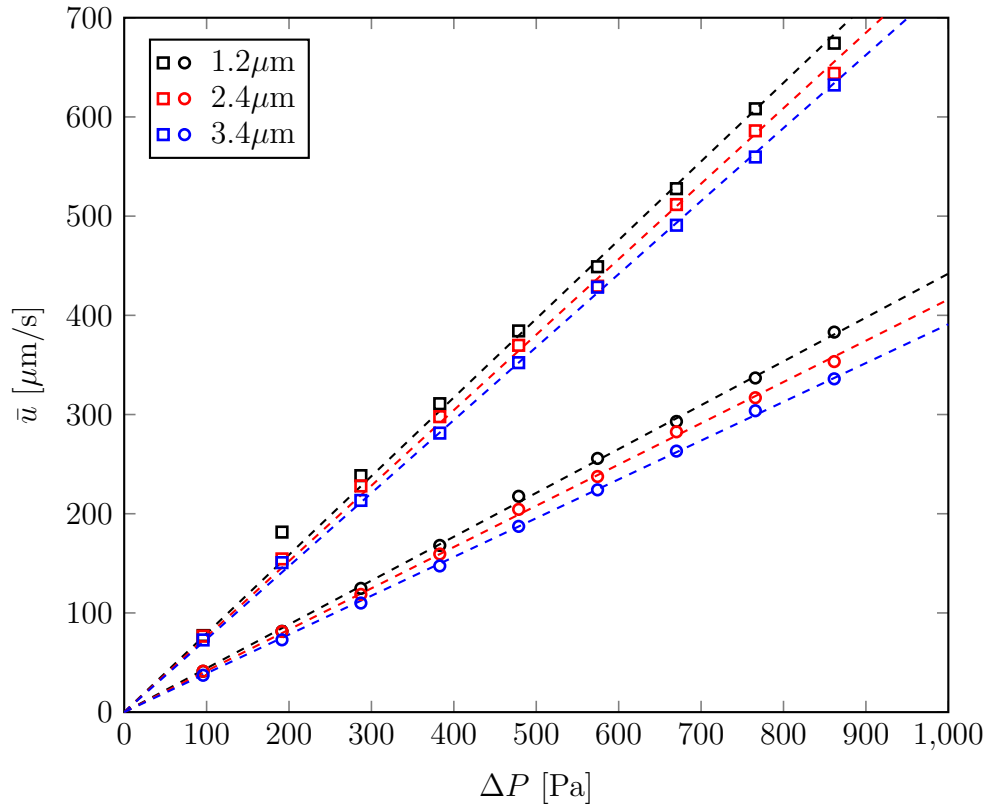


Abbildung 5.7.: Mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{u} für Kolloide unterschiedlichen Durchmessers $\varnothing = 1.3\ \mu\text{m}$, $2.4\ \mu\text{m}$ und $3.4\ \mu\text{m}$, als Funktion des angelegten Drucks ΔP in der Struktur (\square) und im Einlass (\circ). Die gestrichelten Linien zeigen jeweils den linearen Fit.

Eine beispielhafte Messung ist in Abbildung 5.9 gezeigt, wobei der leere Kanal in der oberen und der Strukturkanal in der unteren Hälfte liegt. Wie zu sehen ist, deckt die Messung dann aber nur einen Teil der Kanäle ab. Man geht dabei also davon aus, dass das Geschwindigkeitsfeld homogen ist. Insbesondere bei Strukturen mit niedriger Porosität ist dies jedoch nicht immer der Fall, weshalb dann über mehrere Messungen an unterschiedlichen Stellen im Kanal gemittelt werden muss. Eine weitere experimentelle Beschränkung ergibt sich aufgrund des Messfehlers der Teilchengeschwindigkeit und der Kanallänge, der in Gleichung (5.8) mit $1/(u_{\text{ref}}/u_{\text{strukt}} - (L_{\text{in}} + L_{\text{out}})/L_{\text{ref}})^2$ eingeht. Man sieht also, dass der Fehler divergiert, wenn $u_{\text{ref}} > u_{\text{strukt}}$. Anschaulich gesprochen ist diese Situation vergleichbar mit einem Widerstandsmessgerät, dessen Innenwiderstand ebenso groß wie der zu messende Widerstand ist. Für den Fall, dass $u_{\text{strukt}} > u_{\text{ref}}$ müsste die Permeabilität größer als die des leeren Kanals werden und schließlich divergieren, was zu physikalisch unsinnigen Ergebnissen führt. In der Praxis hat sich daher eine Beschränkung der Porosität auf $\phi < 0.9$ bewährt.

Obwohl sich durch diese Kalibrierung die Permeabilität messen lässt, kann das Geschwindigkeitsfeld des Fluids, insbesondere innerhalb der porösen Struktur, immer noch nicht direkt bestimmt werden. Problematisch bleiben vor allem Engstellen, sowie Berei-

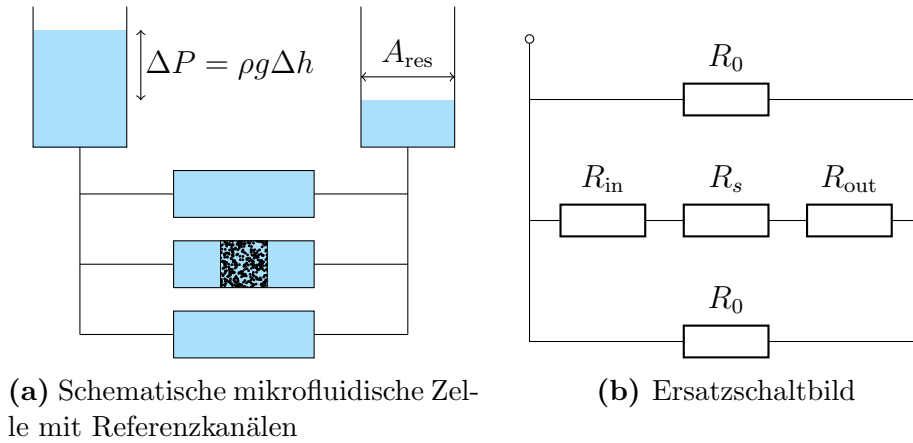


Abbildung 5.8.: (a) Mikrofluidische Zelle mit Referenzkanälen und (b) zugehöriges Ersatzschaltbild. Die hydrodynamischen Widerstände R_0 , $R_{in/out}$ und R_{strukt} sind dabei durch ihre Permeabilität k_0 und k_{strukt} , sowie der Länge und dem Querschnitt der Kanäle gegeben.

che, die aufgrund der 'Harte Kugel'-Wechselwirkung zwischen Tracer und Hindernissen nicht oder nur sehr selten durch Teilchen erreicht werden. Wie in Abbildung 5.4(a) zu sehen, ist ein kleiner Bereich hinter dem Hindernis abgeschirmt und wird nicht von der Bewegung der Tracer Teilchen erfasst. In der Tat können Teilchen endlicher Größe durch 'Harte Kugel'-Wechselwirkung mit Hindernissen die Zeitsymmetrie des Stokes Flusses brechen [136]. Zur Bestimmung des Flussfeldes in diesem Bereich muss deshalb geeignet interpoliert werden. Die Güte der Messung des Geschwindigkeitesfeldes bleibt daher zunächst eine offene Frage. Um dieses Problem weiter zu untersuchen sollten Messungen aber in drei Dimensionen durchgeführt werden, sodass die Bewegung der Teilchen genauer erfasst wird und mit den Ergebnissen der Simulation vergleichbar ist.

5.2.2. Dynamische Messung der Permeabilität

Alternativ lässt sich die separate Kalibrierung vermeiden, indem man sich die Proportionalität von Teilchen und Fluidgeschwindigkeit zu nutze macht, um aus der Teilchenbewegung den (exponentiellen) zeitlichen Druckabfall eines hydrostatischen Reservoirs durch die Struktur zu messen. Diese Situation ist analog zur Entladung eines Kondensator über einem Widerstand. Da man hier aus dem exponentiellen Abfall des Stromes den Widerstand bestimmen kann, benötigt man zur Messung nur eine Größe die proportional zum Strom ist. Da die Teilchengeschwindigkeit ebenso proportional zum angelegten Druck ist, findet man für die Zeitabhängigkeit der Teilchengeschwindigkeit

$$\frac{d}{dt}\bar{u} = \tau^{-1}\bar{u}, \quad (5.9)$$

mit $\tau = \eta L A_{res} / (2A\rho g k)$, wobei A_{res} die Querschnittsfläche des Reservoirs ist [20] (Herleitung in Anhang A). Aus dem exponentiellen Abfall der Teilchengeschwindigkeit lässt

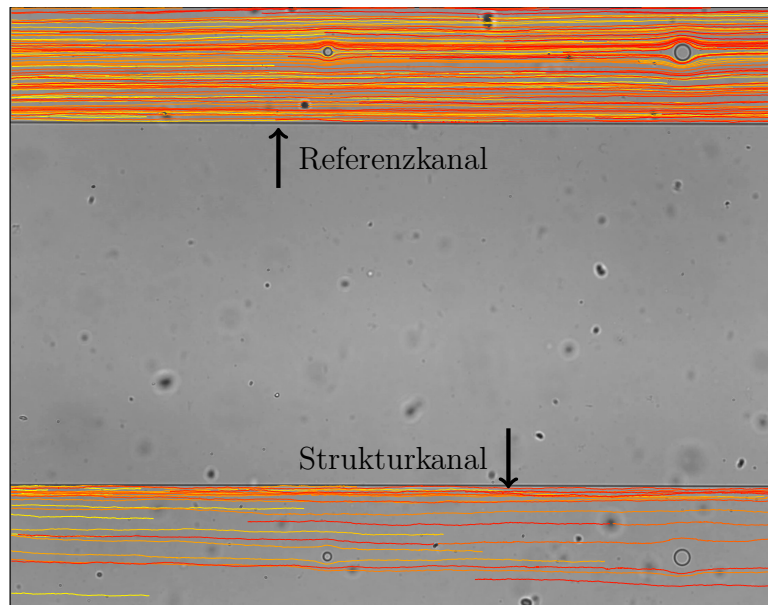


Abbildung 5.9.: Gleichzeitige Messung der Trajektorien und damit der mittleren Teilchengeschwindigkeit im leeren (oben) und im Strukturkanal (unten) (Flussrichtung von links nach rechts). Im Strukturkanal sind die Teilchen langsamer, weshalb auch nur eine geringere Anzahl von Teilchen beobachtet werden kann.

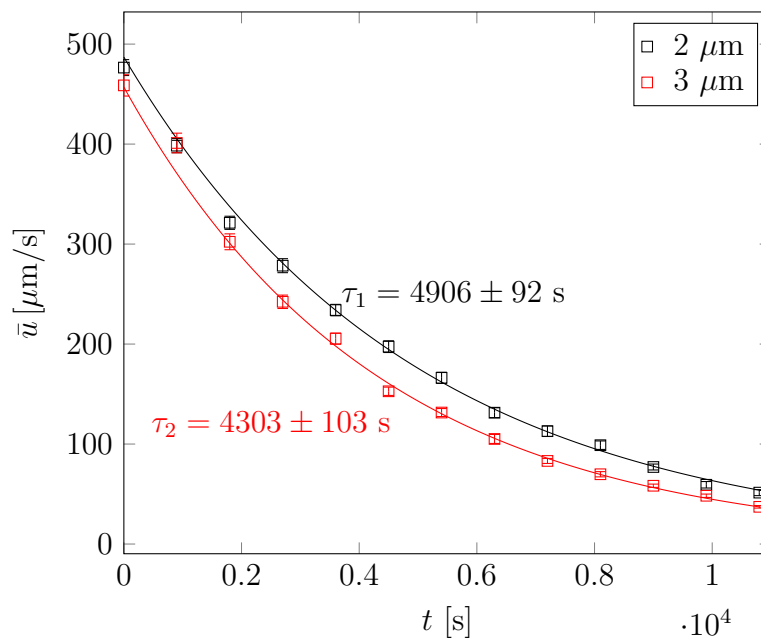


Abbildung 5.10.: Mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{u} als Funktion der Zeit t für $\varnothing = 2 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ Teilchen. Zu beobachten ist ein exponentieller Abfall der Geschwindigkeit aufgrund des exponentiellen Druckabfalls im Reservoir. Aus den Zeitkonstanten τ_1 bzw. τ_2 lässt sich die Permeabilität der Struktur berechnen.

sich also die Permeabilität direkt bestimmen, wie in Abbildung 5.10 gezeigt. Dabei wurde über einen Zeitraum von drei Stunden jeweils im Abstand von 15 min die mittlere Teilchengeschwindigkeit von $\varnothing = 2 \mu\text{m}$ und $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ Kolloiden bestimmt.* Problematisch ist dabei jedoch, dass man über einen langen Zeitraum eine ausreichend hohe Teilchendichte benötigt. Dementsprechend erhält man für beide Kurven einen Unterschied in τ und damit der Permeabilität von ca. 15%. Von Vorteil ist allerdings, dass keine Referenzkanäle und zusätzliche Annahmen über die Geschwindigkeitsfelder nötig sind. Bei Verwendung nur einer Kolloidsorte lässt sich außerdem die Teilchendichte großzügiger variieren, sodass auch kleinere Gesichtsfelder gewählt werden können.† Diese Messmethode wurde daher exemplarisch als Kontrollmessung zur Validierung der zuvor beschriebenen Permeabilitätsmessung verwendet [20].

*Für diese Messungen wurden deutlich kleine Reservoirs mit $A_{\text{res}} = 16 \text{ mm}^2$ verwendet.

†Allerdings sollte bei der Teilchendichte darauf geachtet werden, dass die Struktur nicht verstopft.

Kapitel | 6

Morphologische Bestimmung von Transporteigenschaften

Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, lässt sich die Permeabilität Boolescher Modelle aus den geometrischen Eigenschaften individueller Realisierungen bestimmen. Dazu werden unterschiedliche Realisierungen von Booleschen Modellen überlappender Kreise und Ellipsen in Form von mikrofluidischen Strukturen untersucht. Die Ergebnisse werden mit den geometrischen Eigenschaften sowie Simulationen der Permeabilität und deren Leitfähigkeit verglichen. Dabei zeigt sich ein direkter Zusammenhang zwischen Euler-Charakteristik der leitenden Phase und deren Leitfähigkeit bzw. Permeabilität, was eine Vorhersage der Transporteigenschaften ohne explizite Kenntnis der Perkolationschwelle ermöglicht. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Permeabilität explizit von der Überlappwahrscheinlichkeit der Körner abhängt. Eine morphologische Betrachtung der Geschwindigkeitsfelder liefert eine anschauliche Interpretation dieser Vermutung, indem das Auftreten stagnierender Bereiche in der Struktur untersucht wird.

6.1. Permeabilität und Porosität

Nach der Perkolationsstheorie muss für Boolesche Modelle bei einer gewissen Porosität ein Übergang von einer leitenden zu einer nichtleitenden Phase stattfinden [40]. Streng genommen gilt das aber nur für unendlich große Systeme. Endlich Systeme können daher nur über Mittelwerte zur Perkolationsstheorie in Relation gebracht werden. Bei individuellen Realisierungen ist jedoch nicht klar, welche geometrischen Eigenschaften die Permeabilität konkret festlegen. In Kapitel 2 wurde ein Zusammenhang zwischen Perkolationsstheorie und Euler-Charakteristik vorgeschlagen. Dieser Zusammenhang soll nun im Folgenden für Boolesche Modelle experimentell und numerisch untersucht werden.

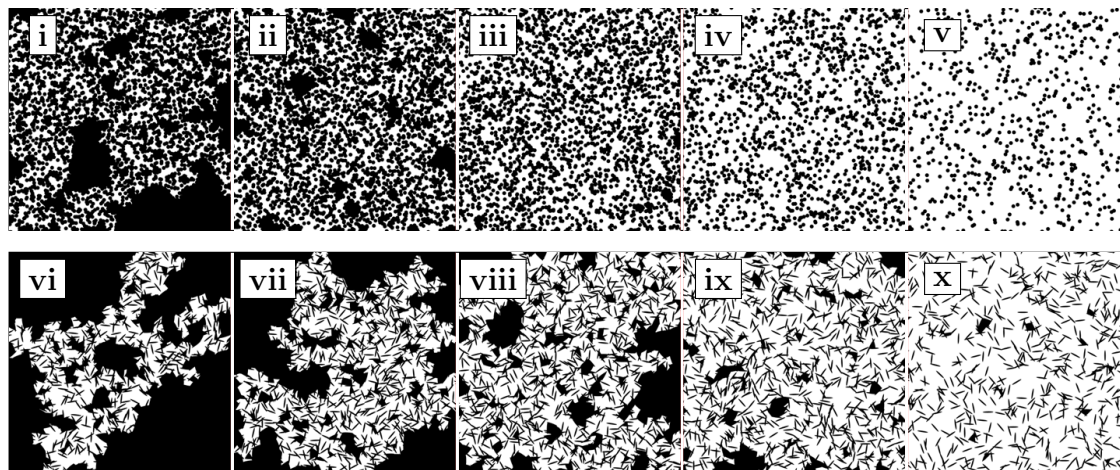


Abbildung 6.1.: Zehn Realisierungen Boolescher Modelle aus überlappenden Kreisen (oben) und Ellipsen (unten). ϕ_o steigt von links nach rechts an. Strukturen mit ähnlichem ϕ_o stehen jeweils übereinander.

6.1.1. Geometrische Eigenschaften der untersuchten Strukturen

Um also die Permeabilität endlicher Zufallsstrukturen zu untersuchen wurden zehn Realisierungen Boolescher Modelle, jeweils fünf davon zufällig überlappende Kreise und zufällig überlappende und orientierte Ellipsen, numerisch in MATLAB erzeugt. Die Körner sind dabei, wie in Kapitel 2, gleichverteilt und im Falle der Ellipsen isotrop ausgerichtet. Die erzeugten Strukturen sind in Abbildung 6.1 gezeigt und decken einen breiten Porositätsbereich von der Perkolationschwelle ($\phi_c \approx 0.32$ für Kreise und $\phi_c \approx 0.66$ für Ellipsen mit $a/b = 8$) bis hin zu $\phi = 0.85$ ab.

Die geometrischen Eigenschaften der Strukturen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Systemgröße des Gitters beträgt $4000 \times 4000 \times 8$ (Länge \times Breite \times Höhe in Einheiten der Gitterkonstante). Der Radius der Körner wurde auf $r = 34$, bzw. die große Halbachse der Ellipsen auf $a = 96$ gesetzt. Zur Bestimmung der Porosität und der Euler-Charakteristik wurden die Gitterstrukturen zunächst mittels eines Marching-Squares Verfahrens vektorisiert um Diskretisierungsfehler zu minimieren, wobei dazu die quellenoffene Software *Papaya* verwendet wurde [137]. Die gezeigten Strukturen wurden so gewählt, dass die offene Porosität ϕ_o für Kreis- und Ellipsenstrukturen möglichst ähnlich ist. Die kritischen Porendurchmesser wurden aus der Euklidischen Distanztransformation bestimmt, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben [52, 138]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der dreidimensionalen Ausdehnung der Probe, die Höhe der Struktur den kritischen Porendurchmesser beschränkt. Ist also D_c der kritische Durchmesser der 2D Struktur, so gilt für den kritischen Porendurchmesser in drei Dimensionen $l_c = \min(D_c, h)$, wobei h die Höhe der Struktur darstellt. Daher gilt, wie in Tabelle 6.1 zu sehen, $l_c \leq D_c$.

Diese Strukturen wurden als mikrofluidische Proben mit Abmessung $3500 \times 3500 \times 8 - 10 \mu\text{m}$ realisiert und deren Permeabilitäten, sowie aus Mikroskopaufnahmen das zu-

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung geometrischer Eigenschaften der erzeugten Strukturen aus Abbildung 6.1: Porosität ϕ , offene Porosität ϕ_o , Anzahl der Körner N , Euler-Charakteristik χ , Euler-Charakteristik der offenen Phase χ_o , kritischer EDT Durchmesser D_c , kritischer Porendurchmesser l_c in Einheiten der Gitterkonstante.

| a Zufällig überlappende Kreise. | | | | | | | |
|--|--------|----------|------|--------|----------|---------|-------|
| No. | ϕ | ϕ_o | N | χ | χ_o | D_c | l_c |
| i | 0.365 | 0.298 | 4592 | 137 | -220 | 2.421 | 2.421 |
| ii | 0.418 | 0.401 | 3968 | -125 | -395 | 11.506 | 8 |
| iii | 0.551 | 0.549 | 2704 | -490 | -635 | 21.984 | 8 |
| iv | 0.701 | 0.700 | 1632 | -676 | -724 | 51.306 | 8 |
| v | 0.850 | 0.850 | 754 | -513 | -520 | 100.018 | 8 |
| b Zufällig überlappende Ellipsen. | | | | | | | |
| No. | ϕ | ϕ_o | N | χ | χ_o | D_c | l_c |
| vi | 0.651 | 0.266 | 2064 | 623 | -45 | 5.957 | 5.957 |
| vii | 0.639 | 0.400 | 2176 | 746 | -80 | 6.245 | 6.245 |
| viii | 0.684 | 0.549 | 1840 | 437 | -146 | 6.275 | 6.275 |
| ix | 0.751 | 0.700 | 1387 | 16 | -275 | 41.254 | 8 |
| x | 0.854 | 0.850 | 771 | -292 | -352 | 67.429 | 8 |

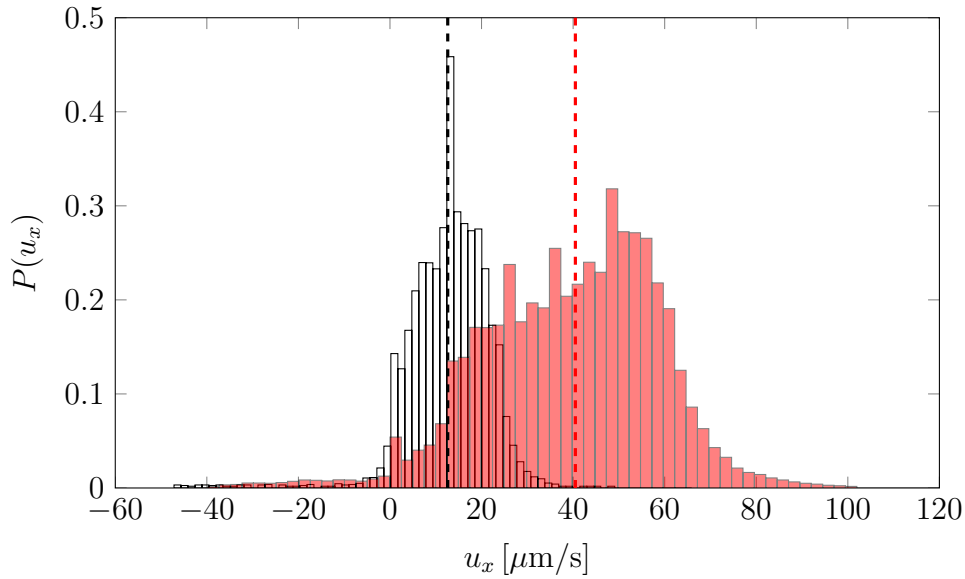


Abbildung 6.2.: Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten u_x in Referenz (rot) und Strukturkanal (schwarz) für eine Messung von Struktur iv. Aus dem Verhältnis der mittleren Geschwindigkeiten (gestrichelte Linie) ergibt sich nach Gleichung (5.8) das Verhältnis k/k_0 .

gehörige l_c gemessen, wie im Folgenden beschrieben.

6.1.2. Bestimmung der Permeabilität

Bei der Messung von k kam das in Kapitel 5 besprochene Verfahren zum Einsatz, bei dem der Strukturkanal mit zwei Referenzkanälen verglichen wird. Man misst also von jeder Struktur die Flussgeschwindigkeiten in Referenz und Strukturkanal und bestimmt aus dem Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit die relative Permeabilität k/k_0 . Eine exemplarische Messung der Teilchengeschwindigkeiten, bzw. der Geschwindigkeitsverteilung an einer Position in Referenz und Strukturkanal ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Um lokale Abweichungen der Strukturhöhe und damit eine Änderung der Geschwindigkeit zu quantifizieren, wurden die Messungen an jeweils vier Stellen im Kanal durchgeführt und anschließend über die Ergebnisse gemittelt.

Gerade für Strukturen in der Nähe von l_c ist beim Vergleich zwischen Messung und Simulation auf die korrekte Normierung zu achten. Dabei gilt für Strukturen mit $l_c = h$ gilt $k/k_0 = k/cl_c^2$, wobei $c = 1/12$. Ist $D_c < h$, so ist $k/cl_c^2 = k/k_0 \cdot h^2/l_c^2$.

Numerisch wurde die Permeabilität mittels Lattice-Boltzmann Simulationen mit dem Programmpaket WALBERLA [35, 139, 140] bestimmt. Das Lattice-Boltzmann Verfahren ist eine etablierte Methode zur numerischen Lösung der Navier-Stokes Gleichung in diskreten Systemen mit komplizierten Randbedingungen [140].

Die experimentellen und numerischen Ergebnisse für k sind gegen die Porosität in Abbildung 6.3 aufgetragen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation

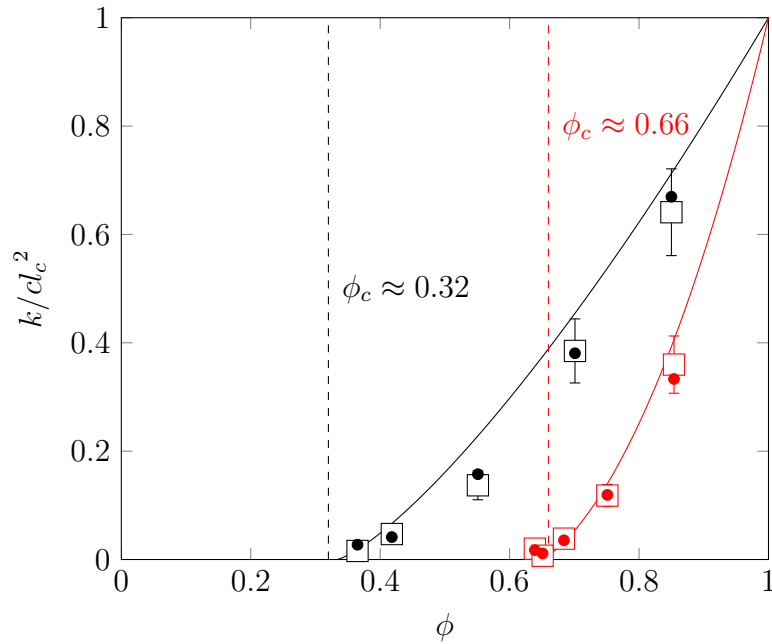


Abbildung 6.3.: Gemessene Permeabilität in Abhängigkeit der Porosität für überlappende Kreise (schwarz) und überlappende Ellipsen (rot). Experiment (\square) und Simulation (\bullet). Die Kurven stellen semi-empirische Interpolationskurven aus [141, 142] dar.

und Experiment. Der Messfehler ergibt sich aus den Abweichungen der Messpunkte an unterschiedlichen Stellen, der Varianz der Teilchengeschwindigkeit und dem Fehler von l_c , der im Bereich von $0.5 \mu\text{m}$, d. h. dem optischen Auflösungsvermögen, liegt. Quantitative Abweichungen lassen sich vor allem dadurch erklären, dass im Experiment, wie schon in Kapitel 4 gezeigt wurde, lithographiebedingte Unterschiede zwischen mikrofluidischer Struktur und numerischem Modell auftreten können. Insbesondere bei Strukturen mit elliptischen Körnern treten an den Enden Probleme auf, wie in Abbildung 6.4 durch eine SEM Aufnahme des PDMS-Stempels für eine Ellipsenstruktur gezeigt.

Weiterhin tritt eine leichte morphologische Änderung der Struktur durch die Lithographie auf. Durch die schon in Kapitel 4 besprochenen Effekte verbinden sich insbesondere Hindernisse, die auf der Maske sehr nahe beieinander liegen, wie in Abbildung 6.5(a) und 6.5(b) gezeigt. Gerade in der Nähe der Perkolationschwelle wird dieser Effekt signifikant, da l_c für solche Strukturen auf der Größenordnung von einem Mikrometer liegt. In diesem Fall kann es zu signifikanten Abweichungen in l_c zwischen Simulation und Experiment kommen. Des Weiteren muss bei jeder Struktur darauf geachtet werden, dass l_c noch über dem Teilchendurchmesser der Tracer liegt, da die Struktur sonst verstopft wird. Zusätzlich kann es durch die Verbindung getrennter Hindernisse zum Abschluss eines Bereichs kommen, wodurch sich die offene Porosität signifikant ändern kann. Dies ist exemplarisch in Abbildung 6.5(c) und 6.5(d) dargestellt, wo ein im Modell zugänglicher Bereich durch eine Verbindung zweier Hindernisse abgeschlossen wurde.

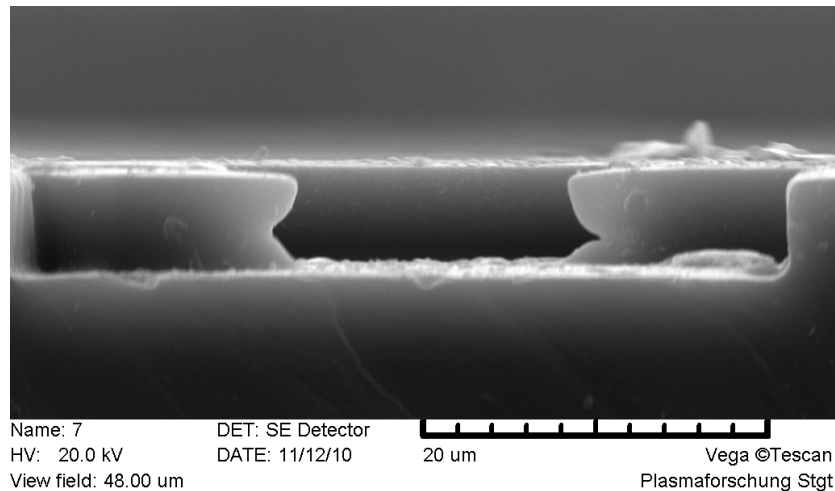


Abbildung 6.4.: SEM Aufnahme eines PDMS Stempels mit elliptischen Strukturen. An den Enden sind lithographiebedingte Fehler zu erkennen, die zu Abweichungen zwischen Experiment und Simulation führen können. Messung aus [143].

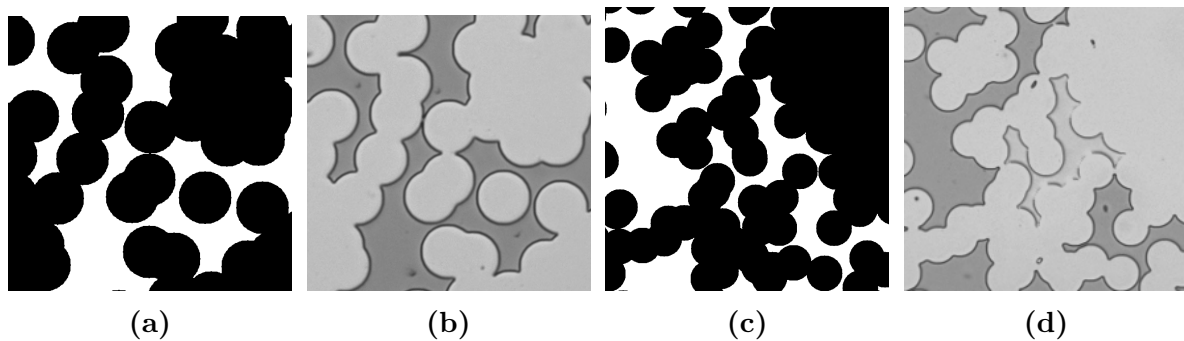


Abbildung 6.5.: Ausschnitt aus (a) der numerisch erzeugten Maske von Struktur No. ii aus Abbildung 6.1 und (b) zugehörige PDMS Struktur unter dem Lichtmikroskop. (c) Ausschnitt aus der Maske für Struktur No. i und (d) zugehöriges Mikroskopbild.

Für hohe Porositäten erhöht sich wiederum der absolute Fehler, aufgrund von Gleichung (5.8), wie in Kapitel 5 beschrieben. Aus diesem Grund wurden auch nur Strukturen mit $\phi \leq 0.85$ untersucht. Bei den hier gemessenen Strukturen wurden außerdem die Lithographieparameter so optimiert, dass die genannten Effekte minimiert werden, was letztlich durch die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation bestätigt wird.

6.1.3. Diskussion der Porositätsabhängigkeit

Betrachtet man nun die ϕ -Abhängigkeit der Permeabilität in Abbildung 6.3, so zeigt sich, dass k wie erwartet mit fallendem ϕ sinkt und in der Nähe der Perkolationsschwel-

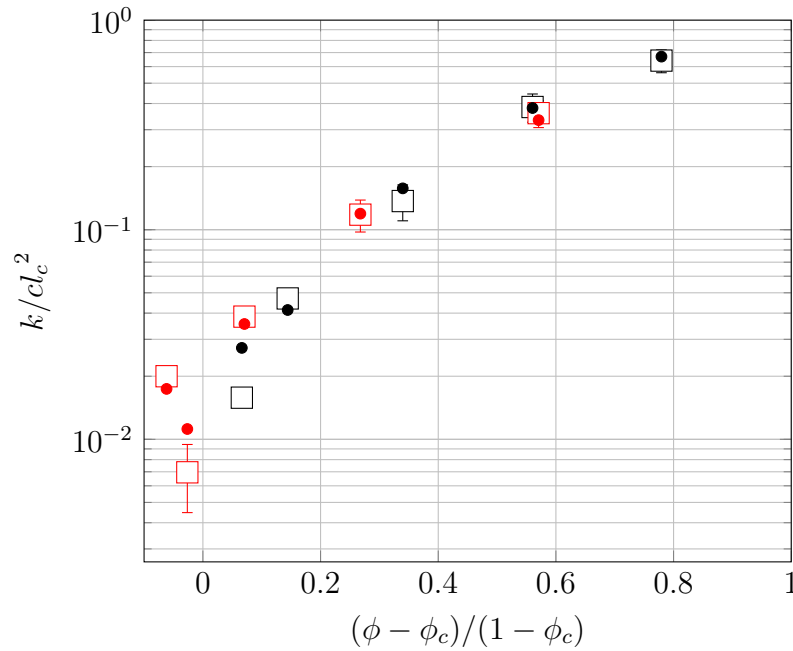


Abbildung 6.6.: Permeabilität in Abhängigkeit der reskalierten Porosität für überlappende Kreise (schwarz) und überlappende Ellipsen (rot). Experiment (\square) und Simulation (\bullet). Durch die Reskalierung fallen die Datenpunkte näherungsweise aufeinander.

le ϕ_c verschwindet. Bei den gezeigten theoretischen Kurven (durchgezogene Linien) handelt es sich um Interpolationsformeln, die zwischen dem analytisch bekannten Fall $\phi \rightarrow 1$ und der Annahme kritischen Verhaltens für $\phi \rightarrow \phi_c$ interpolieren [141, 142].

Die darin verwendete Perkolationschwelle ϕ_c wurde näherungsweise durch Monte-Carlo Simulationen in [48, 144] bestimmt, da keine analytische Lösung bekannt ist. Dazu wird die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines perkolierenden Clusters in Abhängigkeit von ϕ in endlichen Systemen berechnet. Man erhält dann natürlich ein Ensemble von Realisierungen und keinen kritischen Übergang mehr bei $\phi \neq 0$, wie bereits in Kapitel 2 diskutiert. Allerdings lassen sich aus dieser Funktion Punkte extrahieren, die für unendlich große Systeme gegen ϕ_c streben, womit die Perkolationschwelle angenähert werden kann [49]. Für elliptische Körner hängt ϕ_c dann vom Aspektverhältnis ab [48, 49, 50, 145], wie schon in Abbildung 2.5 gezeigt.

Reskaliert man die Porositäten entsprechend mit ϕ_c , so fallen die Datenpunkte zusammen, wie in Abbildung 6.6 gezeigt. Dies weist auf das in Kapitel 3 erwähnte universelle Verhalten der Permeabilität in Perkolationsmodellen hin. Allerdings ist auch ersichtlich, dass zum einen nicht alle Datenpunkte genau auf der vorhergesagten Kurve liegen und zum anderen auch Strukturen, deren Porosität unterhalb von ϕ_c liegt, eine endliche Permeabilität haben, also perkolieren. Beides lässt sich durch die endliche Größe der Proben erklären, da die kritische Perkolationschwelle eben nur für unendlich große Systeme existiert, bzw. von Null verschieden ist [47]. Es ist daher essentiell eine Größe zu finden, aus der die Permeabilität für eine konkrete Realisierung bestimmt werden

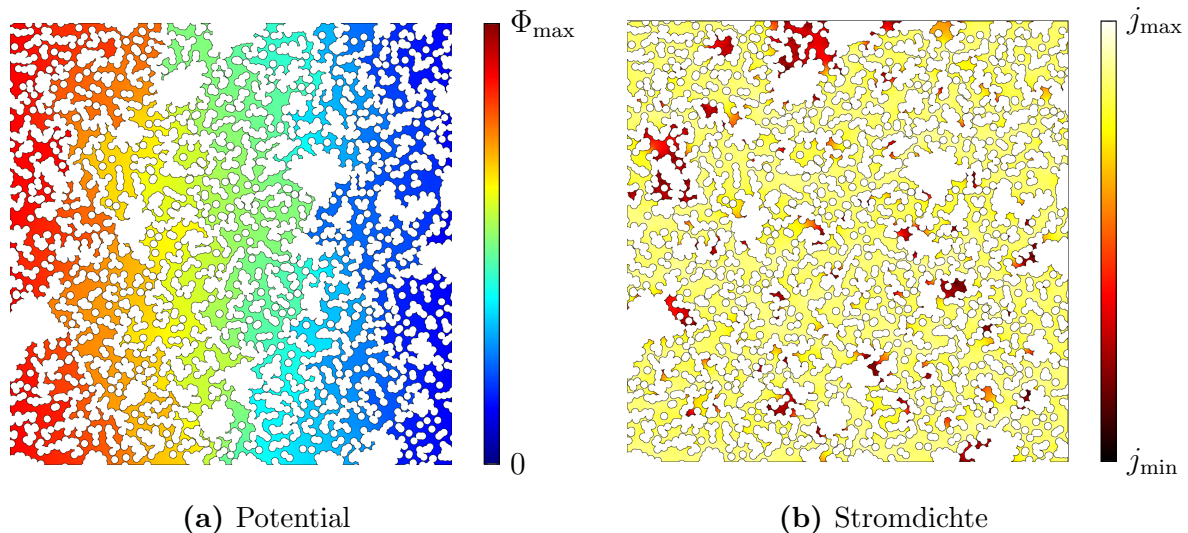


Abbildung 6.7.: (a) Potential Φ und (b) Stromdichte j (logarithmische Farbskala) in einer porösen Struktur aus zufällig überlappenden Kreisen ($\phi_o = 0.4$), die mittels Finite-Elemente Verfahren berechnet wurden.

kann.

Eine Möglichkeit ist die Bestimmung aus der Leitfähigkeit, wie in Kapitel 3 beschrieben. Nimmt man an, dass alle dynamischen Größen kritisches Verhalten zeigen, so ist klar, dass nach dem Katz-Thompson Gesetz, d. h. Gleichung (3.13), die Permeabilität aus der Leitfähigkeit bestimmt werden kann. Inwiefern dies aber für Proben endlicher Größe gilt, wird im Folgenden untersucht.

6.2. Permeabilität und Leitfähigkeit

Die gemessenen Permeabilitäten sowie die Ergebnisse der Lattice-Boltzmann Simulationen werden nun mit Finite-Elemente Simulationen zur Leitfähigkeit verglichen. Diese numerische Bestimmung wurde mithilfe des kommerziellen Programmpaketes COMSOL durchgeführt. Dabei wird die Laplace-Gleichung [74], die das Potential beschreibt, innerhalb der porösen Struktur gelöst, mit der Bedingung, dass die Ableitung des Potentials an den Strukturwänden verschwindet, d. h. kein Strom in Richtung der Wand fließt. Daraus erhält man eine Lösung für das Potential (Abbildung 6.7(a)) bzw. die Stromdichte (Abbildung 6.7(b)), woraus sich die Leitfähigkeit bestimmen lässt.

Wie in Abbildung 6.8 gezeigt, wo Leitfähigkeit und Permeabilität (jeweils normiert) gegeneinander aufgetragen sind, erhält man eine gute Übereinstimmung der Daten mit der Vorhersage des Katz-Thompson Modells, d. h. die Datenpunkte liegen nahe der Diagonalen. Katz und Thompson fanden in ihren Daten eine gute Vorhersagbarkeit von k mit einer maximalen Abweichung von einem Faktor zwei [75], was durch diese Messung bestätigt wird. Dabei zeigt sich in unserem System, bei Strukturen, die nicht nahe an der Perkolationschwelle liegen, sogar eine deutlich bessere Übereinstimmung. In der Nähe

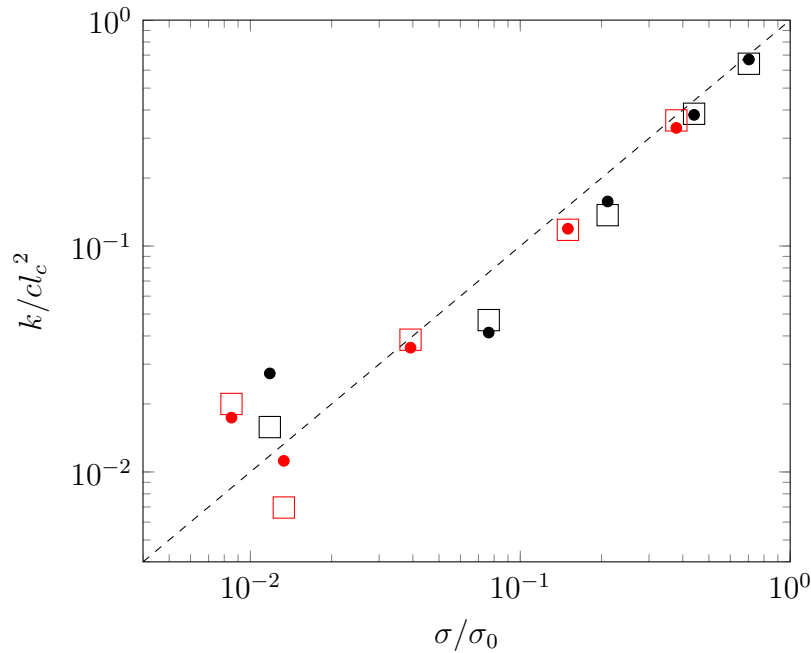


Abbildung 6.8.: Gemessene und simulierte Permeabilität gegen Leitfähigkeit für überlappende Kreise (schwarz) und überlappende Ellipsen (rot). Experiment (\square) und Simulation (\bullet). Die gestrichelte Linie entspricht dem Katz-Thompson Gesetz.

von ϕ_c nimmt die Streuung jedoch zu. Dies ist auch zu erwarten, da die Konstante c in Gleichung (3.13) von der Porenverteilung abhängt und sich diese für $\phi \rightarrow \phi_c$ signifikant ändern muss (der perkolierende Cluster ist bei ϕ_c ein Fraktal). Dennoch scheinen diese Abweichungen noch im Rahmen der von Katz und Thompson beschriebenen Streuung zu liegen.

Somit bestätigen unsere Daten die Bestimmbarkeit von k aus der Leitfähigkeit. Dies hat, wie in Kapitel 3 beschrieben, den entscheidenden Vorteil, dass für Strukturen, deren Porenraum perkoliert die Leitfähigkeit (des mit Flüssigkeit gefüllten Porenraums) und die Permeabilität größer Null ist. Man ist also nicht explizit auf die Kenntnis von ϕ_c angewiesen und erhält physikalisch sinnvolle Ergebnisse auch für endliche Strukturen. Allerdings ist damit noch nicht die Frage des Zusammenhangs zwischen Mikrostruktur und Permeabilität geklärt, da die Leitfähigkeit entweder gemessen oder ebenfalls numerisch bestimmt werden muss. Ersetzt man die Leitfähigkeit in Gleichung (3.13) durch das Archie Gesetz (3.11), so erhält man zwar eine geometrische Beschreibung, allerdings taucht hier, wie oben beschrieben, die Perkolationschwelle explizit auf, was eine korrekte Vorhersage nur für unendlich große Systeme ermöglicht.

Bereits in Kapitel 2 wurde auf den Zusammenhang zwischen Euler-Charakteristik und Perkolations in Booleschen Modellen hingewiesen. Dementsprechend soll im Folgenden ein Zusammenhang zwischen k bzw. σ und der Euler-Charakteristik gezeigt werden, der auf der Annahme beruht, dass χ in guter Näherung zur Beschreibung kritischer Größen verwendet werden kann. Um Abweichungen zwischen der Nullstelle von χ und der Perkolationschwelle ϕ_c zu korrigieren, führen wir die Euler-Charakteristik der per-

kolierenden, bzw. offenen Phase χ_o ein. Auch dabei spielt wieder die Überlegung eine Rolle, dass abgeschlossene Poren nicht zum Fluss beitragen und daher vernachlässigt werden können.

6.3. Permeabilitätsbestimmung durch die Euler-Charakteristik

6.3.1. Relation von Permeabilität und Euler-Charakteristik

In Kapitel 2 wurde der Zusammenhang zwischen Euler-Charakteristik und Perkolationschwelle verdeutlicht. Da χ für Boolesche Modelle in der Nähe von ϕ_c verschwindet [40] ist es also naheliegend, nach einem Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Euler-Charakteristik zu suchen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Boolesche Modelle, deren Minkowski-Funktionale mit denen von realen Gesteinsproben übereinstimmen, sich auch in Elastizität und Leitfähigkeit ähneln [15, 16], wenngleich für die Permeabilität auch andere Faktoren eine Rolle spielen können [146, 147].

Da abgeschlossene Poren nicht zum Fluss beitragen, werden diese im Folgenden bei der Charakterisierung der Morphologie des Porenraumes vernachlässigt. Die Existenz dieser abgeschlossenen Poren ist letztendlich auch der Grund für die Differenz zwischen Nullstelle der Euler-Charakteristik und dem exakten Wert der Perkolationschwelle. Zur Korrektur dieser Abweichung führen wir die Euler-Charakteristik der offenen Phase χ_o ein und setzen diese in Relation zur gemessenen Permeabilität, wie in Abbildung 6.9 gezeigt. Die Datenpunkte fallen dabei aufeinander und werden gut durch die Gleichung

$$\frac{k}{cl_c^2} = \left(\frac{1 - \chi_o}{N} \right)^\alpha \quad (6.1)$$

beschrieben, wobei $c = 1/12^*$ und $\alpha = 1.27 \pm 0.09$. Die Normierung ist identisch mit den Annahmen des Katz-Thompson Modells, d. h. die Größenordnung der Permeabilität wird im wesentlichen durch den kritischen Porendurchmesser bestimmt. Im Grenzwert $\phi \rightarrow 1$ ist intuitiv klar, dass Gleichung (6.1) den korrekten Wert liefert, da $\chi \rightarrow (1 - \chi_o)$ und damit $(1 - \chi_o) \rightarrow N$, sodass $k_0 = cl_c^2$. Für $\phi \rightarrow \phi_c$ lässt sich lediglich sagen, dass für $\phi < \phi_c$ alle Körner ein zusammenhängendes und durchdringliches Hindernis gebildet haben, d. h. $(1 - \chi_o)/N = 0$. Ob dieser Phasenübergang allerdings kontinuierlich ist, oder ob es einen Sprung bei $\phi = \phi_c$ gibt ist nicht klar, da die mathematischen Eigenschaften von χ_o weitgehend unbekannt sind. Die Gültigkeit von Gleichung (6.1) lässt den Schluss zu, dass die Permeabilität nicht explizit durch die Form der Körner bestimmt ist, sondern durch deren Überlappwahrscheinlichkeit, die durch $(1 - \chi_o)/N$ quantifiziert wird. Dementsprechend ist die Permeabilität bei gleichem ϕ_o für eine Struktur aus überlappenden Ellipsen immer kleiner als bei überlappenden Kreisen, wie in Abbildung 6.10 gezeigt. Betrachtet man die Geschwindigkeitsfelder selbst, so ergeben sich

*Der Faktor $c = 1/12$ entspricht der in Kapitel 5 erwähnten Permeabilität zweier unendlich ausgedehnter paralleler Platten [132].

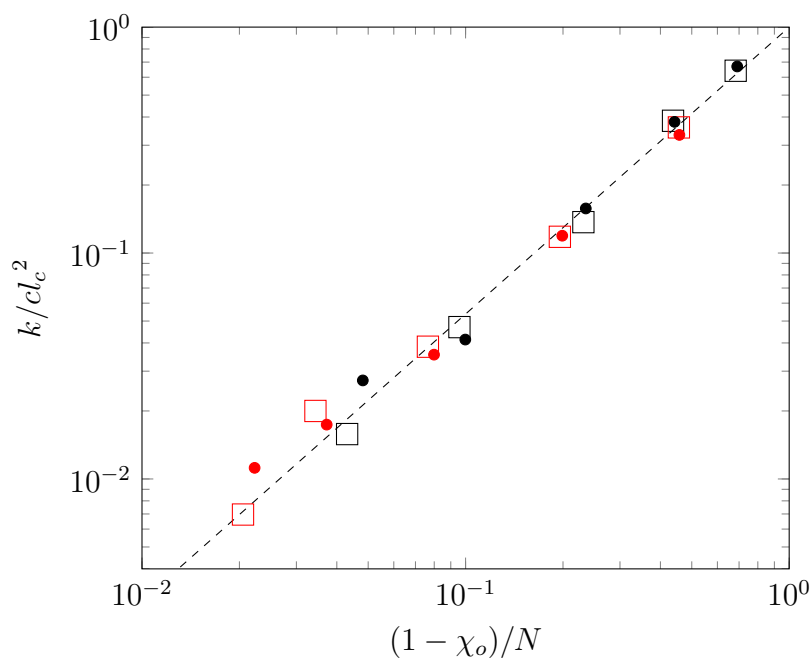


Abbildung 6.9.: Gemessene und simulierte Permeabilität gegen $(1 - \chi_o)/N$ für überlappende Kreise (schwarz) und überlappende Ellipsen (rot). Experiment (\square) und Simulation (\bullet). Die gestrichelte Linie entspricht $((1 - \chi_o)/N)^\alpha$ mit $\alpha = 1.27$.

bei den Ellipsenstrukturen größere stagnierende Bereiche, die zum Fluss nicht beitragen (siehe Einsätze in Abbildung 6.11) und damit die Permeabilität senken. Wie man in Abbildung 6.11 sieht, lässt sich dieses Verhalten sowohl für geringe, als auch für relativ hohe Porositäten beobachten. Diese Interpretation liefert eine anschauliche Erklärung von Gleichung (6.1), die ja gerade die relative Dichte der zusammenhängenden Hindernisse beschreibt.

6.3.2. Morphologie der Flussfelder

Eine genauere Charakterisierung der Geschwindigkeitsfelder ist wiederum durch die Minkowski-Funktionale möglich. Wenn man den Geschwindigkeitsbetrag als skalares Feld betrachtet, wie in Abbildung 6.11, so lassen sich die Minkowski-Funktionale auf den Isoflächen dieses Skalarfeldes definieren. Man erhält so einen morphologischen Fingerabdruck der Geschwindigkeitsfelder. Da die Minkowski-Funktionale dann eindimensionale Funktionen des Schwellwertparameters ψ sind, der die Isoflächen definiert, können sie leicht für unterschiedliche Strukturen verglichen werden. Dieses Prinzip kann man sich, wie in Kapitel 2 beschrieben, zunutze machen, um viele Zufallsstrukturen, wie z.B. Turing Muster [148] oder spinodale Entmischung [18], zu charakterisieren. Auf ähnliche Weise können z.B. Turing Muster unterschiedlicher Phase morphologisch quantifiziert und unterschieden werden, wie in Abbildung 2.2 gezeigt wurde.

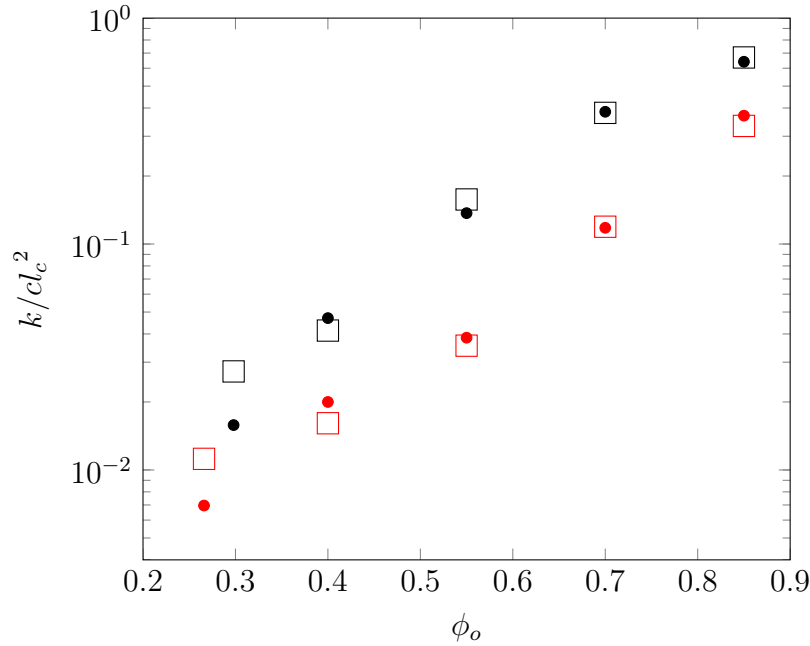


Abbildung 6.10.: Gemessene und simulierte Permeabilität gegen ϕ_o für überlappende Kreise (schwarz) und überlappende Ellipsen (rot). Experiment (\square) und Simulation (\bullet).

Die zu den Isoflächen der Geschwindigkeitsfelder aus Abbildung 6.11 korrespondierenden Minkowski-Funktionale sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Der Schwellwertparameter wurde so gewählt, dass die Phasengrenze durch $\psi = |v|^{0.25}$ gegeben ist (d. h. alle Geschwindigkeiten $|v|^{0.25} < \psi$ werden der einen Phase, und alle $|v|^{0.25} > \psi$ der anderen Phase zugeordnet).^{*} Man erkennt am Verlauf von $V(\psi)$ für beide Porositäten, dass für Kreisstrukturen ein größerer Teil der Struktur zum Fluss beiträgt, da der Abfall zu hohen Geschwindigkeiten deutlich flacher verläuft und bei einer höheren relativen Geschwindigkeit einsetzt (Abbildung 6.12(a),(d)). Betrachtet man $P(\psi)$, so wird allerdings auch ein Unterschied zwischen beiden ϕ_o deutlich. So ist das Geschwindigkeitsfeld bei höheren Porositäten deutlich homogener, weshalb $P(\psi)$ und auch $\chi(\psi)$ für $0.1 < \psi < 0.4$ relativ konstant bleiben (Abbildung 6.12(e),(f)). Für $\phi_o = 0.4$ hingegen zeigt sich in diesem Bereich eine deutliche Abhängigkeit von ψ (Abbildung 6.12(b),(c)), was auf die Existenz ausgedehnter stagnierender Bereiche zurück zu führen ist.

Problematisch ist allerdings, wie in pixelierten Datensätzen üblich [45], die Auswertung von $\chi(\psi)$. Aufgrund des Auftretens separater einzelner Pixel aufgrund von Diskretisierungsfehlern ergibt sich (abgesehen von der Kreisstruktur für $\phi_o = 0.85$) ein inverser Peak für kleine ψ , wohingegen der Grenzwert $\psi \rightarrow 0$ wieder zu den Werten aus Tabelle 6.1 korrespondiert. Um diesen numerischen Fehler zu beheben, wäre eine direkte Berechnung der Isoflächen des Geschwindigkeitsfeldes notwendig, was eine erneute Simulation erfordert. Allerdings ist zu beachten, dass man den gleichen Effekt für experimentelle Datensätze erwarten kann. Es empfiehlt sich daher unerwartete Eigenschaften

^{*}Der Exponent 0.25 wurde hier gewählt um die Skalierung der ψ -Achse geeignet anzupassen, ist aber im Grunde beliebig wählbar.

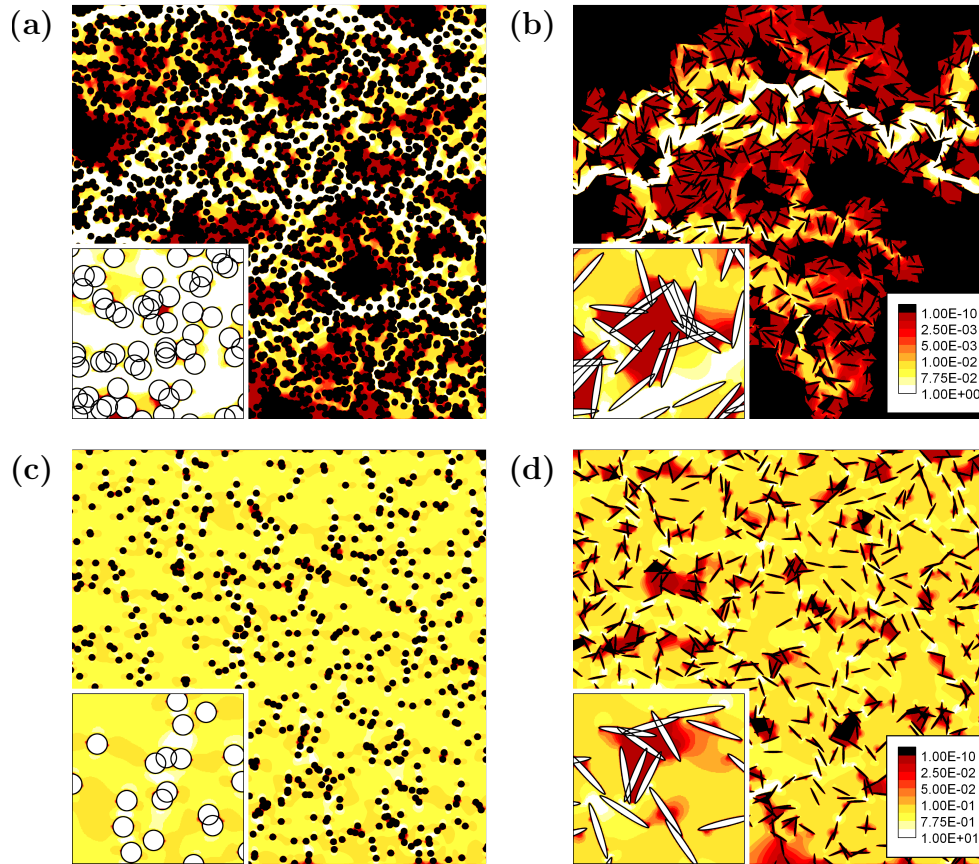


Abbildung 6.11.: Geschwindigkeitsfelder für Strukturen aus überlappenden Kreisen und Ellipsen, jeweils bei (a),(b) $\phi_o = 0.4$, sowie (c),(d) $\phi_o = 0.85$.

von $\chi(\psi)$ auf ihre physikalische Bedeutung hin zu überprüfen, insbesondere, wenn damit nicht nur Simulation und Experiment verglichen werden sollen.

Gleichung (6.1) lässt sich also mit der Morphologie der Flussfelder begründen, ist soweit jedoch nur empirisch belegt. Im Grenzwert $\phi \rightarrow 1$ lässt sich jedoch auch eine analytische Motivation der Gleichung herleiten, wie im Folgenden gezeigt wird.

6.4. Grenzwert hoher Porosität

Im Grenzwert kleiner Hindernisdichten, d. h. hoher Porosität, kann man annehmen, dass $(1 - \chi_o) \rightarrow \chi$. Dies ermöglicht es in diesem Grenzwert analytisch zu rechnen. Wie in Kapitel 2 gezeigt, lässt sich aufgrund der Gleichungen (2.6), (2.14) und (2.16) die Euler-Charakteristik in Abhängigkeit von ϕ darstellen

$$-\frac{\chi}{N} = \left(1 + \frac{(2w_1)^2}{4\pi w_0} \ln \phi\right) \phi. \quad (6.2)$$

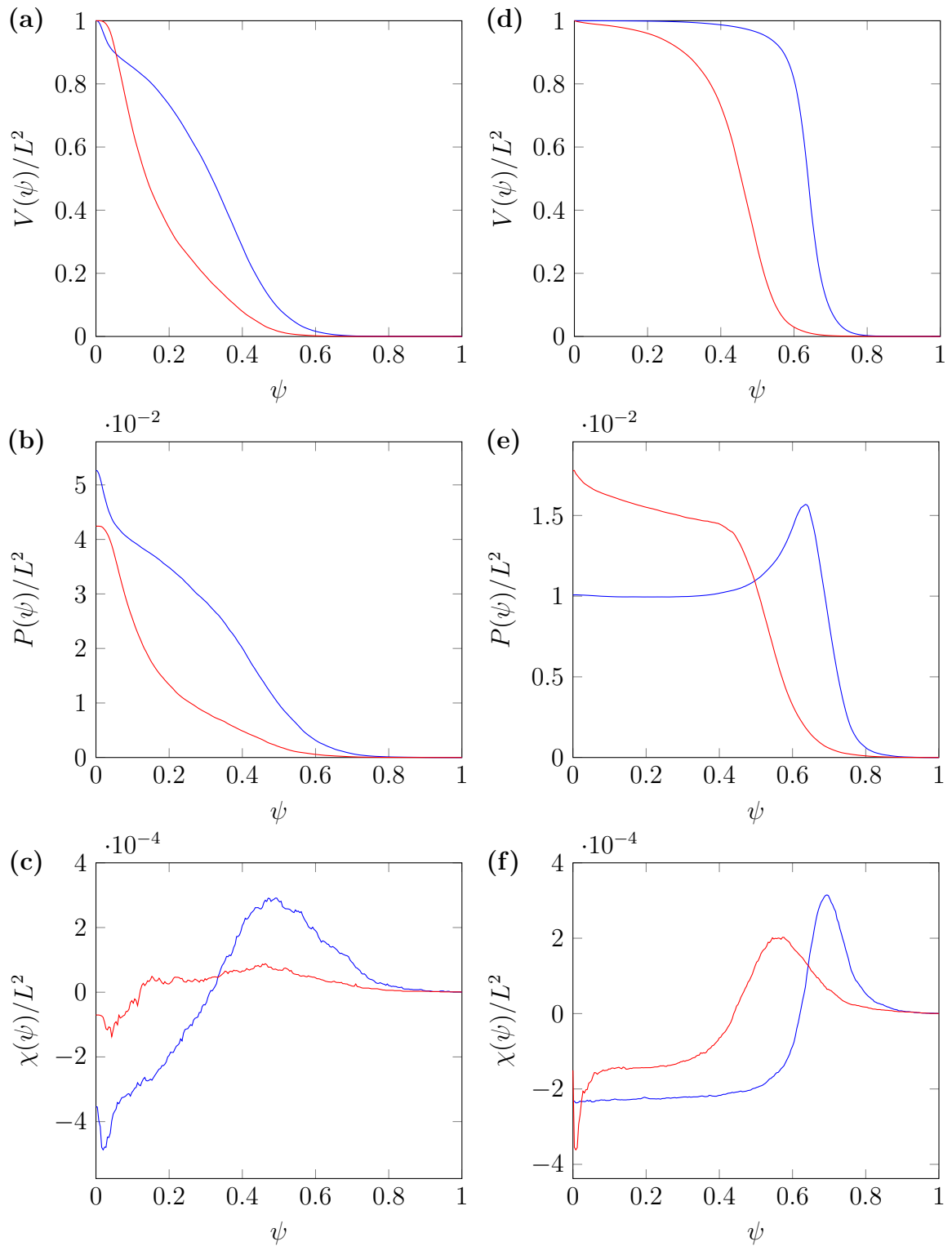


Abbildung 6.12.: Minkowski-Funktionale der Isoflächen der Geschwindigkeitsfelder aus Abbildung 6.11 als Funktion von ψ . (a) – (c) $\phi_o = 0.4$ und (d) – (f) $\phi_o = 0.85$, wobei die blauen Kurven mit den Kreisstrukturen und die roten Kurven mit den Ellipsenstrukturen korrespondieren.

Entwickelt man diesen Ausdruck nun für $\phi \rightarrow 1$, so erhält man

$$-\frac{\chi}{N} = 1 - \left(1 + \frac{(2w_1)^2}{4\pi w_0}\right) (1 - \phi) + \mathcal{O}(\phi^2). \quad (6.3)$$

Unter Vernachlässigung höherer Ordnungen ergibt sich für Ellipsen mit großer und kleiner Halbachse a und b

$$-\frac{\chi}{N} = 1 - \left(1 + \frac{4aE(1 - \frac{b^2}{a^2})}{4\pi^2 ab}\right) (1 - \phi). \quad (6.4)$$

Der Ellipsenumfang lässt sich durch das elliptische Integral $E(1 - b^2/a^2)$ darstellen. Für kleine Aspektverhältnisse kann man die Näherung für den Ellipsenumfang $\pi\sqrt{2(a^2 + b^2)}$ verwenden. Damit erhält man

$$-\frac{\chi}{N} = 1 - \frac{(a + b)^2}{2ab} (1 - \phi). \quad (6.5)$$

Dies ist für Kreise identisch mit der effektiven Medien Theorie für die Leitfähigkeit [2]

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - 2(1 - \phi). \quad (6.6)$$

Gleichung (6.5) entspricht dem analytischen Resultat, dass in [142] für allgemeine Ellipsen angegeben wird. Allerdings bedeutet dies auch, dass das Ergebnis nur im Falle kleiner Aspektverhältnisse exakt wäre. Für hohe Porositäten und geringe Aspektverhältnisse lässt sich also zeigen, dass

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{\chi}{N}. \quad (6.7)$$

Man sieht an dieser Überlegung, dass Gleichung (6.1) streng genommen nur für $\phi \ll 1$ gelten kann, und für hohe Porositäten ein Übergang zum exakten Ergebnis (6.5) zu erwarten ist, d. h. in Gleichung (6.1) der Exponent $\alpha \rightarrow 1$ gehen muss.

Eine weitere theoretische Motivation erfordert daher eine numerische Untersuchung von χ_o , sowie Simulationen zur Leitfähigkeit bzw. Permeabilität um die Mittelwerte dieser Größen und den Gültigkeitsbereich von Gleichung (6.1) genauer zu untersuchen.

6.5. Erweiterung auf beliebige Zufallsgeometrien

Für Boolesche Modelle konnte in Abschnitt 6.3 ein Zusammenhang zwischen Euler-Charakteristik und Permeabilität gezeigt werden. Wie lässt sich jedoch vorgehen, wenn man eine beliebige Struktur betrachten will, die nicht notwendigerweise einem Booleschen Modell entspricht. Hier hat man im Allgemeinen das Problem, dass gerade die Anzahl der Körner nicht bekannt, bzw. nicht klar definiert ist (z. B. bei Netzwerkstrukturen). Ein ähnliches Problem hat man auch für die inverse Phase bei Booleschen

Modellen, d. h. Strukturen bei denen die Körner die leitende Phase darstellen. Da hier N für $\phi \rightarrow 0$ divergiert, χ aber gegen 0 geht (siehe Abbildung 2.4(d)), ist leicht zu sehen, dass eine andere Normierung nötig ist.

Ein spekulativer Ansatz basiert auf der Beobachtung, dass Zufallsstrukturen ähnliche Transporteigenschaften besitzen, wenn ihre Minkowski-Funktionale übereinstimmen. Dabei lässt sich aufgrund der Invertierbarkeit der Gleichungen (2.14)–(2.16) für jede Struktur, deren Porosität, Oberfläche und Euler-Charakteristik bekannt ist, ein Boolesches Modell mit bestimmtem w_0 und w_1 suchen, welches die gegebene Struktur möglichst genau wiedergibt. Durch die Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Körnern (w_0 und w_1 müssen dann durch die Mittelwerte $\langle w_0 \rangle$ und $\langle w_1 \rangle$ ersetzt werden) lassen sich viele kontinuierliche Zufallsstrukturen rekonstruieren (siehe [15]). Ein naiver Ansatz wäre daher die Verwendung der effektiven Anzahl von Körnern

$$\hat{N} = \frac{P^2}{4\pi A\phi} - \frac{\chi}{\phi}, \quad (6.8)$$

die man aus den Gleichungen direkt erhält. Ersetzt man damit N in Gleichung (6.1), so erhält man

$$\frac{k}{cl_c^2} = \left(\frac{1 - \chi_o}{\hat{N}} \right)^\alpha, \quad (6.9)$$

was sich für beliebige Strukturen berechnen lässt.

Zuletzt stellt sich noch die Frage, inwiefern Gleichung (6.1) in drei Dimensionen gültig bleibt. In solchen Strukturen bilden Matrix und leitenden Phase eine bikontinuierliche Struktur (zumindest bei Zusammenhängenden porösen Medien). Daher ist klar, dass sich die Interpretation der Gleichung im dreidimensionalen Fall ändern muss. Da der Zusammenhang zwischen Perkolationschwelle und Euler-Charakteristik aber auch in 3D gegeben ist, ist auch hier eine Gültigkeit von Gleichung (6.1) zu erwarten.

Kapitel | 7

Hydrodynamische Dispersion in elastisch turbulentem Fluss

Der Fluss eines viskoelastischen Fluids durch eine poröse Struktur kann zur Ausbildung einer elastisch turbulenten Strömung auf der Porenskala führen, was die hydrodynamische Dispersion von gelösten Partikeln deutlich verstärkt. Dieser Effekt lässt sich durch einen effektiven Dispersionskoeffizienten beschreiben, der von der Weissenberg-Zahl Wi abhängt und im Gegensatz zum laminaren Verhalten um mehrere Größenordnungen ansteigt. Zusätzlich kann man auch eine qualitative Veränderung des zeitlich gemittelten Flussfeldes beobachten, bei dem die der Struktur zugrunde liegende Symmetrie gebrochen wird. Für hohe Wi findet man einen Bereich stark asymmetrischer Strömung, in dem die maximale Scherrate des Flusses nicht mehr proportional zur Flussgeschwindigkeit ist. Stattdessen beobachtet man einen verstärkten Anstieg der Scherrate, was zu höheren Weissenberg-Zahlen als erwartet führt.

7.1. Rheologische Eigenschaften von Polyacrylamidlösungen

Wie in Kapitel 3 erwähnt, sind Polymerlösungen ein häufig auftretendes Beispiel nicht-Newtonscher Fluide. Für die folgenden Experimente wurde eine wässrige Polyacrylamidlösung (PAAm) dargestellt. PAAm ist ein häufig in industriellen Anwendungen [24], aber auch in bisherigen Forschungsarbeiten zur elastischen Turbulenz, verwendetes Polymer [29, 30, 31, 71, 105, 149, 150].

Das Molekulargewicht des in dieser Arbeit verwendeten Polyacrylamids beträgt 18×10^6 u, was den höchsten kommerziell (Polyscience) verfügbaren Wert darstellt. Für die folgenden Experimente wurde eine 0.1% (des Gewichts) wässrige Lösung hergestellt. Dies liegt im semi-verdünnten Regime, d. h. die PAAm-Konzentration ist leicht oberhalb der Überlappkonzentration (0.035%) der einzelnen Moleküle, was wesentlich für die rheometrischen Eigenschaften des Fluids ist. Bei der Darstellung ist darauf zu achten, dass sowohl Wasser als auch hinzugegebene Partikelsuspensionen zuvor deionisiert werden, da wässrige PAAm-Lösungen empfindlich auf Salz und Tensidkonzentration reagieren [24, 151]. PAAm löst sich nur langsam in Wasser. Daher wird die Flüssigkeit vor der

Messung 24 Stunden gerührt. Da die rheometrischen Eigenschaften der Lösung, insbesondere Viskosität und Relaxationszeit, außerdem durch Alterungseffekte verändert werden, muss die Messung direkt im Anschluss durchgeführt werden, um möglichst reproduzierbare Ergebnisse sicher zu stellen [24] (siehe auch Anhang B).

7.1.1. Scherabhängige Viskosität

Passive Mikrorheologie

Die rheologische Charakterisierung viskoelastischer Fluide erfolgt häufig durch Rotationsviskosimeter [66]. Dabei wird die Flüssigkeit in makroskopischen Geometrien in einem Rotationsfluss geschert. Aus den auftretenden Kräften können dann rheologische Eigenschaften berechnet werden. Für niedrigviskose Flüssigkeiten sind jedoch die auftretenden Kräfte insbesondere bei kleinen Scherraten äußerst gering, was kostenintensive Messapparaturen erfordert. Es ist außerdem bekannt, dass rheologische Eigenschaften von Fluiden in Mikrogeometrien von denen in makroskopischen Geometrien abweichen können [77, 110, 152, 153, 154, 155]. Die rheometrische Charakterisierung erfolgte daher durch passive und aktive Mikrorheologie. Dazu wird das passive und aktive Verhalten von suspendierten Kolloiden in der Flüssigkeit untersucht. So lässt sich beispielsweise aus der Brownschen Bewegung eines Teilchens unter der Annahme der Stokes-Einstein-Gleichung [156]

$$D_0 = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_0 R}, \quad (7.1)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und R der Teilchenradius ist, die Viskosität im Grenzfall kleiner Scherung η_0 bestimmen. Dazu misst man die mittlere quadratische Abweichung (MSD), um aus dem Langzeit-Diffusionskoeffizienten D_0 die Viskosität zu bestimmen. Wie in Abbildung 7.1 zu sehen, ist eine Bestimmung dieser Größe durch passive Mikrorheologie für die hier verwendete Lösung jedoch schwierig, da die Teilchenfluktuationen sehr klein und die Fehler im MSD daher groß sind. Die Viskosität liegt bei Zimmertemperatur ($T = 21^\circ\text{C}$) im Bereich von einem Pa s, d. h. sie ist tausendfach größer als die Viskosität von Wasser. Allerdings ist ein Übergang von Kurzzeit- zu Langzeitverhalten bereits deutlich zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Dynamik des Kolloids für kurze Zeiten durch die elastische Wechselwirkung mit den Polymermolekülen bestimmt wird und daher empfindlich für die elastischen Eigenschaften des Fluids ist. Erst für größere Zeitskalen erhält man wieder eine unkorrelierte Zufallsbewegung, die dann zu einem linearen Verlauf der mittleren quadratischen Abweichung führt. Die effektive Viskosität ist aufgrund der Wechselwirkung der Polymere jedoch deutlich höher als die des Lösemittels. Der Übergang zwischen Kurzzeit- und Langzeitverhalten markiert die Relaxationszeit des Fluids. Allerdings ist auch hier, aufgrund der schwer aufzulösenden Teilchenfluktuationen, eine genaue Bestimmung schwierig. Außerdem können mittels passiver Mikrorheologie nur Eigenschaften des Fluids im Gleichgewicht gemessen werden. Die scherabhängige Viskosität kann so z. B. nicht bestimmt werden.

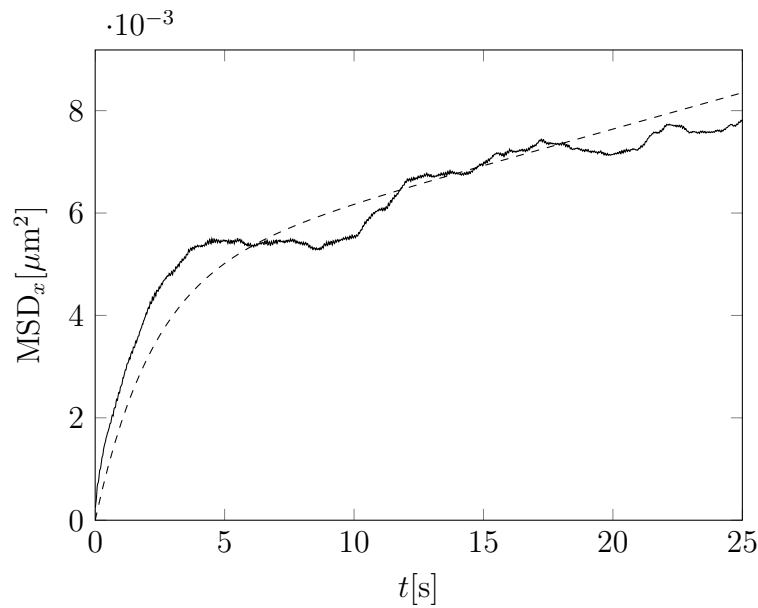


Abbildung 7.1.: Mittlere quadratische Abweichung eines freien Silica Kolloids ($\varnothing = 3\mu\text{m}$) in 0.1% PAAm-Lösung bei $T = 21^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linie). Vergleich mit theoretischer Erwartung (gestrichelte Linie) unter der Annahme der durch aktive Mikrorheologie bestimmten Werte $\eta_0 = 1.4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und $\lambda = 2\text{ s}$.

Aktive Mikrorheologie

Zur Bestimmung der scherabhängigen Viskosität $\eta(\dot{\gamma})$ und der Relaxationszeit λ im Grenzfall kleiner Scherung lässt sich aktive Mikrorheologie verwenden. Wie der Name schon sagt, wird ein Kolloid dabei aktiv manipuliert um einen Nichtgleichgewichtszustand zu erzeugen. Dazu wird beispielsweise auf ein kolloidales Partikel mit Hilfe einer optischen Pinzette eine Kraft ausgeübt (siehe Abbildung 7.2). Aus der dynamischen Antwort (Response) des Teilchens auf diese Störung lassen sich Aussagen über die Eigenschaften des umgebenden Lösemittels machen.

Zur Bestimmung von $\eta(\dot{\gamma})$ wird das Teilchen durch die optische Pinzette auf eine Kreisbahn gezwungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Radius der Kreisbewegung des Teilchens von dem der optischen Pinzette abweicht [157]. Diese Abweichung ist abhängig von η (siehe Einsatz in Abbildung 7.3). Bewegt man nun das Teilchen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (und damit mit unterschiedlicher Scherrate) auf dem Kreis, so lässt sich aus der Änderung des Kreisradius die Viskosität für die jeweilige Scherrate bestimmen. Das Ergebnis, auch Fließkurve genannt, ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Für kleine Scherraten erhält man eine nahezu konstante Viskosität. In diesem linearen Regime dominieren die Polymermoleküle die Dynamik des Fluids. Diese Viskosität im Grenzfall kleiner Scherung bezeichnet man als Zero-Shear Viskosität η_0 , was der Messgröße der passiven Mikrorheologie entspricht.

Durch die Wechselwirkung der PAAm Moleküle untereinander erhöht sich η_0 im Vergleich zum Lösemittel deutlich. Der Wert liegt dabei mit $\eta_0 = 1.4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ drei Größenordnungen

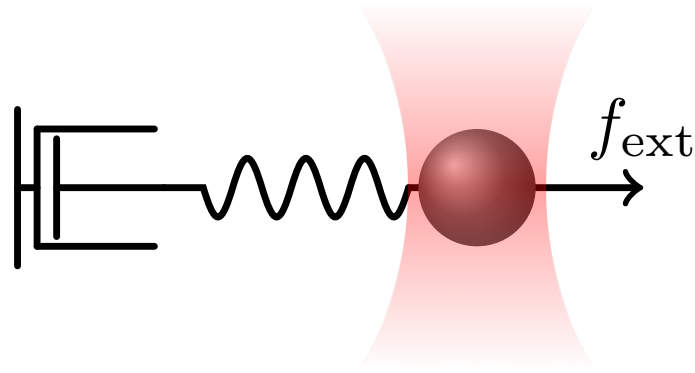


Abbildung 7.2.: Schematische Darstellung aktiver Mikrorheologie in viskoelastischen Fluiden. Auf ein in einem viskoelastischen Fluid suspendiertes Partikel wird mittels einer optischen Pinzette eine externe optische Kraft ausgeübt.

über dem von Wasser. Für hohe Scherrate hingegen ($\dot{\gamma} > 0.1 \text{ s}^{-1}$) sinkt die effektive Viskosität. Dieses scherverdünnende Verhalten ist, wie in Kapitel 3 beschrieben, typisch für wässrige Lösungen von Polymeren. Die Viskosität des Fluids nähert sich dabei (entsprechend einem Potenzgesetz) der Viskosität des Lösemittels (Wasser) immer weiter an. Man geht davon aus, dass sich die Polymerketten bei starker Scherung so anordnen, dass sie leichter aneinander vorbei gleiten können und ihre elastische Rückstellkraft vernachlässigbar wird [70]. Wie schon erwähnt, hängt dieses Verhalten auch von der Ionenkonzentration ab. So sieht man bei Zugabe von 10 mM NaCl eine deutliche Abnahme der Viskosität, wie in Abbildung 7.3 gezeigt. In diesem Fall beträgt η_0 nur 0.25 Pa s. Die Ionenkonzentration muss also für reproduzierbare Ergebnisse exakt eingestellt werden.

7.1.2. Polymerrelaxationszeit

Die Relaxationszeit des Fluids kann auf ähnliche Art und Weise durch aktive Mikrorheologie bestimmt werden. Dazu wird das Teilchen mittels der optischen Pinzette linear, d. h. auf einer geraden Bahn mit konstanter Kraft, geschert. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird dann die optische Pinzette abgeschaltet. Man beobachtet eine Relaxation der Teilchenposition, d. h. eine der Scherung entgegengesetzte Bewegung, aufgrund der elastischen Rückstellkraft, wie in Abbildung 7.4 gezeigt. Im Falle der hier verwendeten PAAm-Lösung kann diese Relaxationsbewegung gut durch eine exponentielle Kurve angenähert werden, was dafür spricht, dass das Fluid durch eine dominante Relaxationszeit charakterisiert ist. Aus dem exponentiellen Fit erhält man die Relaxationszeit $\lambda = 2 \text{ s}$, was gut zu den Literaturwerten ähnlicher Fluide korrespondiert [150]. Verwendet man die aus der aktiven Mikrorheologie erhaltenen Werte und setzt diese in Relation zur gemessenen mittleren quadratischen Abweichung, so ergibt sich eine plausible Übereinstimmung von Theorie (gestrichelte Kurve in Abbildung 7.1) und Messung. Die theoretische Kurve beruht dabei auf der Annahme, dass elastische Effekte einen exponentiell abfallenden

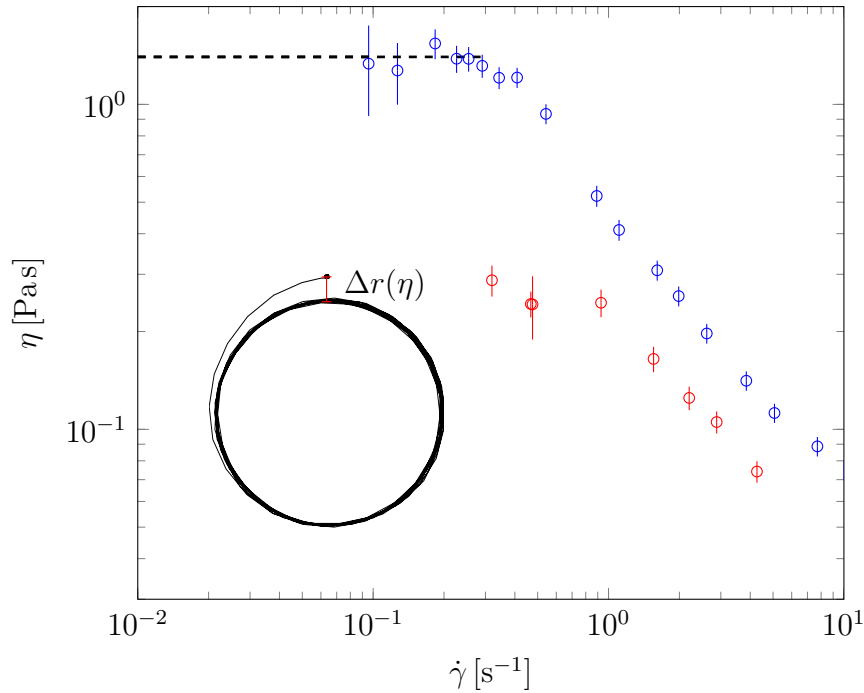


Abbildung 7.3.: Scherratenabhängige Viskosität von 0.1% PAAm-Lösung bei 21 °C in deionisiertem Wasser (blau) und in wässriger 10 mM NaCl Lösung (rot). Die gestrichelte Linie stellt eine Abschätzung der Viskosität im Grenzfall kleiner Scherung η_0 dar (1.4 Pa s bzw. 0.25 Pa s). Einsatz: Beispielhafte Trajektorie mit radialer Verschiebung $\Delta r(\eta)$.

Beitrag liefern und das MSD durch

$$\text{MSD}(t) = 2D_0t + A \cdot \exp(-t/\lambda) \quad (7.2)$$

gegeben ist, wobei A ein freier Fit-Parameter ist.

7.2. Probengeometrie

Elastische Turbulenz konnte, wie in Kapitel 3 erwähnt, in makroskopischem Rotationsfluss [29], aber auch in mikrofluidischen Geometrien gemessen werden. Bisherige Studien beschränkten sich dabei auf einfache Kanalstrukturen zur Untersuchung des Flusses [71, 150, 158], bei denen entweder ein gewundener Kanal verwendet wurde, oder ein einfaches Hindernis zu Beginn des Kanals eingebracht wurde. Es ist daher eine naheliegende Vermutung, dass elastische Turbulenz auch in porösen Medien auftreten kann.

Zur Untersuchung der Transporteigenschaften in porösen Strukturen wird eine ausgedehnte Struktur benötigt, die den Fluss in einer Art und Weise beeinflusst, dass das Auftreten von elastischer Turbulenz wahrscheinlich ist. In dieser Arbeit wurden dazu mikrofluidische Kanäle der Abmessung $2500 \times 550 \times 7 \mu\text{m}$ (Länge \times Breite \times Höhe)

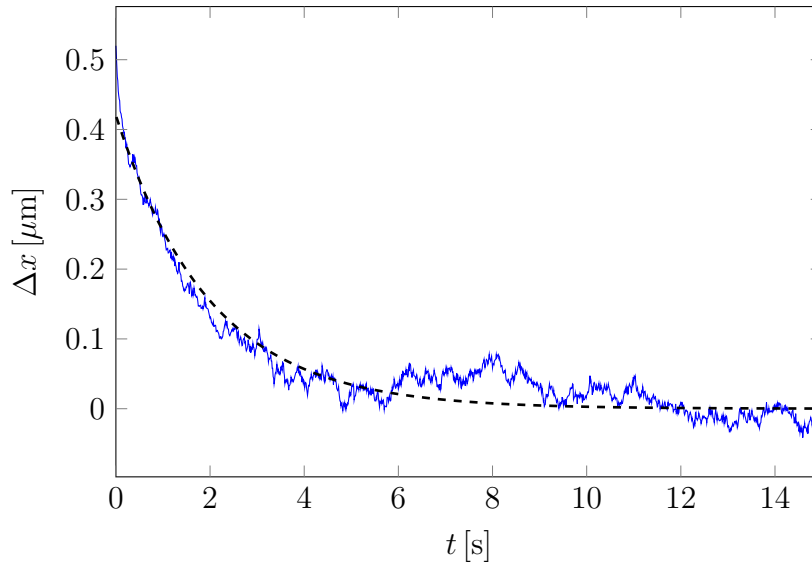


Abbildung 7.4.: Relaxationskurve der Teilchenposition eines $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ Silica Teilchens in 0.1% PAAm-Lösung bei $T = 21^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von t . Die gestrichelte Linie korrespondiert zum exponentiellen Fit aus dem eine Relaxationszeit von $\lambda = 2 \text{ s}$ bestimmt wird.

mit einem periodischen Gitter von Quadraten erzeugt, welches um 45° gegen die Flussrichtung gedreht ist. Die Quadrate haben eine Kantenlänge von $a = 16 \mu\text{m}$ und die Gitterkonstante beträgt $l = 25 \mu\text{m}$. In Flussrichtung führt das zu einer Elementarzelle mit Ausdehnung $\Delta x = 30 \mu\text{m}$. Die Probengeometrie ist schematisch in Abbildung 7.5 dargestellt (nicht maßstabsgetreu). Die Verwendung einer periodischen Struktur hat den Vorteil, dass die Korrelationslänge klein gegenüber dem Sichtfeld gewählt werden kann. Somit ist es leichter asymptotisches Verhalten, beispielsweise im MSD zu beobachten.

Legt man nun eine Druckdifferenz an, so strömt das Fluid durch die Probe. Betrachtet man zunächst den einfachen Fall einer laminaren Strömung, so bilden sich zwei spie-

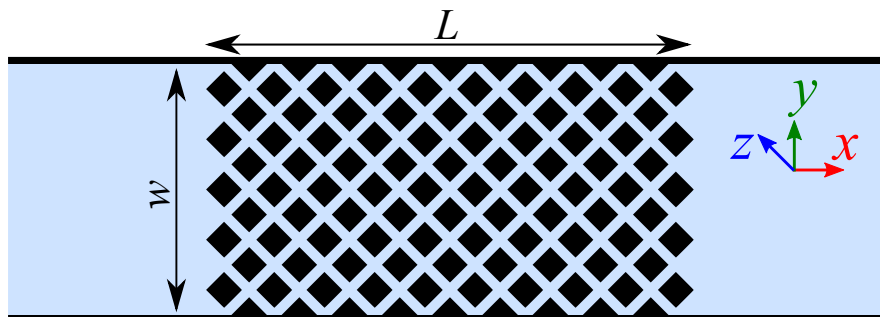


Abbildung 7.5.: Schematische Darstellung der Probengeometrie (nicht maßstabsgetreu) mit Breite w und Strukturlänge L . Ein Gitter mit quadratischen Hindernissen ist zu 45° gegen die Flussrichtung gedreht.

gelsymmetrische Ströme, jeweils in der oberen und unteren Hälfte, denen die Teilchen nahezu deterministisch folgen, wie in Abbildung 7.6(a) für den Fluss von Wasser gezeigt. Abweichungen der Teilchenbewegung von den Stromlinien sind dabei nur durch thermische Fluktuationen, d. h. durch die Brownsche Bewegung der Kolloide möglich. In Abbildung 7.6(a) ist die Brownsche Bewegung jedoch deutlich geringer als der konvektive Transport ($Pe > \mathcal{O}(10^3)$), weshalb die Trajektorien der Teilchen im wesentlichen deterministisch und damit zeitumkehrinvariant sind. Ein völlig anderes Verhalten kann für den Fluss eines viskoelastischen Fluids beobachtet werden, wie im Folgenden gezeigt.

7.3. Mikroskopischer Einfluss elastischer Fluktuationen

Wie schon in Kapitel 3 erläutert, kommt es in viskoelastischen Fluiden in Abhängigkeit der Weissenberg-Zahl Wi schon bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten bzw. Reynolds-Zahlen zur Ausbildung einer turbulenten Strömung. Zur Definition von Wi in unseren Geometrien muss berücksichtigt werden, dass die Scherrate in diesem System nicht konstant ist. Nimmt man ein näherungsweise parabolisches Flussprofil in z -Richtung an, so ist die Scherrate gerade an der Wand am größten. Approximiert man die Poren der Struktur durch einen rechteckigen Kanal, so lässt sich das laminare Flussprofil darin analytisch bestimmen. Daraus lässt sich die maximale Scherrate im System $\dot{\gamma} \simeq 6.75 \bar{v}_{\max}/h$ bestimmen, wobei \bar{v}_{\max} die maximale (über die z -Richtung gemittelte) Geschwindigkeit und h die Höhe der Struktur ist [132].

Wie in Abbildung 7.6(b) gezeigt, haben die elastischen Turbulenzen dramatische Auswirkungen auf den Fluss und damit auf die Bewegung von suspendierten Kolloiden. Die Trajektorien sind in der Regel stark asymmetrisch und können sich aufgrund der Fluktuationen leicht überschneiden. Ist die Flussrate und somit Wi niedrig, so ergibt sich noch ein nahezu laminares Flussprofil, was zu Teilchentrajektorien führt, die der Symmetrie der vorgegebenen Struktur folgen. Für hohe Wi hingegen werden die Trajektorien der Teilchen zunehmend chaotisch. Die turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen wirken auf die Teilchenbewegung zusätzlich zum thermischen Rauschen und sind dabei von Wi abhängig. Wie in Abbildung 7.7 gezeigt, wo ähnlich verlaufende Trajektorien, sowie deren zeitabhängiges Geschwindigkeitsquadrat $u^2/\langle u^2 \rangle$, für unterschiedliche Wi dargestellt sind, steigen diese Fluktuationen mit zunehmender Weissenberg-Zahl deutlich an, sodass deren Einfluss mit bloßem Auge zu erkennen ist. Bei sehr hohem Wi kommt es außerdem zu temporärem Stillstand von Teilchen (Pfeile in Abbildung 7.7), was vorwiegend am Rand der Struktur zu beobachten ist.

Wie an diesen Beispielen gezeigt, ist das Auftreten elastischer Turbulenz qualitativ leicht zu zeigen. Die Frage stellt sich jedoch nach einer geeigneten Quantifizierung des Teilchentransports in einer solchen Strömung. Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt sich der transversale Transport durch Definition eines entsprechenden Dispersionskoeffizienten in Abhängigkeit von Wi charakterisieren.

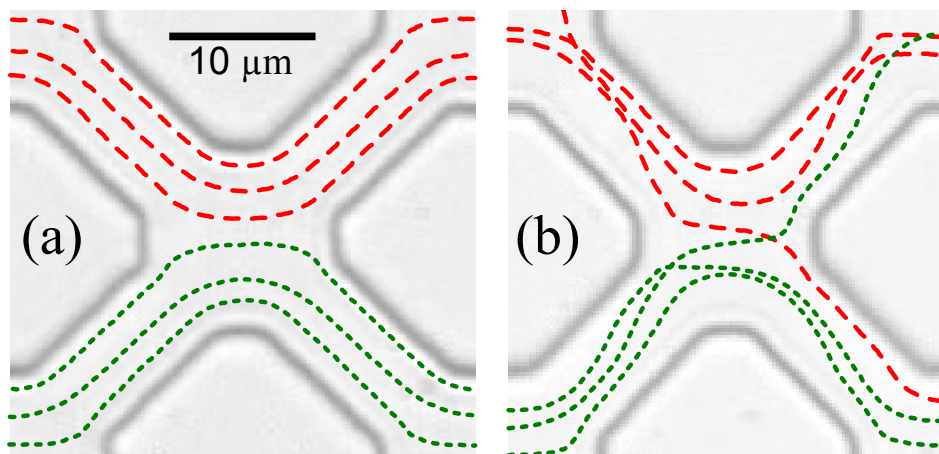


Abbildung 7.6.: Vergleich von Teilchentrajektorien ($3\ \mu\text{m}$ Latex) zwischen (a) laminarem Fluss vom Wasser ($\text{Re} = 10^{-4}$, $\bar{u} = 100\ \mu\text{m/s}$) und (b) elastisch turbulentem Flussregime ($\text{Wi} = 395$, $\bar{u} = 110\ \mu\text{m/s}$). Flussrichtung von links nach rechts.

7.4. Mittleres Verschiebungsquadrat und transversale Dispersion

Typischerweise wird Teilchentransport in porösen Strukturen durch Dispersionskoeffizienten charakterisiert, wie in Kapitel 3 erläutert. Dabei unterscheidet man transversale und longitudinale Dispersion. Wenn Informationen über die Teilchentrajektorien vorhanden sind, so kann der Dispersionskoeffizient jeweils aus der mittleren quadratischen Abweichung bestimmt werden. Ein Problem ist jedoch, dass das asymptotische Verhalten im MSD aufgrund des endlichen Sichtfeldes nicht leicht zu beobachten ist. So lässt sich für das longitudinale MSD lediglich der ballistische Teil beobachten, in dem die Bewegung der Teilchen weitgehend gerichtet verläuft. Das mittlere transversalen Verschiebungsquadrat MSD_\perp der Teilchen für $\varnothing = 3\ \mu\text{m}$ ist in Abbildung 7.8 für einige aufsteigende \bar{u} gezeigt. Die Zeitachse ist mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit skaliert, um unterschiedliche Flussgeschwindigkeiten besser vergleichen zu können. Man sieht für kurze Zeiten Korrelationen in Form einer oszillatorischen Zeitabhängigkeit, welche mit der periodischen Bewegung der Teilchen korrespondiert. Das bedeutet, dass auf kurzen Zeit- und Ortsskalen, die Teilchen im wesentlichen der periodischen Struktur folgen.

Das asymptotische Verhalten hingegen ist linear, sodass sich ein transversaler Dispersionskoeffizient D_\perp definieren lässt, der von Wi abhängt. Die Steigung des MSD_\perp nimmt dabei mit der Flussrate zu, da mit der Flussgeschwindigkeit auch die Scherrate und damit Wi ansteigt (der Anstieg der Steigung ist stärker als linear, da aufgrund der Reskalierung bereits ein Faktor \bar{u} beachtet werden muss). In Abbildung 7.9 sind die gemessenen Dispersionskoeffizienten für $\varnothing = 3\ \mu\text{m}$ und $\varnothing = 1.3\ \mu\text{m}$ Partikel in Abhängigkeit von Wi aufgetragen. Man beobachtet einen nicht linearen Zusammenhang sowie einen deutlichen Anstieg des Dispersionskoeffizienten, der mehrere Größenordnungen über D_0 liegt. Überraschenderweise kann kaum ein Unterschied zwischen den beiden Teilchengrößen

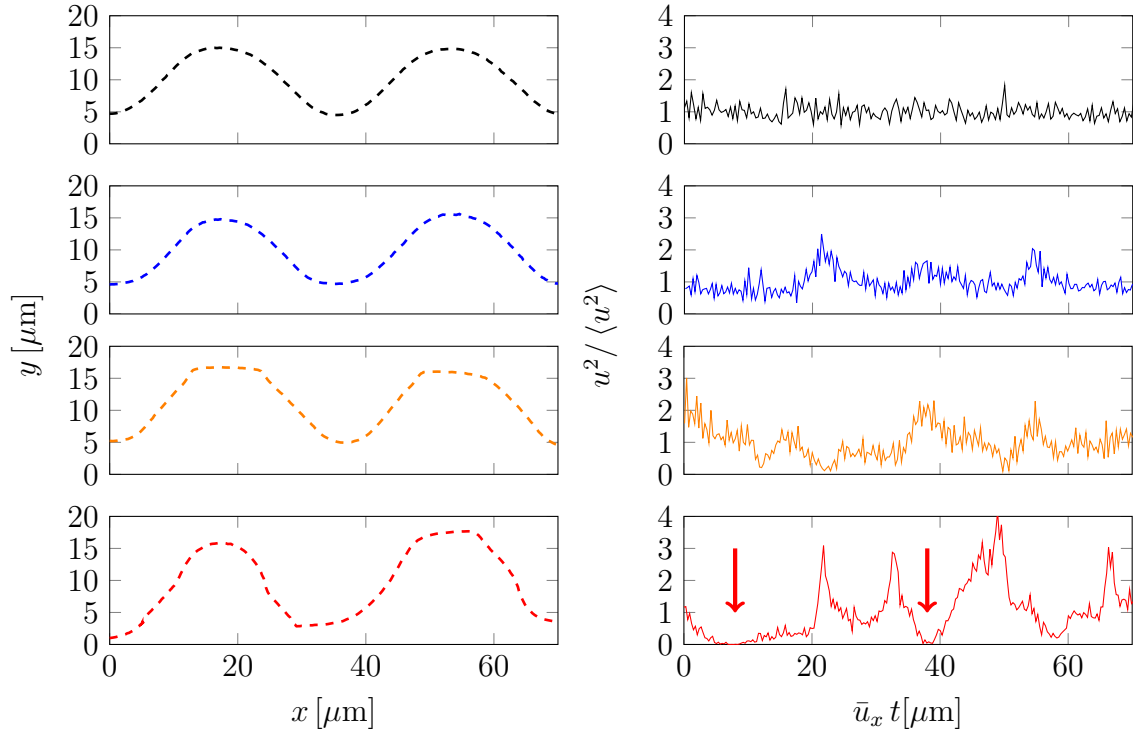


Abbildung 7.7.: Trajektorien für steigende Weissenberg-Zahl $Wi = 1, 9, 108, 857$, sowie zugehörige Geschwindigkeitsquadrate (Flussrichtung von links nach rechts). Die Pfeile deuten auf zwischenzeitliches Anhalten der Teilchen.

gefunden werden. Es wurde allerdings auch in der Literatur nur ein geringer Einfluss der thermischen Diffusion gefunden [33], solange $D_0 \ll D_\perp$. Allerdings liegt der Teilchendurchmesser in diesem Experiment für beide Teilchensorten auf der Größenordnung der Porenskala. Man muss aber davon ausgehen, dass für die Fälle $\varnothing \rightarrow h$ als auch $\varnothing \rightarrow 0$ die Teilchengröße an Bedeutung zunimmt.

Es ist üblich Dispersionskoeffizienten in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl bzw. der Péclet-Zahl als Potenzgesetz entsprechend der Gleichung (3.17) zu beschreiben [159]. In unserem Fall übernimmt die Weissenberg-Zahl diese Rolle. Da in der Literatur außerdem ein kritischer Wert angenommen wird, ab dem elastische Turbulenzen auftreten, nehmen wir vereinfacht an, dass für $Wi > Wi_c$ gilt $D_\perp = D_0 + c \cdot (Wi - Wi_c)^\alpha$. Dabei ist $D_0 = 1 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ für $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ ($T = 21^\circ\text{C}$).^{*} Wie in Abbildung 7.9 zu sehen, werden die Daten gut durch den Fit für $c = 0.02 \mu\text{m}^2$, $\alpha = 1.4$ beschrieben. Es wurde der Literaturwert[†] $Wi_c \simeq 1$ angenommen, da die Datenlage im Bereich von Wi_c nicht für eine genauere Bestimmung ausreicht. Das Problem liegt hier darin, dass D_\perp für $Wi \rightarrow Wi_c$ auf so niedrige Werte fällt, dass das asymptotische Regime im MSD_\perp nicht erreicht wird und D_\perp nicht mehr zuverlässig ermittelt werden kann. Es ist zu beachten, dass es auf-

^{*}Der Wert der Diffusionskonstante wurde über Gleichung (7.1) aus η_0 bestimmt.

[†]Der genaue Wert von Wi_c hängt für einfache Geometrien vom Krümmungsradius und der Breite der Kanäle ab, wie in Kapitel 3 besprochen, liegt aber für die hier verwendete Struktur im Bereich von 1.

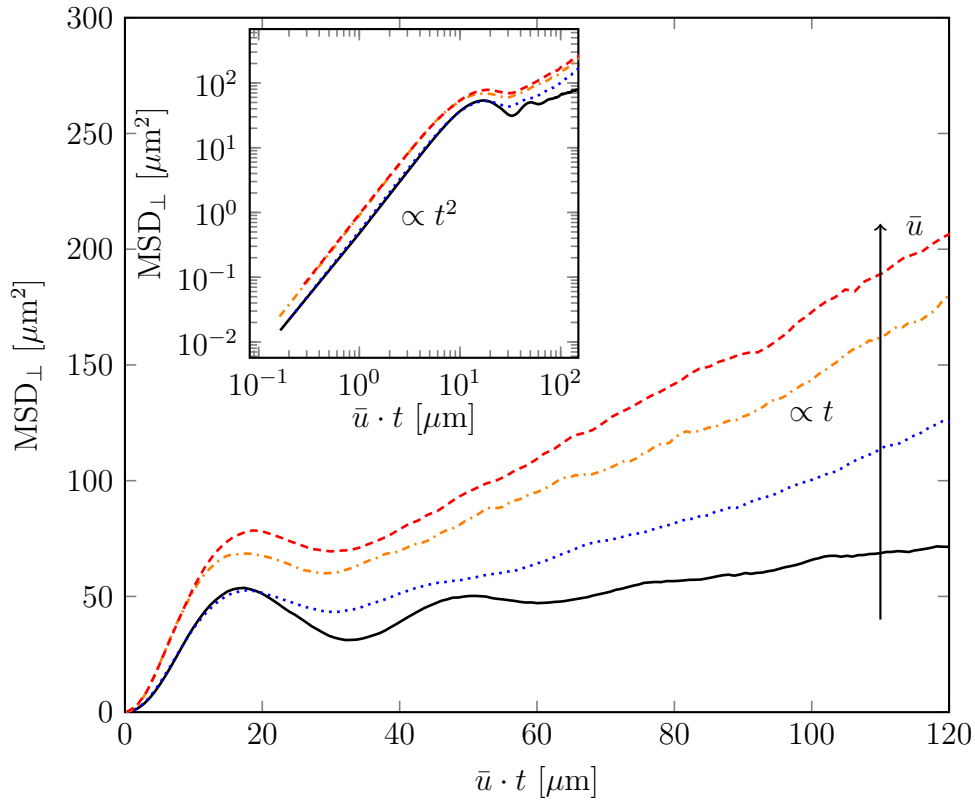


Abbildung 7.8.: Transversales mittleres Verschiebungsquadrat für Teilchen mit $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ für steigende mittlere Flussgeschwindigkeit $\bar{u} = 16, 41, 73, 113 \mu\text{m/s}$. Die Zeitachse ist dabei um \bar{u} reskaliert. Einsatz: Mittleres Verschiebungsquadrat in einer log-log Skala zur Darstellung des ballistischen Regimes.

grund des Mangels an theoretischer Beschreibung zwei freie Fit-Parameter gibt, was die quantitative Aussagekraft der Werte limitiert. Dennoch ist der deutliche Anstieg von D_{\perp} bemerkenswert. Insbesondere im Vergleich zum Fall laminarer Strömung, bei der sich D_{\perp} kaum ändert und in der Größenordnung der thermischen Diffusionskonstante bleibt [83], wie in Abbildung 7.10 gezeigt, in der der transversale Dispersionskoeffizient für laminaren Fluss von Wasser gemessen wurde. Dieses Resultat ist in gutem Einklang mit der Beobachtung, dass sich durch elastische Turbulenz die Effizienz von mikrofluidischen Mischern deutlich erhöhen lässt [33].

Die verstärkte hydrodynamische Dispersion aufgrund elastischer Turbulenzen führt auch zu einem vermehrten Wechseln zwischen Strömen innerhalb der Struktur, wie in Abbildung 7.13 gezeigt. Betrachtet man die Verteilung der Verschiebungen Δy der Trajektorien nach dem Durchlauf einer Elementarzelle (Abbildung 7.11), so ergibt sich im laminaren Fluss nur ein durch Diffusion leicht verbreiteter Peak bei $\Delta y = 0$. Für elastisch turbulenten Fluss zeigt sich hingegen eine deutliche Verbreiterung der Verteilung sowie Nebenpeaks, die zu den Sprüngen in benachbarte Ströme korrespondieren. Betrachtet man die relative Häufigkeit dieser Sprünge, d. h. Ereignisse mit $\Delta y > 15 \mu\text{m}$ so lässt sich dadurch die Rate der Sprünge pro Elementarzelle ausdrücken. Diese Rate

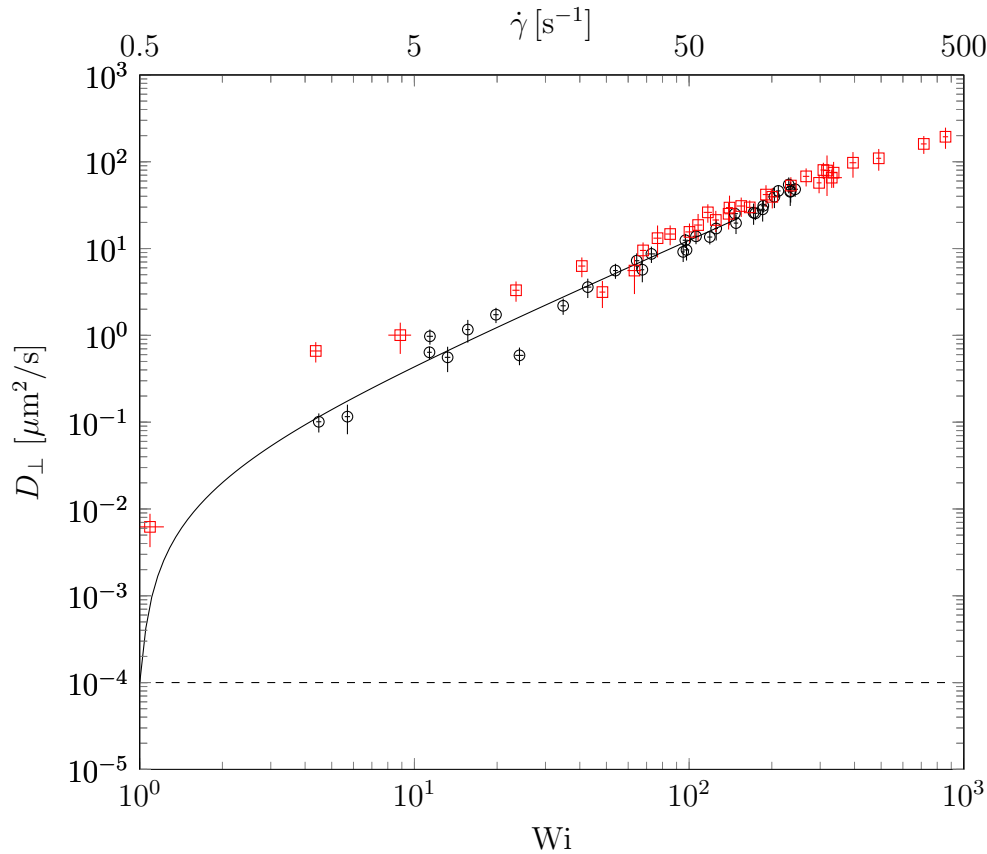


Abbildung 7.9.: Transversaler Dispersionskoeffizient D_{\perp} in Abhängigkeit der Weissenberg-Zahl Wi für $\varnothing = 1.3 \mu\text{m}$ (\circ) und $3 \mu\text{m}$ (\square) Teilchen. Thermischer Diffusionskoeffizient von $3 \mu\text{m}$ Teilchen $D_0 = 1 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ bei $T = 21^\circ\text{C}$ (Gestrichelte Linie). Fit eines Potenzgesetzes $D_0 + c(Wi - Wi_c)^\alpha$ (Durchgezogene Linie).

ist in Abhängigkeit von Wi in Abbildung 7.12 dargestellt. Während für $Wi \sim 1$ nur selten ($< 0.01\%$) Teilchen zwischen Strömen wechseln, passiert dies für $Wi = 857$ in mehr als 8% der Fälle (bezogen auf die Anzahl an durchströmten Elementarzellen). Die Streuung der Datenpunkte ist relativ groß. Das hat damit zu tun, dass Teilchen gelegentlich Durchgänge in der Struktur blockieren, sodass vorbeifließende Partikel deterministisch auf einen benachbarten Strom springen. Im Gegensatz zum MSD ist die Sprungrate sehr sensitiv auf derartige Ereignisse. Im scheinbaren Widerspruch zum Dispersionskoeffizienten sieht man für die Sprungrate ein deutliches Abflachen des Anstiegs für große Wi . Man muss allerdings beachten, dass es sich bei den Sprungereignissen nicht um statistisch unabhängige Vorgänge handelt. So ist nach einem Sprung in einen benachbarten Strom die Wahrscheinlichkeit wieder zurück zu springen deutlich höher als ein weiteres mal in einen anderen Strom zu springen. Dies gilt insbesondere bei kleinen Wi , wo die Fluktuationen noch relativ klein sind. Allerdings ist auch zu erwarten, dass der Anstieg der Dispersionskoeffizienten mit noch stärker steigender Weissenberg-Zahl nicht mehr so deutlich ausfällt, nämlich genau dann, wenn die Sprungrate einen Wert von $2/3$ erreicht hat (d. h. ein Sprung in einen benachbarten Strom ist ebenso wahrscheinlich wie

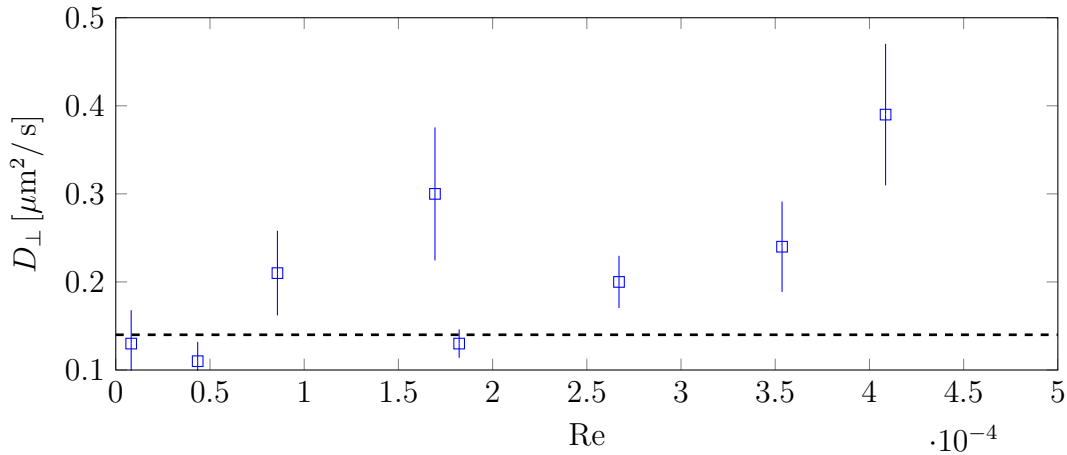


Abbildung 7.10.: Transversaler Dispersionskoeffizient D_{\perp} für $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ Latex-Partikel im laminaren Fluss (Wasser) in Abhängigkeit der Reynoldszahl. Die gestrichelte Linie stellt den thermischen Diffusionskoeffizienten D_0 (bei $T = 21^\circ\text{C}$) dar. Hierbei zeigt sich nur eine leichte Variation über zwei Größenordnungen in Re .

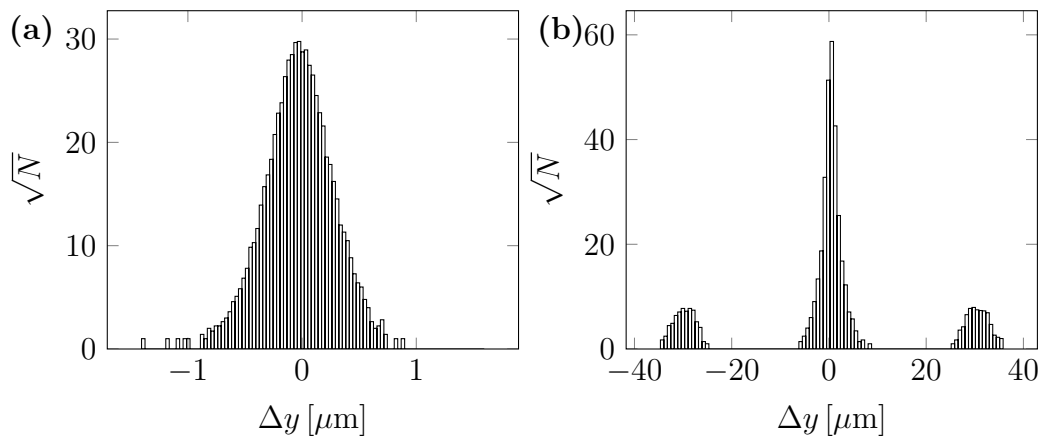


Abbildung 7.11.: Verteilung der Verschiebungen Δy nach dem Durchgang eines Kolloids ($\varnothing = 3 \mu\text{m}$ Latex) durch eine Elementarzelle der Struktur für (a) laminaren (Wasser, $\bar{u} = 101 \mu\text{m/s}$, $\text{Re} = 6 \times 10^{-4}$) und (b) turbulenten Fluss (PAAm, $\bar{u} = 113 \mu\text{m/s}$, $\text{Wi} = 395$).

der Verbleib). Allerdings ist auch ein Sprung um mehr als eine Elementarzelle denkbar. Dazu müssten Teilchen allerdings entgegen des mittleren Flusses transportiert werden, was bisher in keinem erreichbaren Wi Bereich beobachtet werden konnte. Die bisher diskutierten Effekte scheinen darauf hinzuweisen, dass elastische Turbulenz analog zu thermischem Rauschen behandelt werden kann und dass Dispersionskoeffizienten durch ihre zusätzliche Abhängigkeit von der Weissenberg-Zahl vollständig charakterisiert sind. Es gibt jedoch noch weitere Unterschiede zum laminaren Fluss, wie im Folgenden gezeigt.

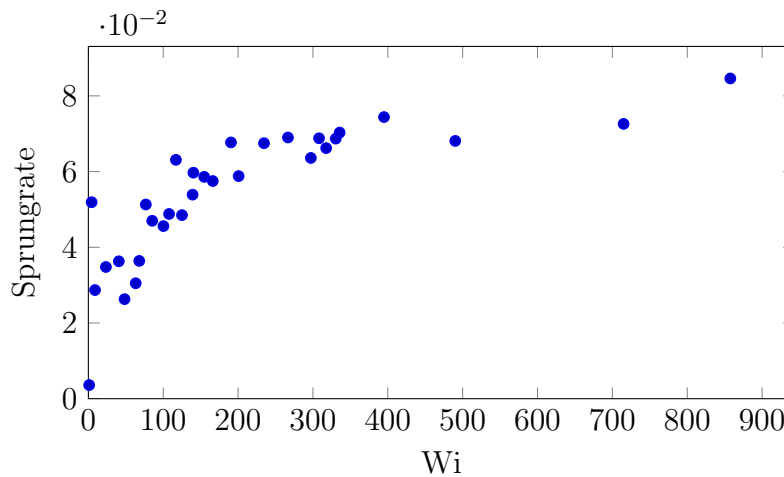


Abbildung 7.12.: Sprungrate von $\varnothing = 3\ \mu\text{m}$ Latex-Kolloiden zwischen benachbarten Strömen pro Einheitszelle, als Funktion der Weissenberg-Zahl Wi für elastisch turbulenten Fluss.

7.5. Asymmetrisches Flussfeld

Viskoelastische Effekte können neben elastischen Turbulenzen auch zu langreichweitigen Flussinstabilitäten führen, sodass sich ein Flussfeld ergibt, das sich vom laminaren Fluss deutlich unterscheidet [12, 149]. In unserem System zeigt sich eine Brechung der Symmetrie des Flussfeldes für hohe Wi . Dabei ist das Flussfeld nicht mehr an jedem Punkt proportional zur Druckdifferenz, wie im laminaren Fluss, sondern hängt nicht linear von der Flussrate ab. Wie in Abbildung 7.14 gezeigt, verbreitert sich das Flussfeld für hohe Wi (Abbildung 7.14(c)) im Gegensatz zu niedrigen Wi (Abbildung 7.14(b)), sodass der zentrale Teil der Einheitszelle ebenfalls zum Fluss beiträgt. Dieses Geschwindigkeitsfeld ist jedoch noch relativ ähnlich zu dem für laminaren Fluss. Für niedrige Wi fließen die Teilchen überwiegend in separaten Strömen, was man ebenso bei laminarer Strömung (Abbildung 7.14(a)) beobachtet. Für hohe Wi beobachtet man jedoch zusätzlich eine Asymmetrie des Flussfeldes. Die Stärke dieser Asymmetrie kann durch die mittlere quadratische Abweichung des Geschwindigkeitsfeldes von seinem Spiegelbild quantifiziert werden. Dazu berechnet man die Differenz von $u(x, y)$ und $u(\Delta x - x, y)$ und mittelt über dessen Quadrat. Die so erhaltene Intensität der Asymmetrie Δu^2 ist in Abbildung 7.15(a) in Abhängigkeit von Wi aufgetragen. Dabei beobachtet man einen deutlichen Anstieg von Δu^2 , der jedoch weiter entfernt ($Wi > 400$) vom ersten Auftreten elastischer Turbulenzen beginnt, als der vorher beschriebene Anstieg des Dispersionskoeffizienten in Abbildung 7.9. Man kann davon ausgehen, dass für das Auftreten dieser Instabilität eine höhere Scherrate notwendig ist, da zum Ausbilden der Instabilität die Scherrate im gesamten System ausreichend hoch sein muss. Ist die Flussrate hoch genug, so wirken elastische Kräfte im System, die zu einer Änderung des Flussfeldes und damit zu Ausbildung der Asymmetrie führen. Das Auftreten elastischer Turbulenzen ist hingegen schon relevant, wenn die maximale Scherrate im System einen kritischen Wert überschreitet. Im Bereich des stark asymmetrischen Flusses hängt die maximale

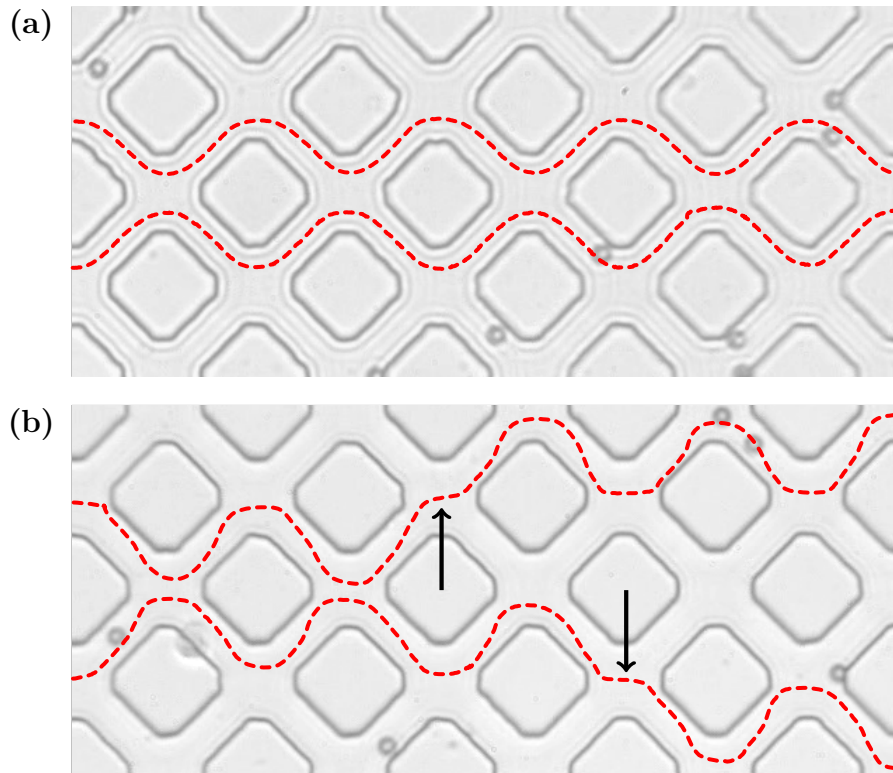


Abbildung 7.13.: Trajektorien von Latex Teilchen ($\varnothing = 3 \mu\text{m}$) für (a) $Wi = 1$ und (b) $Wi = 857$. Im Fall (a) springen Teilchen nur selten in benachbarte Ströme. Im Falle (b) sieht man eine deutliche Häufung der Sprünge (Pfeile) zwischen benachbarten Strömen (Flussrichtung von links nach rechts).

Scherrate im System nicht mehr linear von der Flussgeschwindigkeit ab, sondern wächst stärker an, wie in Abbildung 7.15(b) dargestellt. Der Grund dafür ist die Ausbildung asymmetrischer Maxima im Geschwindigkeitsfeld (siehe Abbildung 7.14(d)), die die maximale Scherrate im System festlegen.

Diese Symmetriebrechung ist insbesondere bemerkenswert, da für derart geringe Re im Stokes-Regime völlige Zeitumkehrinvarianz gilt.

Ein solcher asymmetrischer Fluss könnte daher auch in anderen Forschungsbereichen interessant sein, wie z.B. dem Transport chiraler Teilchen, die ihrerseits ein asymmetrisches Flussverhalten aufweisen [160].

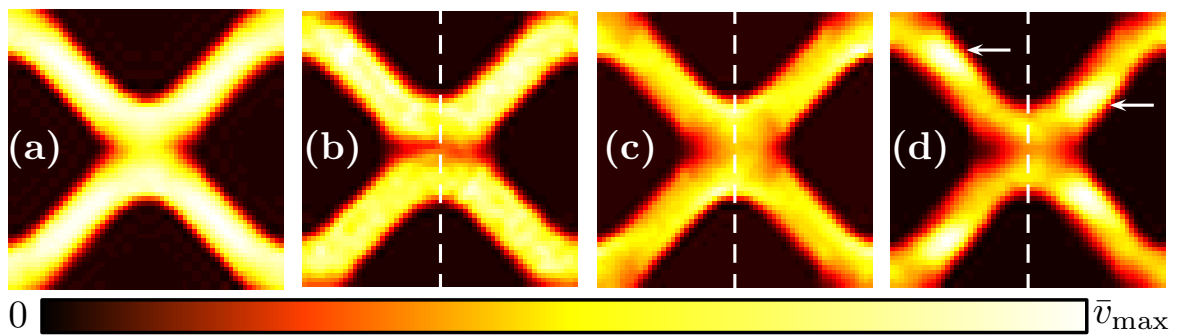


Abbildung 7.14.: Gemittelttes Geschwindigkeitsfeld in einer Einheitszelle für (a) laminaren Fluss von Wasser und (b)-(d) elastisch turbulenten Fluss bei $Wi=1, 108, 857$ (Flussrichtung von links nach rechts). Die Pfeile in der oberen Hälfte von (d) zeigen auf die asymmetrischen Geschwindigkeitsmaxima. Die gestrichelte Linie zeigt die vertikale Symmetrieebene der Struktur.

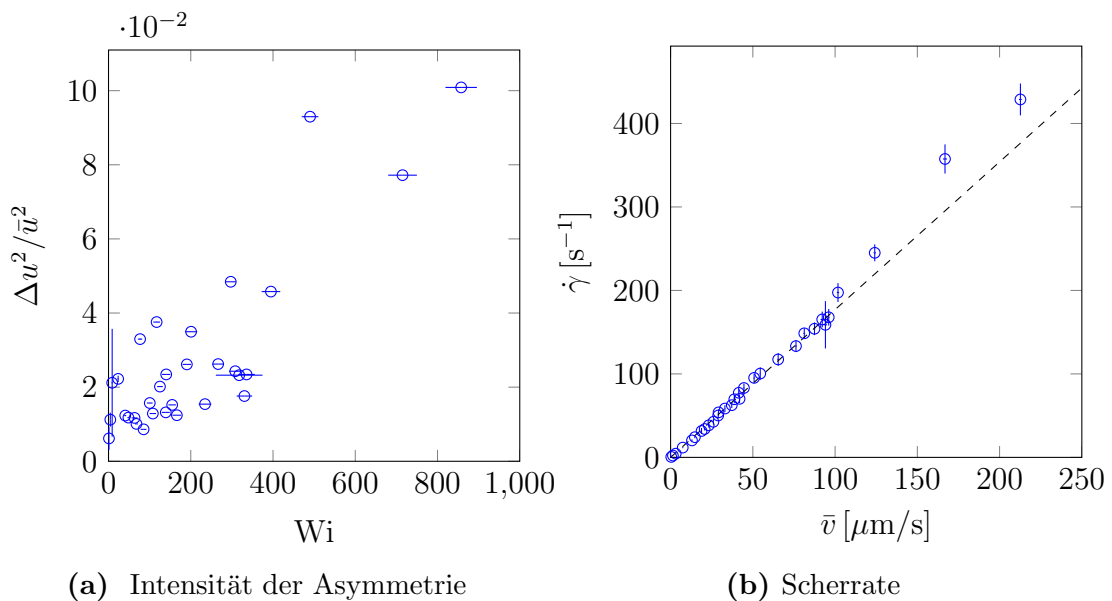


Abbildung 7.15.: (a) Stärke der Asymmetrie quantifiziert durch die mittlere quadratische Abweichung zwischen dem Geschwindigkeitsfeld und seinem Spiegelbild Δu^2 (normiert auf das Quadrat der mittleren Geschwindigkeit), in Abhängigkeit der Weissenberg-Zahl. (b) Scherrate $\dot{\gamma}$ in Abhängigkeit der mittleren Fluidgeschwindigkeit \bar{v} . Die dargestellten Datenpunkte korrespondieren zur selben Messungen. Wie man sieht, erhält man im Falle der asymmetrischen Flussfelder einen nicht linearen Zusammenhang zwischen Scherrate und Flussgeschwindigkeit.

Zusammenfassung und Ausblick

Relationen zwischen geometrischen und dynamischen Eigenschaften poröser Medien sind von enormer mathematischer, physikalischer und technischer Bedeutung. Die morphologische Beschreibung von Zufallsstrukturen durch Minkowski-Funktionale bietet sich dabei aufgrund der engen Verbindung von Minkowski-Funktionalen, Perkolation und physikalischen Größen der Thermodynamik an. In natürlichen porösen Medien ist die direkte Messung von geometrischen Eigenschaften und den zugehörigen Transporteigenschaften jedoch mit großem Aufwand verbunden. Daher wurden in dieser Arbeit Relationen von Struktureigenschaften und Transporteigenschaften poröser Medien mit Hilfe von mikrofluidischen Experimenten untersucht.

Mikrofluidische Bestimmung von Transporteigenschaften

Zur experimentellen Untersuchung von Flüssigkeitstransport durch poröse Strukturen wurden unter kontrollierten Bedingungen mikrofluidische Realisierungen quasi-zweidimensionaler Boolescher Modelle erzeugt.

Der Fluss durch diese Strukturen wurde durch kolloidale Teilchen visualisiert. Hierdurch lassen sich quantitative Aussagen über die Flussfelder und die Flussraten treffen. Einen Schwerpunkt der Messung bildet der Einfluss der Größe der Tracer Partikel auf die gemessenen Geschwindigkeitsfelder. Dabei findet man eine systematische Abweichung zwischen Fluid- und Teilchengeschwindigkeit. Diese kann durch die Verteilung der Teilchen, sowie durch hydrodynamische Wechselwirkung erklärt werden. Berücksichtigt man diese Abhängigkeit, so kann für die erzeugten Strukturen die Permeabilität experimentell bestimmt werden. Da die gemessenen Strukturen als numerisches Modell vorliegen, lässt sich für die jeweilige Probe die Permeabilität auch numerisch bestimmen. Ein Vergleich mit Lattice-Boltzmann Simulationen zeigt dabei eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse.

Vorhersage der Permeabilität aus der Euler-Charakteristik

Die gemessene Permeabilität kann in Relation zu geometrischen Größen, sowie der aus Simulationen bekannten Leitfähigkeit gesetzt werden. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Vorhersagen des Archie Gesetzes, sowie dem Katz-Thompson Modell,

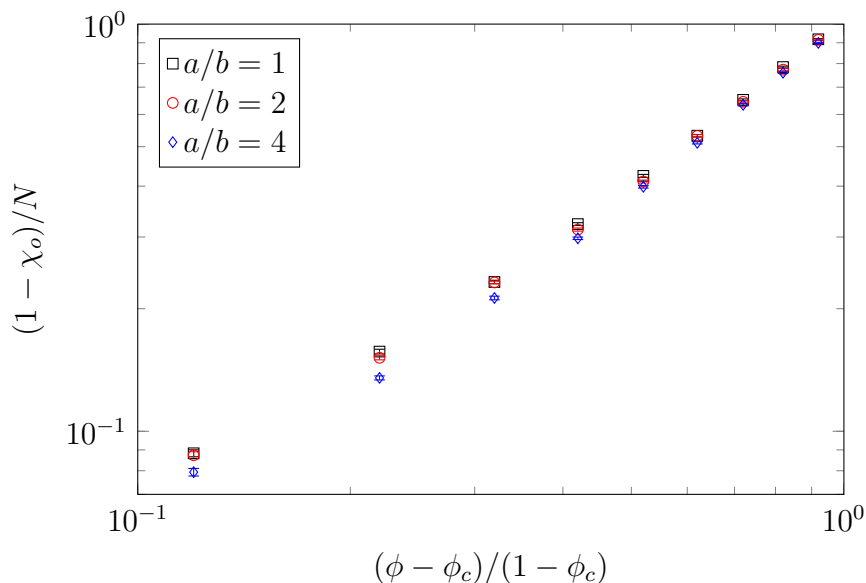


Abbildung 8.1.: $(1 - \chi_o)/N$ für Boolesches Modell aus zufällig überlappenden zufällig orientierten Rechtecken mit Aspektverhältnis $a/b = 1, 2, 4$. Die lineare Systemgröße ist so gewählt, dass $L = 50a$, wobei a die lange Halbachse ist. Daten aus [161].

welches eine Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Permeabilität postuliert. Weiter zeigt sich, dass sich die Permeabilität aus der Euler-Charakteristik des perkolierenden Clusters vorhersagen lässt. Dabei findet man eine Relation, die sich als Potenzgesetz im Verhältnis aus Euler-Charakteristik und Korndichte formulieren lässt. Inwiefern sich ein analytischer Zusammenhang zwischen Minkowski-Funktionalen und dynamischen Eigenschaften herstellen lässt bleibt bisher offen. Für niedrige Hindernisdichten sind analytische Ergebnisse bekannt, die sich in Zusammenhang mit der Euler-Charakteristik stellen lassen. Man findet dabei eine für Kreisstrukturen exakte und Ellipsen näherungsweise Übereinstimmung zur Effektiven-Medien-Theorie. In der Nähe der Perkolationschwelle lassen sich jedoch bisher keine analytischen Aussagen treffen. So ist auch unklar, wie sich der perkolierende Cluster der leitenden Phase für $\phi \rightarrow \phi_c$ verhält. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, dass χ_o eine universelle Größe für Boolesche Modelle sein könnte.

Abbildung 8.1 zeigt dazu numerische Ergebnisse für $(1 - \chi_o)/N$ für überlappende Rechtecke* mit unterschiedlichem Aspektverhältnis. Dabei sieht man eine relativ gute Übereinstimmung der Datenpunkte. Geringe Abweichungen können hier auf systematische Fehler aufgrund der endlichen Systemgröße zurück geführt werden. Das Ergebnis unterstützt daher die Vermutung, dass die ϕ -Abhängigkeit von χ_o universell ist. Allerdings gestaltet sich die numerische Untersuchung der morphologischen Eigenschaften des perkolierenden Clusters aufgrund von Diskretisierungsfehlern und geringer Systemgröße als numerisch aufwendig.

*Da die Simulation mit Polygonen durchgeführt werden muss, ist eine Rechnung mit Rechtecken zunächst einfacher. Kreise bzw. Ellipsen müssen durch Polygonzüge approximiert werden, was die Rechenzeit entsprechend erhöht.

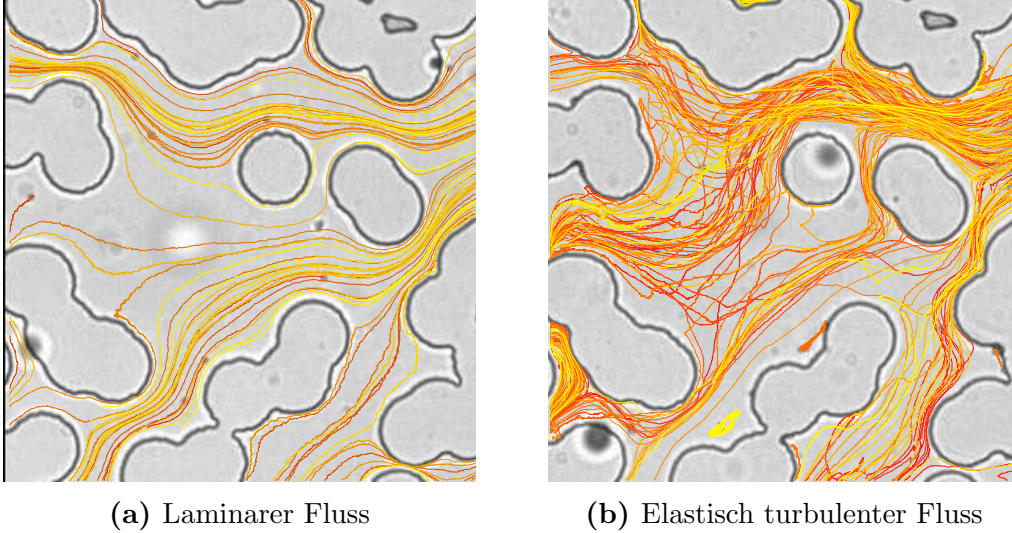


Abbildung 8.2.: Teilchentrajektorien für (a) laminaren Fluss von Wasser und (b) elastisch turbulenter Fluss einer CTAT Lösung in einer porösen Struktur aus zufällig überlappenden Kreisen.

Zur Verallgemeinerung von Gleichung (6.1) ist v. a. die Frage der Normierung wichtig. Falls N unbekannt oder nicht wohldefiniert ist, benötigt man eine geeignete Verallgemeinerung. Dies könnte mit Hilfe des analytischen Zusammenhangs zwischen den Minkowski-Funktionalen einer Struktur und denen von korrespondierenden Booleschen Modellen gelingen.

Ein naiver Ansatz ist die Verwendung der effektiven Korndichte, die sich durch Invertierung der Gleichungen (2.4)–(2.6) ergibt. Zur Untersuchung dieser Hypothese bedarf es zusätzlicher Experimente mit Strukturen, deren Korndichte nicht definiert ist, wie z. B. Netzwerkstrukturen.

Auch die Verallgemeinerung von Gleichung (6.1) in drei Dimensionen ist eine offene Frage. Hierbei ändert sich zwar die Interpretation der Euler-Charakteristik, allerdings kann auch hier ϕ_c durch die Nullstelle von $\chi(\phi)$ abgeschätzt werden. Dies lässt vermuten, dass die Gleichung ihre Gültigkeit behält. Experimente mit dreidimensionalen Strukturen bedürfen jedoch sowohl dreidimensionaler Lithographietechniken, als auch entsprechender Beobachtungsmethoden, wie der konfokalen Mikroskopie.

Zuletzt stellt sich noch die Frage, ob es eine ähnliche Relation zur Vorhersage der Transporteigenschaften anisotroper Strukturen gibt. Bei solchen Strukturen wird die Permeabilität richtungsabhängig [54]. Die Euler-Charakteristik ist allerdings ein skalares Maß und damit nicht sensitiv auf die Anisotropie einer Struktur. Allerdings lassen sich die Minkowski-Funktionalen zu Minkowski-Tensoren erweitern, wodurch sich auch anisotrope Strukturen charakterisieren lassen [162] und eine Verallgemeinerung denkbar wäre.

Dispersion im viskoelastischen Fluss

Betrachtet man das Flussverhalten von nicht-Newtonschen Fluiden durch poröse Medien ergeben sich einige überraschende Abweichungen von dem für Newtonsche Fluide üblichen Verhalten. So wurde die aus einfachen makroskopischen Geometrien bekannte elastische Turbulenz in mikrofluidischen porösen Medien untersucht. Das Transportverhalten von viskoelastischen Fluiden wurde mittels des Flusses einer verdünnten Polyacrylamidlösung durch eine einfache periodische poröse Struktur analysiert. Dabei zeigt sich das Auftreten von viskoelastischer Turbulenz, die aufgrund der großen Relaxationszeit schon bei extrem kleinen Flussraten auftritt und zu einer deutlich verstärkten Dispersion von suspendierten Tracer Partikeln führt. Der transversale Teilchentransport zeigt in der mittleren quadratischen Abweichung der Teilchenbewegung eine lineare Asymptotik, sodass ein effektiver von der Weissenberg-Zahl abhängiger Dispersionskoeffizient definiert werden kann. Dieser steigt in Abhängigkeit von Wi um mehrere Größenordnungen nicht linear an und ist damit deutlich größer als im Falle von laminarer Strömung.

Zusätzlich führen Instabilitäten im Fluss zu einer qualitativen Veränderung des mittleren Flussfeldes, die zu einer Symmetriebrechung für hohe Wi führen. Das Flussfeld verhält sich folglich nicht mehr, wie im laminaren Fall, linear zum angelegten Druck. Offen bleibt die Fragen nach einer geeigneten theoretischen Beschreibung. Es gibt unterschiedliche Modelle die zur Beschreibung der PAAm-Lösung in Frage kommen. Auch hier kommt der Vorteil der Particle Tracking Velocimetry zum Zug, da ein direkter Vergleich zwischen mikroskopischen Informationen aus Experiment und numerischer Simulation möglich ist.

Weiterhin lohnt sich der Blick auch auf Zufallsstrukturen, da hier das Auftreten von stagnierenden Poren beispielsweise Wirbelbildung begünstigt und so das Transportverhalten entscheidend beeinflussen kann. Dieser Effekt ist beispielhaft in Abbildung 8.2 dargestellt. Bei dem dort dargestellten Experiment wurde der Fluss einer wässrigen 10 mM Hexadecyltrimethylammonium p-toluensulfonat (CTAT) Lösung mit dem Fluss von Wasser verglichen. CTAT ist ein Mizellen bildendes Tensid. Diese Mizellen sind stabförmig und bilden, ebenso wie die PAAm-Moleküle, ausgedehnte Netzwerke, weshalb auch hier elastische Effekte zu beobachten sind. Dadurch kommt es auch in diesem System zur Ausbildung einer elastisch turbulenten Strömung. Aufgrund der chaotischen Bewegung der Teilchen im turbulenten Fluss erhält man eine offensichtlich völlig andere Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dabei werden z. B. Gebiete durchquert, die im laminaren Fluss nicht oder nur selten von Teilchen erreicht werden. In einigen Bereichen kommt es zur Ausbildung von Wirbeln, in denen Teilchen lange Zeit gefangen sein können. In entsprechenden Strukturen könnte sich dieses Verhalten entscheidend auf die Dispersion und die Verteilung von Partikeln auswirken.

Anhang A

Herleitung des dynamischen Druckabfalls

Die hydrostatische Druckdifferenz zwischen den Reservoirien ist durch $\Delta P = \rho g \Delta h$ gegeben. Die Differenz der Volumen in den Reservoirien ist durch $V = A_{\text{res}} \Delta h$ gegeben. Damit gilt für den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen

$$V = \frac{A_{\text{res}} \Delta P}{\rho g}. \quad (\text{A.1})$$

Die Änderung des Volumens ist mit dem Fluss Q durch die Struktur verknüpft über

$$\frac{dV}{dt} = 2Q, \quad (\text{A.2})$$

wobei der Faktor 2 daher kommt, dass sich das Volumen in beiden Reservoirien ändert. Setzt man nun beide Gleichungen ineinander ein und verwendet die Darcy Gleichung (3.6), so erhält man

$$\frac{d\Delta P}{dt} = -\frac{2A\rho g k}{\eta L A_{\text{res}}}. \quad (\text{A.3})$$

Da aber $\Delta P \propto \bar{u}$, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, gilt

$$\frac{d\bar{u}}{dt} = -\tau^{-1} \bar{u}, \quad (\text{A.4})$$

wobei $\tau = \eta L A_{\text{res}} / (2A\rho g k)$. Somit lässt sich durch die Messung von τ die Permeabilität k bestimmen.

Anhang B

Zeitabhängigkeit der Viskosität von Polyacrylamidlösungen

Die Viskosität von Polyacrylamidlösungen zeigt Alterungseffekte, selbst ohne offensichtliche Wechselwirkung mit der Umgebung. In Abbildung B.1 ist ein Beispiel gezeigt, bei dem die Viskosität von frischer Lösung mit einer einwöchigen und einer 8 Monate alten Lösung verglichen wird (Messungen durchgeführt mit einem Rotationsviskosimeter Visko Star+ L), die in einem abgeschlossenen Gefäß bei $T = 8^\circ\text{C}$ im Dunkeln gelagert wurde. Innerhalb der ersten Woche sieht man nur eine leichte Veränderung der Viskosität. Für die 8 Monate alte Lösung ergibt sich allerdings eine deutliche Absenkung von $\eta(\dot{\gamma})$.

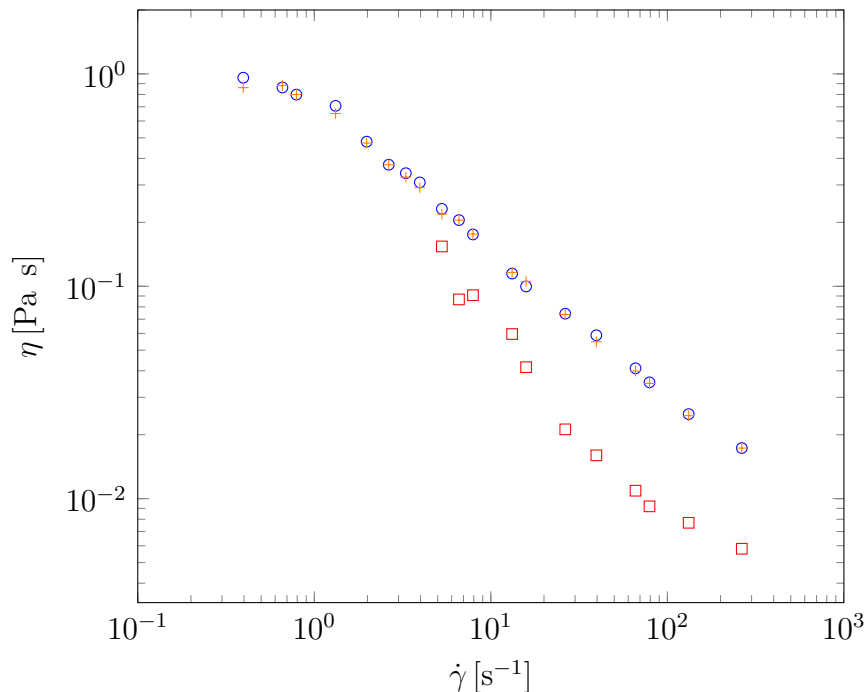


Abbildung B.1.: Scherabhängigkeit der Viskosität einer 0.1% PAAm Lösung bei 21°C direkt nach der Darstellung (\circ), 7 Tage später ($+$) und nach 8 Monaten Lagerung (\square).

Literaturverzeichnis

- [1] Committee on Chemical Engineering Frontiers: Research Needs and Opportunities, National Research Council, *Frontiers in Chemical Engineering: Research Needs and Opportunities*. The National Academies Press, 1988.
- [2] M. Sahimi, “Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, no. 4, pp. 1393–1534, 1993.
- [3] W. B. Dapp, A. Lücke, B. N. J. Persson, and M. H. Müser, “Self-affine elastic contacts: Percolation and leakage,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 244301, 2012.
- [4] G. E. Rossi, “Numerical simulation of perfusion in the beating heart,” Master’s thesis, Politecnico di Milano, Italy, 2007.
- [5] L. T. Baxter and R. K. Jain, “Transport of fluid and macromolecules in tumors. i. role of interstitial pressure and convection,” *Microvasc. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 77 – 104, 1989.
- [6] A. H. Schoen, “Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections,” *NASA Technical Note*, vol. TN D-5541, 1970.
- [7] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. CRC press, 1994.
- [8] R. Hilfer and T. Zauner, “High-precision synthetic computed tomography of reconstructed porous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, p. 062301, 2011.
- [9] A. Fedorov, R. Beichel, J. Kalpathy-Cramer, J. Finet, J.-C. C. Fillion-Robin, S. Pujol, C. Bauer, D. Jennings, F. Fennessy, M. Sonka, J. Buatti, S. R. Aylward, J. V. Miller, S. Pieper, and R. Kikinis, “3d slicer as an image computing platform for the quantitative imaging network,” *Magn. Reson. Imaging*, vol. 30, no. 9, pp. 1323–1341, 2012.
- [10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics: Landau and Lifshitz: Course of Theoretical Physics*, vol. 6. Elsevier, 2013.
- [11] K. Avila, D. Moxey, A. de Lozar, M. Avila, D. Barkley, and B. Hof, “The onset of turbulence in pipe flow,” *Science*, vol. 333, no. 6039, pp. 192–196, 2011.
- [12] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics*. John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1987.
- [13] H. Darcy, *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Dalmont, 1856.

- [14] S. Whitaker, “Flow in porous media i: A theoretical derivation of darcy’s law,” *Transport Porous Med.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–25, 1986.
- [15] C. H. Arns, M. A. Knackstedt, and K. R. Mecke, “Reconstructing complex materials via effective grain shapes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 215506, 2003.
- [16] K. Mecke and C. H. Arns, “Fluids in porous media: a morphometric approach,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 17, no. 9, p. S503, 2005.
- [17] G. E. Schröder-Turk, W. Mickel, S. C. Kapfer, M. A. Klatt, F. M. Schaller, M. J. F. Hoffmann, N. Kleppmann, P. Armstrong, A. Inayat, D. Hug, *et al.*, “Minkowski tensor shape analysis of cellular, granular and porous structures,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 22-23, pp. 2535–2553, 2011.
- [18] H. Mantz, K. Jacobs, and K. Mecke, “Utilizing minkowski functionals for image analysis: a marching square algorithm,” *J. Stat. Mech.: Theory Exp.*, vol. 2008, no. 12, p. P12015, 2008.
- [19] K. Mecke, T. Buchert, and H. Wagner, “Robust morphological measures for large-scale structure in the universe,” *A&A*, vol. 288, pp. 697–704, 1994.
- [20] C. Scholz, F. Wirner, Y. Li, and C. Bechinger, “Measurement of permeability of microfluidic porous media with finite-sized colloidal tracers,” *Exp. Fluids*, vol. 53, pp. 1327–1333, 2012.
- [21] M. Auset and A. A. Keller, “Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media,” *Water Resour. Res.*, vol. 40, no. 3, pp. W03503–, 2004.
- [22] M. Auset and A. A. Keller, “Pore-scale visualization of colloid straining and filtration in saturated porous media using micromodels,” *Water Resour. Res.*, vol. 42, no. 12, pp. W12S02–, 2006.
- [23] A. A. Keller and M. Auset, “A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions,” *Adv. Water Resour.*, vol. 30, no. 6, pp. 1392–1407, 2007.
- [24] W.-M. Kulicke, M. Kötter, and H. Gräger, “Drag reduction phenomenon with special emphasis on homogeneous polymer solutions,” in *Polymer Characterization/Polymer Solutions*, pp. 1–68, Springer, 1989.
- [25] M. R. Rojas, A. J. Müller, and A. E. Sáez, “Shear rheology and porous media flow of wormlike micelle solutions formed by mixtures of surfactants of opposite charge,” *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 326, no. 1, pp. 221–226, 2008.
- [26] E. W. Merrill, “Rheology of blood,” *Physiol. Rev*, vol. 49, no. 4, pp. 863–888, 1969.
- [27] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1992.

-
- [28] J. G. Savins, “Non-newtonian flow through porous media,” *Ind. Eng. Chem. Chem.*, vol. 61, no. 10, pp. 18–47, 1969.
- [29] A. Groisman and V. Steinberg, “Elastic turbulence in a polymer solution flow,” *Nature*, vol. 405, no. 6782, pp. 53–55, 2000.
- [30] A. Groisman and V. Steinberg, “Efficient mixing at low reynolds numbers using polymer additives,” *Nature*, vol. 410, no. 6831, pp. 905–908, 2001.
- [31] A. Groisman and V. Steinberg, “Stretching of polymers in a random three-dimensional flow,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 934–937, 2001.
- [32] J. Beaumont, N. Louvet, T. Divoux, M.-A. Fardin, H. Bodiguel, S. Lerouge, S. Manneville, and A. Colin, “Turbulent flows in highly elastic wormlike micelles,” *Soft Matter*, vol. 9, pp. 735–749, 2013.
- [33] T. Burghelea, E. Segre, I. Bar-Joseph, A. Groisman, and V. Steinberg, “Chaotic flow and efficient mixing in a microchannel with a polymer solution,” *Phys. Rev. E*, vol. 69, no. 6, p. 066305, 2004.
- [34] E. R. Weeks and H. L. Swinney, “Random walks and lévy flights observed in fluid flows,” *Nonlinear Sci. Today*, 1998.
- [35] C. Scholz, F. Wirner, J. Götz, U. Rüdé, G. E. Schröder-Turk, K. Mecke, and C. Bechinger, “Permeability of porous materials determined from the euler characteristic,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 264504, 2012.
- [36] D. A. Klain and G.-C. Rota, *Introduction to geometric probability*. Cambridge: Cambridge University Press, 1. publ. ed., 1997.
- [37] W. S. Kendall and M. van Lieshout, *Stochastic geometry: likelihood and computation*, vol. 80. CRC Press, 1998.
- [38] R. Schneider and W. Weil, *Stochastic and integral geometry*. Springer, 2008.
- [39] S. N. Chiu, D. Stoyan, W. S. Kendall, and J. Mecke, *Stochastic geometry and its applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [40] K. Mecke and H. Wagner, “Euler characteristic and related measures for random geometric sets,” *J. Stat. Phys.*, vol. 64, no. 3, pp. 843–850, 1991.
- [41] C. H. Arns, M. A. Knackstedt, and N. S. Martys, “Cross-property correlations and permeability estimation in sandstone,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, p. 046304, 2005.
- [42] K. R. Mecke and D. Stoyan, “Morphological characterisation of point patterns,” *Biometrical J.*, vol. 47, no. 4, pp. 473–488, 2005.
- [43] W. T. Elam, A. R. Kerstein, and J. J. Rehr, “Critical properties of the void percolation problem for spheres,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, pp. 1516–1519, 1984.
- [44] B. I. Halperin, S. Feng, and P. N. Sen, “Differences between lattice and continuum percolation transport exponents,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, pp. 2391–2394, 1985.

- [45] J. Hörmann, D. Hug, M. A. Klatt, and K. Mecke, “Minkowski tensor density formulas for boolean models,” *Adv. Appl. Math.*, vol. 55, no. 0, pp. 48 – 85, 2014.
- [46] R. Meester, *Continuum percolation*. No. 119 in Cambridge Tracts in Mathematics, Cambridge University Press, 1996.
- [47] K. Christensen and N. R. Moloney, *Complexity and criticality*, vol. 1. Imperial College Press London, 2005.
- [48] Y.-B. Yi and A. M. Sastry, “Analytical approximation of the two-dimensional percolation threshold for fields of overlapping ellipses,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 066130, 2002.
- [49] S. Mertens and C. Moore, “Continuum percolation thresholds in two dimensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 86, p. 061109, 2012.
- [50] J. Li and M. Östling, “Percolation thresholds of two-dimensional continuum systems of rectangles,” *Phys. Rev. E*, vol. 88, p. 012101, 2013.
- [51] P. N. Sen, J. N. Roberts, and B. I. Halperin, “Nonuniversal critical exponents for transport in percolating systems with a distribution of bond strengths,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 3306–3308, 1985.
- [52] W. Mickel, S. Münster, L. M. Jawerth, D. A. Vader, D. A. Weitz, A. P. Sheppard, K. Mecke, B. Fabry, and G. Schröder-Turk, “Robust pore size analysis of filamentous networks from 3d confocal microscopy,” *Biophys. J.*, vol. 95, no. 12, pp. 6072–6080, 2008.
- [53] R. A. Neher, K. Mecke, and H. Wagner, “Topological estimation of percolation thresholds,” *J. Stat. Mech. Theory Exp.*, vol. 2008, no. 1, p. P01011, 2008.
- [54] M. Sahimi, *Heterogeneous Materials I: Linear Transport and Optical Properties*, vol. 22 of *Interdisciplinary Applied Mathematics*. New York: Springer-Verlag, 2003.
- [55] P.-E. Danielsson, “Euclidean distance mapping,” *Comput. Vision. Graph.*, vol. 14, no. 3, pp. 227–248, 1980.
- [56] T. Saito and J.-I. Toriwaki, “New algorithms for euclidean distance transformation of an n-dimensional digitized picture with applications,” *Pattern Recognit.*, vol. 27, no. 11, pp. 1551–1565, 1994.
- [57] R. D. Hazlett, “Simulation of capillary-dominated displacements in microtomographic images of reservoir rocks,” *Transport Porous Med.*, vol. 20, no. 1-2, pp. 21–35, 1995.
- [58] O. Cuisenaire and B. Macq, “Fast euclidean distance transformation by propagation using multiple neighborhoods,” *Comput. Vis. Image. Und.*, vol. 76, no. 2, pp. 163–172, 1999.

- [59] E. M. Purcell, “Life at low reynolds number,” *Am. J. Phys*, vol. 45, no. 1, pp. 3–11, 1977.
- [60] J. Rubinstein and S. Torquato, “Flow in random porous media: mathematical formulation, variational principles, and rigorous bounds,” *J. Fluid Mech.*, vol. 206, no. 1, pp. 25–46, 1989.
- [61] I. Newton, D. Bernoulli, C. MacLaurin, and L. Euler, *Philosophiae naturalis principia mathematica*, vol. 1. excudit G. Brookman; impensis TT et J. Tegg, Londini, 1833.
- [62] G. E. Smith, “Newton’s study of fluid mechanics,” *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 1214, pp. 1377 – 1390, 1998.
- [63] M. A. Rao, *Rheology of fluid and semisolid foods*. Springer, 2007.
- [64] A. Fall, N. Huang, F. Bertrand, G. Ovarlez, and D. Bonn, “Shear thickening of cornstarch suspensions as a reentrant jamming transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 018301, Jan 2008.
- [65] R. Johnston, “World’s slowest-moving drop caught on camera at last,” *Nature News*, p. 1, 2013.
- [66] P. J. Carreau, D. De Kee, and R. P. Chhabra, *Rheology of polymeric systems: principles and applications*. Hanser Publishers Munich, 1997.
- [67] V. Gauri and K. W. Koelling, “Extensional rheology of concentrated poly (ethylene oxide) solutions,” *Rheol. Acta*, vol. 36, no. 5, pp. 555–567, 1997.
- [68] P. Pakdel and G. H. McKinley, “Elastic instability and curved streamlines,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 12, p. 2459, 1996.
- [69] H. J. Wilson, “Open mathematical problems regarding non-newtonian fluids,” *Nonlinearity*, vol. 25, no. 3, p. R45, 2012.
- [70] J. M. Dealy, “Weissenberg and Deborah numbers - their definition and use,” *Rheol. Bull.*, vol. 79, no. 2, pp. 14–18, 2010.
- [71] J. Zilz, R. J. Poole, M. A. Alves, D. Bartolo, B. Levaché, and A. Lindner, “Geometric scaling of a purely elastic flow instability in serpentine channels,” *J. Fluid Mech.*, vol. 712, pp. 203–218, 2012.
- [72] G. E. Archie, “The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics,” *Trans. AIME*, vol. 146, no. 1, pp. 54–67, 1942.
- [73] M. Avellaneda and S. Torquato, “Rigorous link between fluid permeability, electrical conductivity, and relaxation times for transport porous med.,” *Phys. Fluids A*, vol. 3, p. 2529, 1991.
- [74] S. Torquato, *Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties*, vol. 16. Springer, 2002.

- [75] A. J. Katz and A. H. Thompson, “Quantitative prediction of permeability in porous rock,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 8179–8181, 1986.
- [76] J. R. Quispe, R. E. Rozas, and P. G. Toledo, “Permeability-porosity relationship from a geometrical model of shrinking and lattice boltzmann and monte carlo simulations of flow in two-dimensional pore networks,” *Chem. Eng. J.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 225 – 236, 2005.
- [77] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena, 1960*. Wiley, New York, 1960.
- [78] J. J. Fried and M. A. Combarous, “Dispersion in porous media,” *Adv. Hydrosci.*, vol. 7, pp. 169–282, 1971.
- [79] J. Koplik, S. Redner, and D. Wilkinson, “Transport and dispersion in random networks with percolation disorder,” *Phys. Rev. A*, vol. 37, no. 7, p. 2619, 1988.
- [80] G. Taylor, “Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube,” *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 219, no. 1137, pp. 186–203, 1953.
- [81] R. Aris, “On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube,” *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 235, no. 1200, pp. 67–77, 1956.
- [82] C. P. Lowe and D. Frenkel, “Do hydrodynamic dispersion coefficients exist?,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 22, p. 4552, 1996.
- [83] D. L. Koch, R. G. Cox, H. Brenner, and J. F. Brady, “The effect of order on dispersion in porous media,” *J. Fluid Mech.*, vol. 200, pp. 173–188, 1989.
- [84] D. L. Koch and J. F. Brady, “Dispersion in fixed beds,” *J. Fluid Mech.*, vol. 154, pp. 399–427, 1985.
- [85] D. L. Koch and J. F. Brady, “A non-local description of advection-diffusion with application to dispersion in porous media,” *J. Fluid Mech.*, vol. 180, pp. 387–403, 1987.
- [86] G. A. Gist, A. H. Thompson, A. J. Katz, and R. L. Higgins, “Hydrodynamic dispersion and pore geometry in consolidated rock,” *Phys. Fluids A*, vol. 2, p. 1533, 1990.
- [87] B. Bijeljic, P. Mostaghimi, and M. J. Blunt, “Signature of non-fickian solute transport in complex heterogeneous porous media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 204502, 2011.
- [88] S. R. Quake and A. Scherer, “From micro- to nanofabrication with soft materials,” *Science*, vol. 290, no. 5496, pp. 1536–1540, 2000.
- [89] G. M. Whitesides and A. D. Stroock, “Flexible methods for microfluidics,” *Phys. Today*, vol. 54, no. 6, pp. 42–48, 2001.
- [90] G. M. Whitesides, “The origins and the future of microfluidics,” *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 368–373, 2006.

-
- [91] T. M. Squires and S. R. Quake, “Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, no. 3, p. 977, 2005.
- [92] E. K. Sackmann, A. L. Fulton, and D. J. Beebe, “The present and future role of microfluidics in biomedical research,” *Nature*, vol. 507, no. 7491, pp. 181–189, 2014.
- [93] A. R. Wheeler, W. R. Throdsset, R. J. Whelan, A. M. Leach, R. N. Zare, Y. H. Liao, K. Farrell, I. D. Manger, and A. Daridon, “Microfluidic device for single-cell analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 14, pp. 3581–3586, 2003.
- [94] F. K. Balagaddé, L. You, C. L. Hansen, F. H. Arnold, and S. R. Quake, “Long-term monitoring of bacteria undergoing programmed population control in a microchemostat,” *Science*, vol. 309, no. 5731, pp. 137–140, 2005.
- [95] A. J. Muinonen-Martin, D. M. Veltman, G. Kalna, and R. H. Insall, “An improved chamber for direct visualisation of chemotaxis,” *PloS one*, vol. 5, no. 12, p. e15309, 2010.
- [96] R. Fan, O. Vermesh, A. Srivastava, B. K. H. Yen, L. Qin, H. Ahmad, G. A. Kwong, C.-C. Liu, J. Gould, L. Hood, *et al.*, “Integrated barcode chips for rapid, multiplexed analysis of proteins in microliter quantities of blood,” *Nat. Biotechnol.*, vol. 26, no. 12, pp. 1373–1378, 2008.
- [97] K. T. Kotz, W. Xiao, C. Miller-Graziano, W.-J. Qian, A. Russom, E. A. Warner, L. L. Moldawer, A. De, P. E. Bankey, B. O. Petritis, *et al.*, “Clinical microfluidics for neutrophil genomics and proteomics,” *Nat. Med.*, vol. 16, no. 9, pp. 1042–1047, 2010.
- [98] C. D. Chin, T. Laksanasopin, Y. K. Cheung, D. Steinmiller, V. Linder, H. Parsa, J. Wang, H. Moore, R. Rouse, G. Umvilighozo, *et al.*, “Microfluidics-based diagnostics of infectious diseases in the developing world,” *Nat. Med.*, vol. 17, no. 8, pp. 1015–1019, 2011.
- [99] C. L. Hansen, E. Skordalakes, J. M. Berger, and S. R. Quake, “A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion,” *PNAS*, vol. 99, no. 26, pp. 16531–16536, 2002.
- [100] R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, and G. M. Whitesides, “Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 44, pp. 12930–12931, 2002.
- [101] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckowski, and P. J. A. Kenis, “Microfluidic fuel cell based on laminar flow,” *J. Power Sources*, vol. 128, no. 1, pp. 54–60, 2004.
- [102] A. Terray, J. Oakey, and D. W. M. Marr, “Microfluidic control using colloidal devices,” *Science*, vol. 296, no. 5574, pp. 1841–1844, 2002.
- [103] K. S. Ryu, K. Shaikh, E. Goluch, Z. Fan, and C. Liu, “Micro magnetic stir-bar

- mixer integrated with parylene microfluidic channels,” *Lab Chip*, vol. 4, no. 6, pp. 608–613, 2004.
- [104] T. Sawetzki, S. Rahmouni, C. Bechinger, and D. W. M. Marr, “In situ assembly of linked geometrically coupled microdevices,” *PNAS*, vol. 105, no. 51, pp. 20141–20145, 2008.
- [105] A. Groisman, M. Enzelberger, and S. R. Quake, “Microfluidic memory and control devices,” *Science*, vol. 300, no. 5621, pp. 955–958, 2003.
- [106] A. Groisman and S. R. Quake, “A microfluidic rectifier: Anisotropic flow resistance at low reynolds numbers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 094501, 2004.
- [107] T. Vestad, D. W. Marr, and T. Munakata, “Flow resistance for microfluidic logic operations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 25, pp. 5074–5075, 2004.
- [108] I. Chatzis, N. R. Morrow, H. T. Lim, *et al.*, “Magnitude and detailed structure of residual oil saturation,” *Soc. Pet. Eng. J.*, vol. 23, no. 02, pp. 311–326, 1983.
- [109] J.-D. Chen and D. Wilkinson, “Pore-scale viscous fingering in porous media,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 18, p. 1892, 1985.
- [110] C. L. Perrin, P. M. J. Tardy, K. S. Sorbie, and J. C. Crawshaw, “Experimental and modeling study of newtonian and non-newtonian fluid flow in pore network micromodels,” *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 295, no. 2, pp. 542–550, 2005.
- [111] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezić, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, “Chaotic mixer for microchannels,” *Science*, vol. 295, no. 5555, pp. 647–651, 2002.
- [112] J. Wan, T. K. Tokunaga, C.-F. Tsang, and G. S. Bodvarsson, “Improved glass micromodel methods for studies of flow and transport in fractured porous media,” *Water Resour. Res.*, vol. 32, no. 7, pp. 1955–1964, 1996.
- [113] MicroChem, 1254 Chestnut St., Newton, MA 02464, *SU-8 2000 Processing Guidelines*.
- [114] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, and N. B. Larsen, “6 studies of spin-coated polymer films,” *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, vol. 101, pp. 174–201, 2005.
- [115] L. E. Scriven, “Physics and applications of dip coating and spin coating,” in *MRS Proceedings*, vol. 121, p. 717, Cambridge Univ Press, 1988.
- [116] MicroChemicals GmbH, “Lithographie - Theorie und Anwendung von Fotolack, Entwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln,” Schillerstraße 18, 89077 Ulm, 2009.
- [117] R. Dammel, *Diazonaphthoquinone-based resists*, vol. 11. SPIE Press, 1993.
- [118] C. B. Yujie Li, Maria Zvyagolskaya, “Transport in micromodel porous media visualized by colloidal particles,” in *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, 2009.

-
- [119] Y. Xia and G. M. Whitesides, “Soft lithography,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 153–184, 1998.
- [120] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, “Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane),” *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 23, pp. 4974–4984, 1998.
- [121] S. L. Shorte and F. Frischknecht, *Imaging Cellular and Molecular Biological Functions*. Springer, 2007.
- [122] Cetoni GmbH, 07554 Korbussen, *NEMESYS low pressure module datasheet*, 2014.
- [123] R. J. Adrian, “Particle-imaging techniques for experimental fluid mechanics,” *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 23, no. 1, pp. 261–304, 1991.
- [124] R. J. Adrian, “Twenty years of particle image velocimetry,” *Exp. Fluids*, vol. 39, no. 2, pp. 159–169, 2005.
- [125] S. Kurada, G. W. Rankin, and K. Sridhar, “Particle-imaging techniques for quantitative flow visualization: a review,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 219–234, 1993.
- [126] J. C. Crocker and D. G. Grier, “Methods of digital video microscopy for colloidal studies,” *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 179, no. 1, pp. 298–310, 1996.
- [127] J. G. Santiago, S. T. Wereley, C. D. Meinhart, D. J. Beebe, and R. J. Adrian, “A particle image velocimetry system for microfluidics,” *Exp. Fluids*, vol. 25, no. 4, pp. 316–319, 1998.
- [128] F. Wirner, “persönliche Kommunikation,” 2012.
- [129] M. E. Staben, A. Z. Zinchenko, and R. H. Davis, “Motion of a particle between two parallel plane walls in low-reynolds-number poiseuille flow,” *Phys. Fluids*, vol. 15, p. 1711, 2003.
- [130] G. Segre and A. Silberberg, “Behaviour of macroscopic rigid spheres in poiseuille flow part 2. experimental results and interpretation,” *J. Fluid Mech.*, vol. 14, no. 01, pp. 136–157, 1962.
- [131] D. Frenkel, “Soft condensed matter,” *Physica A*, vol. 313, no. 1-2, pp. 1 – 31, 2002.
- [132] H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press, 2007.
- [133] E. Guazzelli and J. F. Morris, *A physical introduction to suspension dynamics*, vol. 45. Cambridge University Press, 2011.
- [134] H. Faxén, “Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist,” *Ann. Phys.*, vol. 373, no. 10, pp. 89–119, 1922.

- [135] C. Pozrikidis, “The motion of particles in the hele-shaw cell,” *J. Fluid Mech.*, vol. 261, pp. 199–222, 1994.
- [136] K. Loutherbach, J. Puchalla, R. H. Austin, and J. C. Sturm, “Deterministic microfluidic ratchet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 4, p. 045301, 2009.
- [137] G. E. Schröder-Turk, S. Kapfer, B. Breidenbach, C. Beisbart, and K. Mecke, “Tensorial minkowski functionals and anisotropy measures for planar patterns,” *J. Microsc.*, vol. 238, no. 1, pp. 57–74, 2010.
- [138] M. Hilpert and C. T. Miller, “Pore-morphology-based simulation of drainage in totally wetting porous media,” *Adv. Water Resour.*, vol. 24, no. 3–4, pp. 243 – 255, 2001.
- [139] C. Körner, T. Pohl, U. Råde, N. Thürey, and T. Zeiser, “Parallel lattice boltzmann methods for cfd applications,” in *Numerical Solution of Partial Differential Equations on Parallel Computers* (A. Bruaset and A. Tveito, eds.), vol. 51 of *Lecture Notes in Computational Science and Engineering*, pp. 439–466, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [140] L.-S. Luo, “Unified theory of lattice boltzmann models for nonideal gases,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 1618–1621, 1998.
- [141] J. Tobochnik, D. Laing, and G. Wilson, “Random-walk calculation of conductivity in continuum percolation,” *Phys. Rev. A*, vol. 41, pp. 3052–3058, 1990.
- [142] W. Xia and M. F. Thorpe, “Percolation properties of random ellipses,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 2650–2656, 1988.
- [143] Institut für Plasmaforschung Stuttgart, “SEM Aufnahme,” 2010.
- [144] J. A. Quintanilla and R. M. Ziff, “Asymmetry in the percolation thresholds of fully penetrable disks with two different radii,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 051115, 2007.
- [145] K. R. Mecke and A. Seyfried, “Strong dependence of percolation thresholds on polydispersity,” *Europhys. Lett.*, vol. 58, no. 1, p. 28, 2002.
- [146] R. Hilfer and C. Manwart, “Permeability and conductivity for reconstruction models of porous media,” *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 2, p. 021304, 2001.
- [147] P. Lehmann, M. Berchtold, B. Ahrenholz, J. Tölke, A. Kästner, M. Krafczyk, H. Flühler, and H. Künsch, “Impact of geometrical properties on permeability and fluid phase distribution in porous media,” *Adv. Water Resour.*, vol. 31, no. 9, pp. 1188 – 1204, 2008.
- [148] K. R. Mecke, “Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems,” *Phys. Rev. E*, vol. 53, no. 5, pp. 4794 – 4800, 1996.
- [149] P. E. Arratia, C. C. Thomas, J. Diorio, and J. P. Gollub, “Elastic instabilities

- of polymer solutions in cross-channel flow,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 144502, 2006.
- [150] D. Bonn, F. Ingremeau, Y. Amarouchene, and H. Kellay, “Large velocity fluctuations in small-reynolds-number pipe flow of polymer solutions,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, no. 4, p. 045301, 2011.
- [151] Y. Sun, L. Saleh, and B. Bai, “Measurement and impact factors of polymer rheology in porous media,” in *Rheology* (D. J. D. Vicente, ed.), pp. 187 – 202, Intech, 2012.
- [152] G. Chauveteau, “Rodlike polymer solution flow through fine pores: influence of pore size on rheological behavior,” *J. Rheol.*, vol. 26, no. 2, pp. 111–142, 1982.
- [153] L. W. Lake, *Enhanced oil recovery*. Old Tappan, NJ, Prentice Hall Inc., 1989.
- [154] K. S. Sorbie, P. J. Clifford, and E. R. W. Jones, “The rheology of pseudoplastic fluids in porous media using network modeling,” *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 130, no. 2, pp. 508–534, 1989.
- [155] X. Lopez, P. H. Valvatne, and M. J. Blunt, “Predictive network modeling of single-phase non-newtonian flow in porous media,” *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 264, no. 1, pp. 256–265, 2003.
- [156] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 29, no. 1, p. 255, 1966.
- [157] J. R. Gomez-Solano and C. Bechinger, “Active microrheology of shear-thinning micellar solutions,” *submitted*, 2014.
- [158] L. Pan, A. Morozov, C. Wagner, and P. E. Arratia, “Nonlinear elastic instability in channel flows at low reynolds numbers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 17, p. 174502, 2013.
- [159] J. Bear, *Dynamics of fluids in porous media*. Dover Publications, 2013.
- [160] M. Aristov, R. Eichhorn, and C. Bechinger, “Separation of chiral colloidal particles in a helical flow field,” *Soft Matter*, vol. 9, pp. 2525–2530, 2013.
- [161] M. Klatt, “persönliche Kommunikation,” 2014.
- [162] G. E. Schröder-Turk, W. Mickel, S. C. Kapfer, F. M. Schaller, B. Breidenbach, D. Hug, and K. Mecke, “Minkowski tensors of anisotropic spatial structure,” *New J. Phys.*, vol. 15, no. 8, p. 083028, 2013.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, den 23. Juli 2014

Christian Scholz