

# Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper

Dissertation

Zum Erlangen des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Hans Joachim Schöpe  
Geboren in Wiesbaden

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2001

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Kolloide</b>	<b>13</b>
2.1	Kolloidale Suspensionen	13
2.2	Wechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln	14
2.2.1	Sterisch stabilisierte Kolloide	14
2.2.2	Elektrostatisch stabilisierte Kolloide	14
<b>3</b>	<b>Physik kolloidaler Suspensionen</b>	<b>19</b>
3.1	Phasenverhalten und Struktur	19
3.1.1	Phasenübergänge in kolloidalen Modellsystemen	19
3.1.2	Phasendiagramme ladungsstabilisierter kolloidaler Suspensionen	24
3.1.3	Kristallisationskinetik	26
3.1.4	Glasübergang	29
3.2	Diffusion in kolloidalen Suspensionen	34
3.2.1	Einteilchendiffusion	36
3.2.2	Selbstdiffusion wechselwirkender Partikel	37
3.2.3	Kollektive Diffusion	39
3.2.4	Diffusion in der kristallinen Phase	40
3.3	Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper	45
3.3.1	Elastizität von Einkristallen	45
3.3.2	Elastizität polykristalliner Materialien	47
3.3.3	Elastizität kolloidaler Festkörper	48
<b>4</b>	<b>Meßmethoden in der kolloidalen Festkörperphysik</b>	<b>51</b>
4.1	Statische Lichtstreuung	51
4.1.1	Streuung am Einzelteilchen	52
4.1.2	Konzentrierte fluide Suspensionen	54
4.1.3	Streuung an kubisch kristallinen Ordnungen	55
4.2	Dynamische Lichtstreuung	59
4.2.1	Nichtergodische Proben	62
4.3	Torsionsresonanzspektroskopie	64
4.4	Konduktometrie	68
<b>5</b>	<b>Kombinationslichtstreuapparatur</b>	<b>71</b>
5.1	Aufbau der Kombinationslichtstreuapparatur	71
5.1.1	Überblick	72
5.1.2	Zentrale Komponenten	72
5.1.3	Das DLS-Experiment	79
5.1.4	Das SLS-Experiment	82
5.1.5	Das TRS-Experiment	83
5.2	Justage der Lichtstreuapparatur	87
5.2.1	Grundjustage	87
5.2.2	Justage	88
5.3	Charakterisierung des apparativen Aufbaus	90
5.3.1	Eigenschaften des DLS-Experiments	90
5.3.2	Eigenschaften des SLS-Experiments	93
5.3.3	Eigenschaften des TRS-Experiments	98

<b>6</b>	<b>Präparation und Charakterisierung der verwendeten Modellsysteme</b>	<b>103</b>
6.1	Verwendete Modellsysteme .....	103
6.2	Probenpräparation .....	104
6.2.1	Vorbehandlung der Partikel .....	104
6.2.2	Standpräparation .....	105
6.2.3	Präparation im Umpumpkreislauf .....	105
6.3	Charakterisierung der Proben .....	107
6.3.1	Bestimmung der Partikelanzahldichte .....	107
6.3.2	Bestimmung der effektiven Leitfähigkeitsladung .....	108
6.3.3	Bestimmung des Salzgehaltes .....	109
6.3.4	Radienbestimmung .....	109
<b>7</b>	<b>Meßergebnisse und Diskussion</b>	<b>111</b>
7.1	fluid-bcc und bcc-fcc Phasenübergänge in geladenen Systemen .....	111
7.1.1	Phasenverhalten und Schermodul ausgesuchter Systeme .....	111
7.1.2	Detaillierte Betrachtung des Phasenverhaltens .....	119
7.2	Nukleationsraten in geladenen Systemen .....	124
7.3	Glasübergang in geladenen Systemen .....	142
<b>8</b>	<b>Resumee und Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>9</b>	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>171</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>173</b>
10.1	Programme zur Experimentsteuerung .....	173
10.1.1	Programm zum Auslesen des Lock-in-Verstärkers .....	173
10.1.2	Programm zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme im SLS-Experiment .....	174
10.2	Schaltpläne .....	184
10.2.1	Schaltplan der Stromspannungswandlereinheit (SLS-Experiment) .....	184
10.2.2	Blockschaltbild für die Verstärkereinheit des PSDs .....	185
10.2.3	Schaltplan des Vorverstärkers des PSDs für niedrige Photoströme .....	186
10.2.4	Schaltplan des Differenzenverstärkers des PSDs für niedrige Photoströme .....	187
10.2.5	Schaltplan des Vorverstärkers des PSDs für mittlere Photoströme .....	188
10.2.6	Schaltplan des Differenzenverstärkers des PSDs für mittlere Photoströme .....	189
10.2.7	Schaltplan der Stromspannungswandlereinheit (TRS-Experiment) .....	190

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Debye-Hückel-Potential mit effektiver Ladung im Vergleich zur numerischen Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung. . . . .	17
2.2	Renormalisierte Ladung als Funktion der tatsächlichen Anzahl der Oberflächenladungen. . . . .	17
3.1	Phasendiagramm für ein System harter Kugeln. . . . .	20
3.2	Paarkorrelationsfunktionen eines fluiden Systems . . . . .	22
3.3	Qualitative Kurvenverläufe der Paarkorrelationsfunktion und des Strukturfaktors für verschiedene Phasen . . . . .	24
3.4	Phasendiagramme ladungsstabilisierter Modellkolloide. . . . .	25
3.5	Theoretische Phasendiagramme für elektrostatisch stabilisierte Kolloide. . . . .	26
3.6	Freie Enthalpieänderung als Funktion des Keimradius. . . . .	27
3.7	Heterogene Keimbildung an einer Gefäßwand. . . . .	28
3.8	Dichtekorrelationsfunktion des ionischen Glasbildners $2\text{Ca}(\text{NO}_3)\cdot 3\text{KNO}_3$ . . . . .	30
3.9	Statischer Strukturfaktor eines HK-Glases. . . . .	32
3.10	Normierter dynamischer Strukturfaktor eines HK-Systems am Glasübergang. . . . .	32
3.11	Strukturfaktoren für den fluiden und amorphen Zustand eines geladenen PS-Systems. . . . .	33
3.12	Normierter dynamischer Strukturfaktor geladenen Silikakügelchen am Glasübergang. . . . .	33
3.13	Mittleres Verschiebungsquadrat in Abhängigkeit von der Zeit. . . . .	38
3.14	Korngrenzen in Monolagen sphärischer Kolloidpartikel. . . . .	42
3.15	Langzeitselbstdiffusionskoeffizient in einer ladungsstabilisierten Suspension in unterschiedlichen Phasen. . . . .	44
3.16	Korrelationsfunktionen fluider und kristalliner Polystyrolproben. . . . .	44
3.17	Mittleres Verschiebungsquadrat von Tracerpartikeln im kolloidalen Kristall. . . . .	45
3.18	Schermodul $G$ als Funktion der Partikelanzahldichte $n_p$ , der Fremdsalzkonzentration $c_s$ und der Ladungszahl $Z^*$ . . . . .	49
3.19	Schermodulmessungen in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und von der Salzkonzentration aus der Literatur . . . . .	50
4.1	Prinzipieller Aufbau eines Lichtstreuexperimentes. . . . .	52
4.2	RDG-Formfaktor für verschiedene Partikelgrößen. . . . .	54
4.3	Bragg-Reflexion an Netzebenen. . . . .	56
4.4	Reflexabfolge in kubischen Gittern. . . . .	57
4.5	Entstehung von Kosselringen. . . . .	58
4.6	Kosselmuster eines bcc-, fcc- und verzwilligten fcc-Kristalls. . . . .	58
4.7	Streulicht einer fluiden Probe und Speckelmuster als vergrößerter Ausschnitt. . . . .	59
4.8	Prinzip der Torsionsresonanzspektroskopie. . . . .	64
4.9	Schwingungsmoden in der xy-Ebene und der z-Richtung für eine teilweise gefüllte Küvette. . . . .	67
4.10	Lage der ersten Resonanzfrequenzen $\omega_{jm}$ in Abhängigkeit von der Küvettegeometrie. . . . .	68
5.1	Apparativer Aufbau in Aufsicht. . . . .	73
5.2	Seitenansicht des Goniometers. . . . .	74
5.3	Schnitt durch die Probenhalterung. . . . .	77
5.4	Durchflußküvette im Schnitt. . . . .	78
5.5	Prinzipieller Aufbau des DLS-Experiments. . . . .	79

5.6	Übertragbare Moden in einer Monomode-Faser. ....	81
5.7	Selbstreproduktionsbedingung im Wellenleiter. ....	81
5.8	Prinzipieller Aufbau des SLS-Experiments. ....	82
5.9	Prinzipieller Aufbau des TRS-Experiments. ....	84
5.10	Schwingung der Flanke eines Strukturfaktormaximums. ....	85
5.11	Aufbau und Funktionsweise eines PSDs. ....	86
5.12	Justiernadeln zur Strahljustage. ....	88
5.13	Präzisionsstahl zur Justage der Probenhalterung. ....	89
5.14	IAKF einer hochverdünnten Polystyrol-Suspension. ....	90
5.15	Hydrodynamischer Radius ....	91
5.16	Autokorrelationsfunktion einer statischen Probe. ....	92
5.17	Winkelkorrigierte Streuintensität eines HK-Glases. ....	92
5.18	Dynamischer Strukturfaktor eines HK-Glases. ....	93
5.19	Streuintensität einer Wasserprobe im Vergleich mit Proben von PS-Teilchen mit $2a = 50$ nm. ....	94
5.20	Apparatefunktion für die SLS. ....	95
5.21	Gemessene Formfaktoren für PS-Suspensionen mit Partikeln mit $2a = 120$ nm und $2a = 650$ nm Durchmesser. ....	96
5.22	Gemessener Formfaktor für PS-Partikel mit $2a = 519$ nm Durchmesser. ....	96
5.23	Vergleich des statischen Strukturfaktors einer fluiden Probe bestimmt mit der Kombinationsapparatur und einem ALV-Goniometer. ....	97
5.24	Korrigierte Streuintensität einer kristallinen PTFE-Probe mit bcc-Struktur. ....	97
5.25	Eigenresonanz der Apparatur. ....	98
5.26	Auswertung von Resonanzspektren. ....	99
5.27	Resonanzspektrum einer PS-Probe mit $2a = 90$ nm. ....	100
5.28	Vergleich der verwendeten Detektionsmethoden bei TRS-Messungen. ....	100
6.1	Kreislauf zur Probenpräparation. ....	106
6.2	Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit von Reinstwasser. ....	107
6.3	Leitfähigkeit der PS120-Partikel. ....	109
7.1	Statische Lichtstreu-, Schermodul- und Leitfähigkeitsmessungen an PS90-Partikeln. ....	113
7.2	Winkelkorrigierte Streuintensität für die PS120-Partikel als Funktion der Partikelanzahldichte. ....	115
7.3	Aufbau zur Strukturanalyse an orientierten Einkristallen. ....	116
7.4	Zweidimensionale Streubilder von verzwilligten Einkristallen aus PS120-Partikeln. ....	117
7.5	Schermodul der PS120-Partikel in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. ....	118
7.6	Phasendiagramm des PS120-Systems ....	119
7.7	Universelle Phasendiagramme. ....	120
7.8	Universelles Phasendiagramm der untersuchten Systeme unter Verwendung der Leitfähigkeitsladung $Z_{\sigma}^*$ . ....	121
7.9	Universelles Phasendiagramm der untersuchten Systeme unter Verwendung der Schermodulladung $Z_G^*$ . ....	122
7.10	Daten der PS120-Partikel im universalen Phasendiagramm von Hone et al. ....	122
7.11	Nukleationsdaten in HK-Systemen. ....	125
7.12	Kristallitgröße in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. ....	126
7.13	Zeitabhängige Nukleationsdaten für ladungsstabilisierte Systeme. ....	127
7.14	Nukleationsraten des PS90-Systems in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. ....	129
7.15	Nukleationsraten der PS90-Partikel in Abhängigkeit von $(n_p \Delta\mu)^{-2}$ . ....	130

7.16	Nukleationsraten der PS90-Partikel in Abhängigkeit von $n_p \Delta\mu$ .	131
7.17	Kritische Keimradien für die PS90-Partikel.	132
7.18	Nukleationsraten des PS120-Systems in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte.	133
7.19	Nukleationsraten der PS120-Partikel in Abhängigkeit von $(n_p \Delta\mu)^{-2}$ .	133
7.20	Nukleationsraten des PS120-Systems in Abhängigkeit von $n_p \Delta\mu$ .	134
7.21	Nukleationsdaten ladungsstabilisierter Systeme.	135
7.22	Nukleationsdaten ladungsstabilisierter Systeme.	136
7.23	Nukleationsdaten des PS120 Systems.	137
7.24	Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Partikelradius.	139
7.25	Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der effektiven Partikelladung.	139
7.26	Maximale Keimrate in Abhängigkeit vom Partikelradius.	140
7.27	Maximale Keimrate in Abhängigkeit von der effektiven Partikelladung.	140
7.28	Partikelanzahldichteabhängige winkelkorrigierte Streuintensitäten für PTFE180-Systeme.	143
7.29	Kristallitgröße in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für PTFE180-Systeme.	144
7.30	Schermoduldaten für PTFE180-Systeme im vollentsalzten Zustand.	145
7.31	Beispielhafte Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte in einem ladungsstabilisierten kolloidalen System.	147
7.32	Intensitätsautokorrelationsfunktionen für PTFE180-Proben mit hoher Packungsdichte.	148
7.33	Partikelanzahldichteabhängige Autokorrelationsfunktionen für das in Wasser dispergierte PTFE180-System.	149
7.34	Partikelanzahldichteabhängige Autokorrelationsfunktionen für das in Wasser-Glyzerin dispergierte PTFE180-System.	150
7.35	Universelles Phasendiagramm für den Glasübergang in ladungsstabilisierten Systemen.	152
7.36	Volumenbruchabhängige dynamische Struktur Faktoren am Glasübergang.	153
7.37	Nukleationsraten von HK-Systemen und geladenen PTFE180-Systemen im Vergleich.	154
7.38	Kristallkeime zur Bildung eines klassischen Bernal-Glases.	155
7.39	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Bruchstelle eines teilamorphen kolloidalen Festkörpers.	156
8.1	Realisierung eines heterodyn-Lichtstreuexperimentes mit der Kombinationslichtstreuapparatur.	162
8.2	Schermodul des PS90/PS100-Mischkristallsystems.	165
8.3	Vergleich des Verlaufs der Plateauhöhe und der inversen Peakfläche für die einzelnen Mischsysteme.	167
8.4	Auftragung des Quotienten der relativen Abweichung des Schermoduls und der inversen Peakfläche für verschiedene Mischsysteme.	168





# Tabellenverzeichnis

2.1	Einteilung von Dispersionskolloiden . . . . .	13
5.1	Experimentell ermittelte Lichtleistung bei verschiedenen Wellenlängen. . . . .	76
5.2	Daten aus der Auswertung eines beispielhaften Resonanzspektrums. . . . .	99
6.1	Übersicht über die verwendeten Modellsysteme. . . . .	103
6.2	Mit einem Refraktometer bestimmte Brechungsindices von Wasser-Glyzerin-Gemischen. . . . .	104
6.3	Viskosität und Dichte von Wasser-Glyzerin-Gemischen. . . . .	104
6.4	Charakteristische Parameter der verwendeten Modellsysteme. . . . .	110
7.1	Beobachtete Peakpositionen für die Proben b) und c) in Abbildung 7.1 und die daraus resultierenden Partikelanzahldichten bei Annahme einer bcc-Struktur. . . . .	112
7.2	Beobachtete und theoretische Peakpositionen für die Probe b), f) und g) aus Abbildung 7.2. Für die Proben f) und g) kann keine eindeutige Strukturidentifikation erfolgen. . . . .	114
7.3	Phasengrenzen und effektive Ladungen für die untersuchten ladungsstabilisierten Modellsysteme. . . . .	119
7.4	Effektive Ladungen nach numerischen Berechnungen in Abhängigkeit vom pK-Wert für verschiedene Systeme. . . . .	123
7.5	Keimdaten für die untersuchten ladungsstabilisierten Modellsysteme. Die kritischen Keimradien sind jeweils bei der größten zugänglichen Unterkühlung bestimmt. . . . .	138
7.6	Maximale Keimraten und Oberflächenspannungen der untersuchten Systeme. . . . .	138
7.7	Vergleich des Ordnungsparameters $q_{max}/\Delta q_{FWHM}$ für verschiedene Systeme. HK: Hartkugelsysteme, YK: geladene Systeme, M: Metalle. . . . .	145
8.1	Übersicht über die untersuchten Mischsysteme. . . . .	164
8.2	Übersicht über die charakteristischen Größen der untersuchten Mischsysteme. . . . .	164



# Kapitel 1

## Einleitung

Kolloide stellen spezielle disperse Systeme dar, in denen mesoskopisch kleine Teilchen (rund  $1\text{ nm} - 1\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser) bestimmter Substanzen fein verteilt in einem Medium dispergiert sind. Hierbei können Teilchen und Dispersionsmedium in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Die moderne Wissenschaft beschäftigt sich seit ca. 130 Jahren mit der Erforschung solcher Systeme. Namhafte Physiker wie Einstein und Smoluchowsky arbeiteten Anfang des 20. Jahrhunderts auf dem Gebiet der Kolloidforschung. Auf Grund des starken Zuwachses industrieller kolloidaler Produkte und der Verwendung von Kolloiden als Modellsysteme in der Grundlagenforschung erlebt die Kolloidwissenschaft in den letzten zwei Jahrzehnten eine Renaissance.

Industrielle Applikationen kolloidaler Systeme sind unter anderem im Bereich der Medizin und Pharmazie, der Petrochemie, der Farben- und Lackherstellung, der Lebensmittelherstellung und in Kosmetika zu finden. Hierbei stehen beispielsweise die gezielte Änderung der Viskosität von Schmierstoffen oder die Verfilmung kolloidaler Suspensionen beim Eintrocknen im Vordergrund. In der Umwelttechnik sind kolloidale Produkte bei der Schadstoffbekämpfung und die Analysetechniken aus der Kolloidphysik zur Schadstoffidentifikation gefragt. Das große industrielle Interesse am Verständnis kolloidaler Systeme ist daher offensichtlich.

In der Grundlagenforschung werden kolloidale Suspensionen sphärischer Partikel als maßgeschneiderte Modellsysteme für physikalische Vorgänge in Festkörpern, Oberflächen und Flüssigkeiten verwendet. Das Ensemble der dispergierten Teilchen verhält sich dabei wie ein Abbild eines atomaren oder molekularen Systems auf einer anderen Längen- und Zeitskala. Da die Partikelgrößen und -abstände im Bereich der Lichtwellenlänge liegen, können kolloidale Systeme mit optischen Methoden (Mikroskopie, Lichtstreuung) untersucht werden. Aufgrund ihrer größeren Masse im Vergleich zu Atomen vollzieht sich die Kinetik und Dynamik sehr viel langsamer. Die leicht zugängliche Längenskala und die wesentlich langsamere Bewegung der Teilchen erlauben so eine genauere und direktere Analyse von Struktur und Dynamik. Daher werden Kolloide in der Festkörperphysik als Modellsysteme eingesetzt, um Kristallisationskinetik, Phasenumwandlungen und Transportmechanismen zu studieren. Zusätzlich kann man in kolloidalen Systemen die Partikelgröße, die Partikelanzahldichte und die Wechselwirkung unter den Partikeln gezielt variieren und damit die physikalischen Eigenschaften des Systems verändern.

Da in den meisten kolloidalen Systemen die Teilchen auf Grund der attraktiven van der Waals-Wechselwirkung koagulieren würden, müssen diese geeignet stabilisiert werden. In elektrostatisch stabilisierten Systemen tragen die Partikel eine Oberflächenladung und wechselwirken über ein abgeschirmtes Coulombpotential. Der Potentialverlauf um ein solches Teilchen wird durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung korrekt beschrieben, diese ist jedoch analytisch nicht lösbar. In hochverdünnten, schwach wechselwirkenden Systemen kann man für die Potentialbeschreibung die Debye-Hückel-Gleichung, eine Näherung der Poisson-Boltzmann-Gleichung verwenden. In stark wechselwirkenden Systemen, beispielsweise kolloidalen Kristallen, gilt dies nicht mehr. Eine analytische Beschreibung des Potentials erhält man in diesem Fall über das Konzept der Ladungsrenormalisierung im Rahmen des Poisson-Boltzmann-Cell-Model. Wird anstelle der realen Oberflächenladung  $Z$  eine effektive Partikelladung  $Z_{PBC}^*$  verwendet, kann die Debye-Hückel-Gleichung wieder benutzt werden. Eine eindeutige experimentelle

Identifizierung von  $Z_{PBC}^*$  war bisher nicht möglich.

Die genaue experimentelle Bestimmung der Größe und des Verlaufs des Wechselwirkungspotentials stellt in diesen Systemen immer noch eine Herausforderung dar. Eine Möglichkeit besteht darin, eine theoretische Kurvenanpassung an den experimentellen statischen Strukturfaktor durchzuführen [1, 2]. Diese Methode ist jedoch sehr fehlerbehaftet, da zum einen diverse Näherungen in die nichttriviale theoretische Beschreibung des statischen Strukturfaktors eingehen und zum anderen eine quantitativ korrekte experimentelle Bestimmung des Strukturfaktors nicht immer einfach ist. Eine neue Methode verwendet optische Pinzetten [3, 4]. Hierbei werden zwei Partikel in einer sehr verdünnten Suspension in optischen Fallen eingefangen und auf einen definierten Abstand voneinander gebracht, um dann die Fallen auszuschalten. Aus dem diffusiven Verhalten, welches mittels Mikroskopie bestimmt werden kann, läßt sich ein Wechselwirkungspotential berechnen. Diese Methode ist meßtechnisch und meßtheoretisch aufwendig und verlangt ausreichend große Datenmengen. Eine weitere Möglichkeit bietet die selten verwendete Torsionsresonanzspektroskopie, mit der Schermoduli von kolloidalen Kristallen bestimmt werden können [5, 6]. Weil die Elastizität eines Festkörpers unter anderem von der Stärke des Wechselwirkungspotentials abhängt, erhält man so mit einer recht einfachen Meßmethode Daten mit hoher Genauigkeit. Die mit den verschiedenen Meßmethoden bestimmten effektiven Potentiale weisen zum Teil große Diskrepanzen auf. Auf Grund der starken Wechselwirkung in elektrostatisch stabilisierten Systemen ordnen die Makromoleküle selbst bei niedrigen Packungsdichten in fluiden, kristallinen und glasartigen Zuständen. Die Struktur und Dynamik in fluiden, stark wechselwirkenden Systemen kann auch unter Berücksichtigung von Polydispersität und hydrodynamischer Wechselwirkung als weitgehend verstanden gelten. Auch die Struktur von Kristallen monodisperser Systeme ist bekannt und die Kristallisationskinetik größtenteils verstanden. Über den Nukleationsprozeß in elektrostatisch stabilisierten Systemen gibt es bisher nur sehr lückenhafte Kenntnis. Auch die Untersuchung der dynamischen Prozesse in der kristallinen Phase stehen erst am Beginn. Zum elastischen Verhalten liegen Untersuchungen vor, es fehlen jedoch systematische Messungen mit hoher Präzision. Während das Kristallisationsverhalten ausgiebig untersucht wurde, ist bei der Aufklärung des Erstarrungsverhaltens in glasartigen Zuständen großer Forschungsbedarf gegeben. In elektrostatisch stabilisierten Systemen gibt es Hinweise auf die Existenz glasartiger Zustände, auf welchem Weg diese Systeme in den Glaszustand gelangen ist jedoch ungeklärt.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das Studium kolloidaler Festkörper, die aus sphärischen, elektrostatisch stabilisierten Partikeln in einem wässrigen Dispersionsmittel gebildet werden. Der fluid-kristalline Phasenübergang bei sehr niedrigem Fremdsalzgehalt wurde bisher nur von Okubo [7, 8] systematisch untersucht. Bei diesen Messungen liegt jedoch kein genaues Wissen über den Fremdsalzgehalt vor, so daß hier Handlungsbedarf besteht. Zum elastischen Verhalten kolloidaler Festkörper existieren bisher keine systematischen Messungen hoher Genauigkeit. Als Meßmethode bietet sich für beide Probleme hier eine Kombination von statischer Lichtstreuung (SLS) und der Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) an. Ein statischer Lichtstreuenaufbau ist im Vergleich zu Röntgen- oder Neutronenkleinwinkelstreuung einfach zu realisieren und stellt eine ideale Methode für die Struktur- und Morphologiebestimmung in Suspensionen mit geringer Turbidität dar. Die TRS ist die einzige Meßmethode, die es ermöglicht die elastischen Eigenschaften kolloidaler Festkörper bei niedrigem Fremdsalzgehalt im Bulk zu bestimmen. Durch eine Kombination von der SLS mit der TRS können Struktur- und Morphologieänderungen und somit Phasenübergänge einfacher identifiziert werden, die Partikelanzahldichten können für die Schermodulmessungen über Braggstreuung genau bestimmt werden. Damit die Systeme bei maximal möglicher Wechselwirkung untersucht werden können, müssen sie reproduzierbar bei geringst möglichem, in situ kontrollierbarem Fremdionengehalt präpariert werden. Dies ist durch eine Optimierung der Präparationsmethode der kontinuierlichen Deio-

nisation im Umpumpkreislauf möglich. Eine genaue Charakterisierung der verwendeten Partikelsorten ist nötig, um die Suspensionsparameter mit hoher Präzision einzustellen zu können und die Ergebnisse dieser Arbeit mit anderen Arbeiten zu vergleichen. Aus den elastischen Eigenschaften und aus der Leitfähigkeit kann jeweils eine effektive Ladung bestimmt werden und die gewonnenen Ergebnisse zum Phasenverhalten können mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Aus dem partikelanzahldichteabhängigen Verhalten des Schermoduls sind Aussagen zum Verlauf und der Stärke des Wechselwirkungspotentials möglich. Es können so neue Erkenntnisse zum Charakter der Wechselwirkung beigesteuert werden. Ein weiteres Ziel ist die systematische Bestimmung von Nukleationsraten in geladenen Systemen, um so einen Beitrag zum lückenhaften Verständnis auf diesem Gebiet zu liefern. Auch hier kann die Meßmethode der SLS verwendet werden, wenn die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten in mikroskopischen Messungen bestimmt wurden. Der Glaszustand ist eines der unverstandenen Themen der modernen Festkörperphysik. Durch die Verwendung von Partikeln aus PTFE können Mehrfachstreuungseffekte bei hohen Packungsdichten umgangen werden und ermöglichen so das Studium des Glasübergangs in stark wechselwirkenden Systemen. Um einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Glaszustandes und des Glasüberganges in stark wechselwirkenden Systemen leisten zu können, ist ein Wissen von Struktur und Morphologie, Elastik und Dynamik an mechanisch ungestörten Proben notwendig. Eine Bestimmung der dynamischen Eigenschaften kann mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) erfolgen, die hierzu die einzige Meßmethode darstellt, mit der die Dynamik in einem kolloidalen System auf verschiedenen Längenskalen betrachtet werden kann. Da es sich bei kolloidalen Festkörpern um sehr fragile Gegenstände handelt und alle Eigenschaften an ein und derselben unveränderten Probe durchgeführt werden müssen, um eine Änderung der physikalischen Eigenschaften auf Grund von Probenveränderungen auszuschließen, ist es nötig eine Kombinationsapparatur aufzubauen, die die verschiedenen Meßmethoden zur Bestimmung der Struktur, der Dynamik und der Elastik miteinander vereint. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein komplexer apparativer Aufbau konstruiert und realisiert, der es ermöglicht SLS, TRS und DLS quasi simultan an einer unveränderten Probe zu betreiben. Es wurde hierzu eine spezielle Anordnung gewählt, die es ermöglicht alle drei Experimente optimal auf die Untersuchung kolloidaler Festkörper anzupassen. Durch die Kombination müssen jedoch auch Kompromisse eingegangen werden; so ist beispielsweise das SLS-Experiment in einem klassischen Goniometeraufbau und nicht in einem modernen Vielwinkelaufbau verwirklicht.

Im nun folgenden Kapitel wird detailliert auf die derzeitigen Beschreibungsmöglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Kolloidpartikeln eingegangen. Kapitel 3 widmet sich der Kolloidphysik. Hier werden Grundlagen und der Stand der Forschung präsentiert und so die Voraussetzungen für die Darstellung der Arbeit und die Interpretation der Meßdaten geschaffen. Das anschließende Kapitel 4 behandelt die Theorie der verwendeten Meßmethoden, um das Verständnis für die experimentellen Techniken bereitzustellen. Kapitel 5 befaßt sich mit der im Rahmen dieser Arbeit neu konstruierten Kombinationslichtstreuapparatur und stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Zunächst wird auf den Aufbau und die verschiedenen Komponenten der einzelnen Experimente detailliert eingegangen. Es folgt eine Justageanleitung und eine Charakterisierung des Aufbaus, die dessen Leistungsfähigkeit demonstriert. Die Probenpräparation und ihre Charakterisierung sind Inhalt des 6. Kapitels. Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeit bildet Kapitel 7. Hier werden die Meßergebnisse im Zusammenhang des Forschungsstandes diskutiert und Schlußfolgerungen gezogen. Resümee und Ausblick schließen sich in Kapitel 8 an, bevor die Arbeit mit einer Kurzzusammenfassung endet.



# Kapitel 2

## Kolloide

### 2.1 Kolloidale Suspensionen

Als Kolloide bezeichnet man spezielle disperse Systeme, in denen die dispergierten Substanzen fein verteilt im Dispersionsmedium vorliegen. Die kolloidalen Partikel besitzen Abmessungen in der Größenordnung zwischen einigen nm bis wenigen  $\mu\text{m}$ , so daß sie zum einen sehr viel größer sind als die Moleküle des Dispersionsmittels und zum anderen klein genug, um eine Brownsche Bewegung auszuführen. Kolloide sind dementsprechend keine speziellen Materialien, sondern heterogene Gemische mit speziellen Eigenschaften.

Kolloide lassen sich je nach Stabilität ihres Zustandes in Assoziationskolloide, Makromolekulare Kolloide und Dispersionskolloide unterteilen. Assoziationskolloide entstehen beim Mischen von amphiphilen Stoffen in geeigneten Dispersionsmitteln. Mizellenbildung in Seifenlösungen stellt ein solches Kolloid dar. Makromolekulare Kolloide werden durch Lösungen von jeweils einzelnen Makromolekülen gebildet (beispielsweise Polymerketten in einem organischen Lösungsmittel). In Dispersionskolloiden bilden die dispergierten Teilchen eine eigenständige disperse Phase, die immer aus einer Zusammenlagerung vieler Einzelmoleküle oder Einzelteilchen besteht. Als monodispers bezeichnet man Systeme, in denen alle dispergierten Teilchen dieselbe Größe besitzen. Kommen hingegen verschiedene Teilchengrößen vor, spricht man von einem polydispersen System. Man kann Dispersionskolloide je nach Aggregatzustand des Dispersionsmittels und der dispergierten Phase einteilen [9].

Dispersionsmittel	disperse Phase	Klassifizierung	Beispiel
gasförmig	flüssig	Aerosol	Nebel
gasförmig	fest	Aerosol	Staub
flüssig	gasförmig	Schaum	Rasierschaum
flüssig	flüssig	Emulsion	Milch
flüssig	fest	Suspension oder Sol	Lacke
fest	gasförmig	fester Schaum	Gasbeton
fest	flüssig	-	Mineral mit Einschlüssen
fest	fest	festes Sol	Opal

*Tabelle 2.1: Einteilung von Dispersionskolloiden*

Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind kolloidale Suspensionen. Kolloidale Suspensionen begegnen uns im alltäglichen Leben als Leim, Farbe, Keramik, in Lebensmitteln, in Pharmaka oder in chemisch technischen Anwendungen. In der Festkörperphysik werden spezielle kolloidale Suspensionen als Modellsysteme für die Grundlagenforschung verwendet [10, 11, 12]. Das in vielen Fällen atomaren Systemen analoge Verhalten (Phasenverhalten, Kristallisationsverhalten, Legierungsbildung....) ist hier von großem Interesse. Als die zwei wichtigsten Modellsysteme sind die elektrostatisch und die sterisch stabilisierten sphärischen Kolloide zu nennen. Diese synthetisch hergestellten und für den Einsatz als Modellsystem speziell konzipierten Kolloide zeichnen sich durch eine enge Größenverteilung aus. Im Falle der elektrostatisch stabilisierten Kolloide verfügt man darüber hinaus über ein variables Wechselwirkungspotential.

## 2.2 Wechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln

Zwischen Kolloidpartikeln existieren immer zwei kurzreichweitige Wechselwirkungen: die Bornsche Abstoßung und die van der Waals Attraktion. Da die van der Waals Anziehung mit der Größe der Teilchen anwächst ( $\Phi_{vdW} \sim 1/r^6$ ), ist sie bei Kolloidpartikeln im Vergleich zur thermischen Energie so groß, daß Kolloidpartikel koagulieren, wenn die Wechselwirkung zwischen ihnen nicht von einer weiteren repulsiven Kraft dominiert wird [13]. Zwei Möglichkeiten Kolloide zu stabilisieren sind die sterische und die elektrostatische Stabilisation.

### 2.2.1 Sterisch stabilisierte Kolloide

Sterisch stabilisierte Kolloide sind in guter Näherung Hartkugel-Systeme und bestehen häufig aus PMMA-Kügelchen, auf deren Oberfläche sich eine Beschichtung mit Polymerketten befindet [14, 15]. Diese Polymerketten sind auf der Oberfläche der Partikel chemisch gebunden und im Suspensionsmedium gut löslich. Kommen sich nun zwei Partikel so nahe, daß sich ihre Polymerketten überlagern, entsteht eine auf osmotischen und entropischen Effekten basierende, starke repulsive Wechselwirkung. Ist die Polymerkettenlänge im Verhältnis zum Partikeldurchmesser sehr kurz und somit die Reichweite der repulsiven Wechselwirkung ebenfalls, jedoch langreichweitiger als die van der Waals Attraktion, ist ein solches System mit dem harter Kugeln vergleichbar. Es resultiert so näherungsweise eine Wechselwirkungsenergie in der Form einer Stufe:

$$E_{HK} = \begin{array}{ll} \infty & ; \quad r < 2a \\ 0 & ; \quad r > 2a \end{array} \quad (2.1)$$

Ein solches Kolloid ist ein einfaches Modellsystem, in welchem nur die Entropie und die Sedimentation berücksichtigt werden muß, um das Phasenverhalten zu beschreiben. Neben dem Partikeldurchmesser  $a$  kann in einem solchen System nur die Konzentration der Teilchen im Suspensionsmedium, die Partikelanzahldichte  $n_p$  variiert werden. Das Phasenverhalten des Systems ist nur von einem einzigen Parameter, dem Volumenanteil der Teilchen im Gesamtsystem, der auch als Volumenbruch  $\Phi$  bezeichnet wird, abhängig. Dieser ist über die Partikelanzahldichte und das Partikelvolumen  $V_p$  gegeben:

$$\Phi = V_p n_p = \frac{4}{3} \pi a^3 n_p \quad (2.2)$$

Das HK-System ist das einfachste System, daß einen fluid-kristallinen Phasenübergang zeigt.

### 2.2.2 Elektrostatisch stabilisierte Kolloide

Elektrostatisch stabilisierte Kolloide werden auch als Yukawa-Systeme bezeichnet. Die gleichnamig geladenen Partikel befinden sich hier in einem polaren Suspensionsmedium. Sie besitzen auf ihrer Oberfläche Säuregruppen, die im Lösungsmittel dissoziieren. Es resultiert eine elektrische Oberflächenladung, so daß die daraus resultierende Coulombwechselwirkung eine Koagulation verhindert. Die dissoziierten Protonen bilden mit den im Lösungsmittel anwesenden Ionen (beispielsweise  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) eine diffuse Raumladungsschicht, die die Oberflächenladung teilweise abschirmt. Die Stärke der Wechselwirkungsenergie kann über die Anzahl der dissoziierten Säuregruppen, dem Salzgehalt im Suspensionsmittel  $c_s$  und der Partikelanzahldichte  $n_p$  modifiziert werden.

#### Potentialverlauf in der Umgebung eines Teilchens

##### Theorie nach Debye und Hückel (DH)

Der Potentialverlauf  $\Phi(r)$  eines kugelsymmetrischen Kolloidpartikels in einem dielektrischen



Medium mit relativer Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  wird durch die Poisson-Gleichung der Elektrostatik beschrieben:

$$\Delta\Phi(r) = -\rho(r)/\epsilon\epsilon_0 \quad (2.3)$$

Hierin bezeichnet  $\rho(r)$  die Raumladungsdichte der Gegenionen und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die Ladungsdichte ist gegeben über:

$$\rho(r) = e \sum_i n_i(r) z_i \quad (2.4)$$

$n_i(r)$  steht für die Dichteverteilung der Gegenionensorte  $i$ ,  $z_i$  für die Ladungszahl der Sorte  $i$  und  $e$  für die Elementarladung. Betrachtet man ein einzelnes Teilchen mit Gegenionenwolke im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist die Verteilung der Gegenionen durch die Boltzmannverteilung gegeben:

$$n_i(r) = n_{i0} e^{-z_i e \Phi(r) / k_B T} \quad (2.5)$$

Hier bezeichnet  $n_{i0}$  die Anzahldichte der Ionensorte  $i$  in großer Entfernung von der Partikeloberfläche ( $\Phi(r) \rightarrow 0$ ),  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Durch Kombination von Gl. 2.3 mit 2.5 erhält man die Poisson-Boltzmann-Gleichung, die den Potentialverlauf um ein sphärisches, geladenes Kolloidteilchen korrekt beschreibt:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_{i0} z_i e^{-z_i e \Phi(r) / k_B T} \quad (2.6)$$

Diese Differentialgleichung ist jedoch analytisch nicht lösbar. Ist die elektrostatische Energie ( $e z_i \Phi(r)$ ) klein gegenüber der thermischen Energie ( $k_B T$ ), liegt also nur eine schwache Wechselwirkung vor, kann man die Exponentialfunktion in einer Taylorreihe entwickeln und höhere Terme vernachlässigen. Die so linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung nennt man Debye-Hückel-Gleichung:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) = \frac{e^2 \Phi(r)}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \sum_i n_{i0} z_i^2 \quad (2.7)$$

Diese lineare Differentialgleichung liefert das DH-Potential, welches formal zu einem Yukawa-Potential mit Größenkorrekturterm identisch ist:

$$\Phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.8)$$

mit der inversen Abschirmlänge  $\kappa$

$$\kappa = \sqrt{\left( \sum_i n_{i0} z_i^2 \right) \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}} \quad (2.9)$$

Diese inverse Abschirmlänge  $\kappa$  wird auch als DH-Parameter bezeichnet. Hierin bedeuten  $Z$  die Oberflächenladung des kolloidalen Makroions und  $a$  der Radius des selben. Dieser Ausdruck für das repulsive Coulombpotential geladener Kolloide wurde das erste Mal von Debye und Hückel abgeleitet [16, 17].

Alternativ geht man im Rahmen der Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO) [13, 18] von der Gouy-Chapman-Lösung [19] für ebene geladene Platten aus. Man

integriert hierbei über die Wechselwirkung zwischen den aus ringförmigen Elementen zusammengesetzt gedachten Kugeloberflächen der Partikel. Zusätzlich berücksichtigt man die attraktive van der Waals Wechselwirkung. Das resultierende DLVO-Potential kann nur numerisch berechnet werden und zeigt bei Dominanz der Repulsion einen dem DH-Potential sehr ähnlichen Verlauf. Das DLVO-Potential wird bei der Berechnung der Stabilität kolloidaler Suspensionen verwendet. In der Literatur stehen die Ausdrücke Yukawa-, Debye-Hückel- und DLVO-Potential oft synonym für einander.

### Poisson-Boltzmann-Cell-Model (PBC)

In geladenen kolloidalen Systemen kann schon bei geringen Partikelanzahldichten Kristallisation beobachtet werden [11, 20, 12]. Dies bedeutet, daß die potentielle Energie wesentlich größer ist als die thermische. Die Debye-Hückel-Gleichung gilt daher für stark wechselwirkende Teilchen nicht mehr. Um dennoch eine analytische Potentialbeschreibung zu erhalten, wurde von Alexander und Mitarbeitern das Poisson-Boltzmann-Cell-Model entwickelt [21]. Hierbei nutzt man die Tatsache, daß in einem kolloidalen Kristall das elektrische Feld am Rand einer Wigner-Seitz-Zelle verschwindet, da diese elektroneutral sein muß. Das Potential variiert im Randbereich der Wigner-Seitz-Zelle nur sehr gering, so daß diese Variation wiederum klein gegenüber der thermischen Energie ist und eine Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung in diesem Bereich rechtfertigt. Im PBC-Modell paßt man daher die Lösung einer Debye-Hückel-Gleichung an die numerische Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung so an, daß der Potentialverlauf am Rand der Wigner-Seitz-Zelle richtig beschrieben wird. Hierzu werden die Parameter  $Z$  und  $\kappa$  variiert und man erhält:

$$\Phi_{PBC}(r) = \frac{Z_{PBC}^* e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa_{PBC}a}}{1 + \kappa_{PBC}a} \frac{e^{-\kappa_{PBC}r}}{r} \quad (2.10)$$

mit

$$\kappa_{PBC} = \sqrt{\frac{e^2 \rho_{WS}}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}} \quad (2.11)$$

wobei hier  $\rho_{WS}$  die Elektrolytdichte am Wigner-Seitz-Zellenrand und  $Z_{PBC}^*$  die renormalisierte oder effektive Ladung bezeichnet. Stevens und Mitarbeiter konnten zeigen, daß die Ergebnisse des PBC-Modells in sehr guter Übereinstimmung mit Monte Carlo Simulationsrechnungen stehen [22]. Nennenswerte Abweichungen zwischen dem numerisch ermittelten und dem Debye-Hückel-Potential mit renormalisierter Ladung treten nur nahe der Partikeloberfläche auf (vgl. Abb. 2.1). Die effektive Ladung ist stets kleiner als die eigentliche Oberflächenladung und stark von der Salzkonzentration der Suspension abhängig (siehe Abb. 2.2). Ein wesentlicher Nachteil des PBC-Modells ist der experimentell schlecht zugängliche Parameter  $\rho_{WS}$ .

### Modified DH Approximation (MDA)

Die modified DH approximation schafft hier Abhilfe, indem die inverse Abschirmlänge und die renormalisierte Ladungszahl über die effektive Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  abgeschätzt wird:

$$\Phi_{MDA}(r) = \frac{Z_\sigma^* e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa_{MDA}a}}{1 + \kappa_{MDA}a} \frac{e^{-\kappa_{MDA}r}}{r} \quad (2.12)$$

mit

$$\kappa_{MDA} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} (2N_A 1000 c_s + Z_\sigma^* n_p)} \quad (2.13)$$

$N_A$  bezeichnet hier die Avogadro Konstante. Alle für den Potentialverlauf des MDA-Modells relevanten Parameter ( $c_s$ ,  $n_p$ ,  $Z_\sigma^*$ ,  $a$ ) sind meßtechnisch erfaßbar. Empirisch zeigt sich, daß

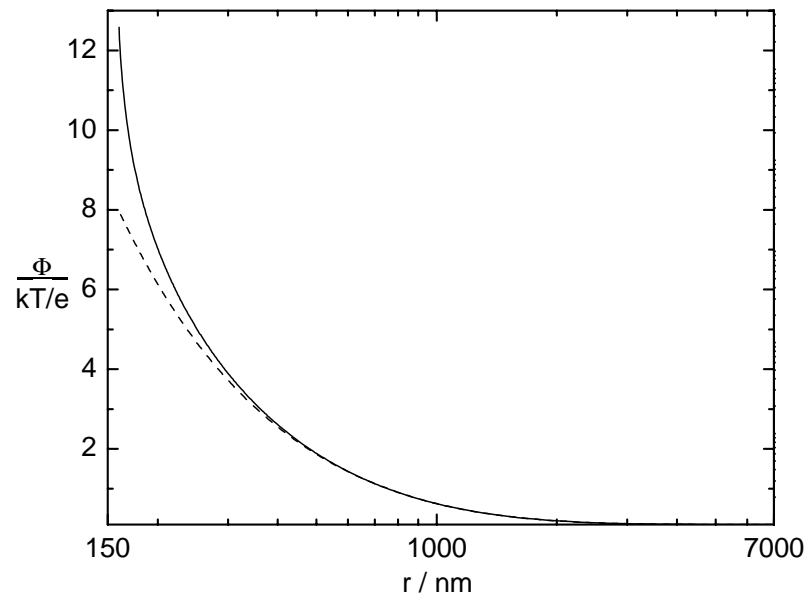


Abbildung 2.1: Debye-Hückel-Potential mit effektiver Ladung (---) im Vergleich zur numerischen Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (—).

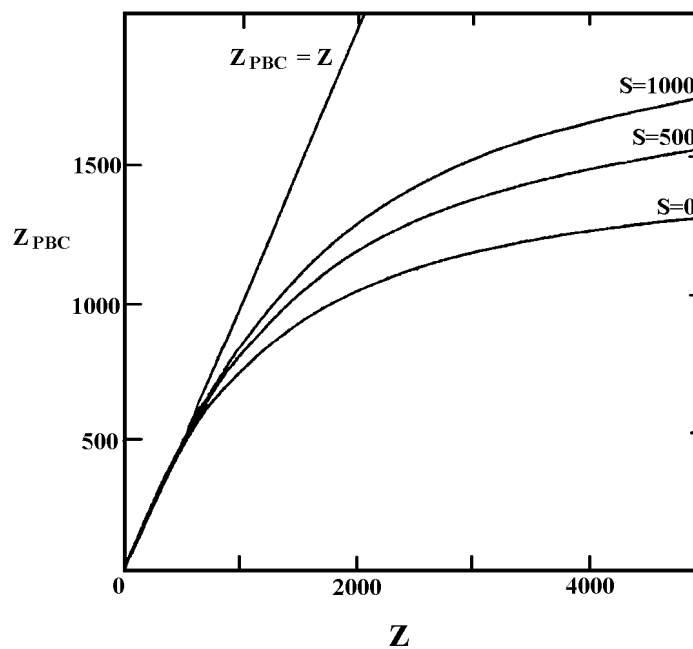


Abbildung 2.2: Renormalisierte Ladung als Funktion der tatsächlichen Anzahl der Oberflächenladungen für verschiedene Salzkonzentrationen.  $S$  ist die Zahl der Fremdionenpaare pro Kolloidpartikel.

diese Abschätzung eine sehr gute Näherung darstellt, da  $Z_{\sigma}^*$  sehr nahe bei  $Z_{PBC}^*$  liegt [23]. Zudem beschreibt dieses Potential die Ergebnisse vieler experimenteller Untersuchungen von Suspensionseigenschaften über einen großen Bereich von  $n_p$  und  $c_s$  recht gut [24, 25, 26]. Im Rahmen dieser Arbeit wird festgestellt, daß die effektive Ladung  $Z_G^*$ , die aus dem Schermodul ermittelt werden kann, zur theoretischen Beschreibung von Phasenübergängen besser geeignet ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden zur Berechnung des Potentials und der inversen Abschirmlänge die Gleichungen 2.12 und 2.13 verwendet und zur Übersichtlichkeit ab hier  $\kappa$  für  $\kappa_{MDA}$  und  $Z^*$  für die renormalisierte Ladung verwendet. In speziellen Situationen werden Ladungszahlen mit Indizes versehen; so bedeuten  $Z_{PBC\_num}^*$  numerisch nach dem PBC-Modell berechnet,  $Z_G^*$  aus Schermodulmessung und  $Z_{\sigma}^*$  aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt.

Nachdem nun die Grundlagen kolloidaler Systeme erläutert wurden, wird im nächsten Kapitel auf die speziellen physikalischen Eigenschaften kolloidaler Modellsysteme eingegangen.

## Kapitel 3

# Physik kolloidaler Suspensionen

### 3.1 Phasenverhalten und Struktur

Physikalische Systeme können in verschiedenen Phasen vorliegen. Die Art der Phase ist von den vorliegenden Systemparametern bzw. Zustandsvariablen (Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Partikelanzahl  $N$ , Volumen  $V$ , magnetische Feldstärke  $\vec{H}$ , elektrische Feldstärke  $\vec{E}$ ...) abhängig. Ein Phasenübergang beschreibt die Umwandlung eines Ordnungszustandes eines Systems in einen anderen. Die Umstrukturierung bei Phasenübergängen kann durch einen sogenannten Ordnungsparameter  $\Psi$  beschrieben werden. Um eine einheitliche, allgemeine Klassifikation der Phasenübergänge zu erhalten, geht man von der freien Gibbschen Enthalpie  $G$  als Funktion der Zustandsvariablen des Systems aus [27]. Der Ordnungsparameter ergibt sich aus der Ableitung der nach  $\Psi$  komplementären Größe  $h$ :

$$\Psi = - \left( \frac{\partial G}{\partial h} \right)_{N,V,p,T...} \quad (3.1)$$

Ist nun beispielsweise die Entropie oder das Volumen der interessierende Ordnungsparameter gilt:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,p,...}, \quad V = - \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{V,T...} \quad (3.2)$$

Bei Phasenübergängen erster Ordnung ist ein Ordnungsparameter am Phasenübergang unstetig, bei Phasenübergängen zweiter Ordnung ist die erste Ableitung der freien Enthalpie stetig, mindestens eine der möglichen zweiten Ableitungen aber unstetig.

#### 3.1.1 Phasenübergänge in kolloidalen Modellsystemen

In kolloidalen Suspensionen findet man Phasenübergänge zwischen fluider und kristalliner, zwischen kristallinen und zwischen fluider und glasartiger Phase. Ein Phasenübergang zwischen einer gasartigen und einer flüssigen Phase kann nicht beobachtet werden, da in den in dieser Arbeit betrachteten kolloidalen Systemen im Gegensatz zum Lennard-Jones-Potential atomarer Systeme keine attraktive Paarwechselwirkung vorhanden ist [4, 28]. In atomaren Systemen werden Phasendiagramme in Abhängigkeit der Parameter Druck und Temperatur dargestellt. In kolloidalen Systemen hingegen variiert man in HK-Systemen den Volumenbruch  $\phi$  und in geladenen Systemen die Partikelanzahldichte  $n_p$  und die Salzkonzentration  $c_s$ .

Das Phasenverhalten von kolloidalen HK-Systemen ist experimentell ausgiebig untersucht und theoretisch verstanden [29, 30, 31, 32, 33]. Das HK-Phasendiagramm ist ein eindimensionales Phasendiagramm und nur vom Parameter  $\phi$  abhängig (Abbildung 3.1). Die Phasenübergänge in diesem einfachen System sind rein von entropischer Natur: Die stabile Phase wird von dem Unterschied der Konfigurationsentropie zu der Freivolumenentropie bestimmt. Unterhalb des Gefrierpunktes  $\phi_M = 49,4\%$  ist die Suspension fluid, oberhalb des Schmelzpunktes  $\phi_F = 54,5\%$  kristallin (fcc-Struktur). Bei  $\phi_{cp} = 74\%$  ist die dichtmögliche Kugelpackung erreicht. Erhöht man den Volumenbruch schnell auf einen Wert höher  $\phi_G \approx 58\%$ , erstarrt die metastabile Schmelze zu einem Glas. Oberhalb von  $\phi_{rcp} \approx 64\%$  kann eine rcp-Struktur gefunden werden.

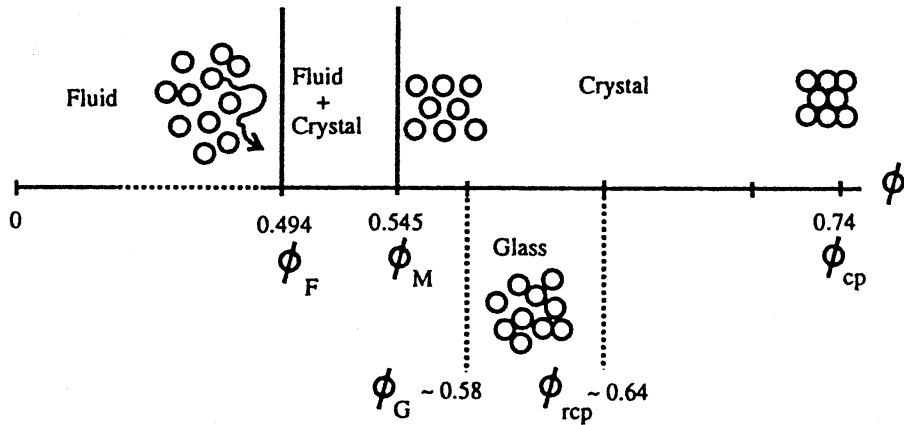


Abbildung 3.1: Phasendiagramm für ein System harter Kugeln [31]. Unterhalb des Gefrierpunktes  $\phi_F$  ist das System fluid und oberhalb des Schmelzpunktes  $\phi_M$  kristallin. Dazwischen liegt Koexistenz vor. Bei  $\phi_{cp}$  ist die dicht mögliche Kugelpackung (maximal komprimierter fcc-Kristall) erreicht. Die Nichtgleichgewichtsphasen sind im unteren Teil dargestellt. Es kann ein Glasübergang oberhalb von  $\phi_G$  und eine rcp-Struktur oberhalb von  $\phi_{rcp}$  gefunden werden.

In geladenen Systemen wird dagegen schon bei viel geringeren Volumenbrüchen  $\phi \approx 0,1\%$  Kristallisation beobachtet. Ursache für einen Phasenübergang fluid-fest in geladenen kolloidalen Systemen ist die Differenz der freien Enthalpie zwischen den beiden betrachteten Phasen: Die geringste freie Enthalpie korrespondiert mit der stabilsten Phase und bestimmt den Ordnungszustand des Systems:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.3)$$

Die freie Enthalpie  $G$  setzt sich zusammen aus der inneren Enthalpie  $H$  und dem Entropie-term  $TS$ . Wird die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $V(r)$  größer als die thermische Energie  $k_B T$ , hat die Coulombwechselwirkung Einfluß auf die Anordnung der Partikel in der Suspension. Die Partikelpositionen sind nicht mehr unkorreliert. Erhöht man die elektrostatische Wechselwirkung bis die freie Enthalpie der kristallinen Phase größer ist als die der fluiden, tritt Kristallisation ein. Die Coulombwechselwirkung ist so groß, daß sich die Partikel nicht mehr bewegen können: Den Partikeln steht nur ein begrenztes Probenvolumen zur Verfügung, so daß sie sich auf Gitterplätzen anordnen müssen, um den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen.

Erhöht man die Wechselwirkung weiter, wird eine Umwandlung der Kristallstruktur von bcc nach fcc beobachtet. Da der Unterschied der inneren Enthalpie zwischen einer bcc- und einer fcc-Struktur sehr gering ist ( $H_{bcc}/H_{fcc} - 1 \approx 10^{-5}$  [34]), ist der bcc-fcc Phasenübergang in erster Linie entropisch getrieben. Eine ebenfalls wesentlich entropisch getriebene Phasenseparation für geladene Kugeln wurde von v. Roi und Hansen vorhergesagt [35]. Bei weiterer Erhöhung der Wechselwirkung kann ein Übergang in eine Glasphase gefunden werden. Auf diesen wird in Kapitel 3.1.4 genauer eingegangen.

Die Ordnung in einem solchen System kann im Ortsraum mit der Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  beschrieben werden. Allgemein gibt die  $N$ -Teilchen Verteilungsfunktion  $f^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$  die Wahrscheinlichkeit an  $N$  Teilchen an den Positionen  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  in den Volumenelementen  $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N$  zu finden. Für ein kanonisches Teilchenensemble erhält

man [36, 37, 38]:

$$f^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{1}{Z} \frac{\lambda^{-3N}}{N!} e^{\frac{-E_{Pot}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{k_B T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (3.4)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \int \dots \int e^{\frac{-E_{Pot}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{k_B T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (3.5)$$

und

$$\lambda = \sqrt{h^2 / 2\pi m k_B T} \quad (3.6)$$

Hierbei bezeichnet  $E_{Pot}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  die potentielle Energie des Systems und  $m$  die Masse eines Partikels. Eine Einteilchenverteilungsfunktion  $f^{(1)}(\vec{r}_1)$  kann man durch Integration von  $f^{(N)}$  über die Koordinaten  $\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$  gewinnen und man erhält für das kanonische Ensemble folgenden Zusammenhang:

$$f^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{V} = n_p \quad (3.7)$$

Analog erhält man die Zweiteilchenverteilungsfunktion:

$$f^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{Z} \frac{\lambda^{-3N}}{(N-2)!} \int \dots \int e^{\frac{-E_{Pot}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{k_B T}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (3.8)$$

Durch Normierung der Zweiteilchenverteilungsfunktion erhält man die Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ :

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{f^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{f^{(1)}(\vec{r}_1) f^{(1)}(\vec{r}_2)} = \frac{\langle n_p(\vec{r}_1) n_p(\vec{r}_2) \rangle}{n_p^2} \quad (3.9)$$

$$g(\vec{r}_1 = 0, \vec{r}_2 = \vec{r}) = g(\vec{r}) \quad (3.10)$$

$n_p(\vec{r})$  bezeichnet hier die lokale Partikelanzahldichte. Die Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  gibt die Wahrscheinlichkeit an am Ort  $\vec{r}$  ein Einzelteilchen zu finden, wenn sich das Referenzteilchen am Ort  $\vec{r} = 0$  befindet und stellt somit die normierte Korrelationsfunktion der lokalen Partikeldichte dar [37]. Für ein isotropes System ist die Paarkorrelationsfunktion nur noch vom Betrag des Abstandes zwischen den Teilchen abhängig und man kann schreiben:

$$g(r) = \frac{\langle n_p(0) n_p(r) \rangle}{n_p^2} \quad (3.11)$$

Abbildung 3.2 zeigt Paarkorrelationsfunktionen  $g(r)$  für verschiedene fluide Zustände. Die Funktion ist so normiert, daß für völlig unkorrelierte Systeme  $g(r) \equiv 1$  gilt. Aufgrund dieser Normierung gilt hier  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ , während  $g(r < 2a) = 0$ , da der Abstand zwischen zwei Teilchen nicht kleiner sein kann als ihr Durchmesser. Dazwischen erscheinen einige mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima, die als "Schalen" von benachbarten Teilchen gedeutet werden, die ein Teilchen in den entsprechenden Abständen umgeben. Mit wachsendem Abstand sind diese Schalen weniger stark ausgeprägt.

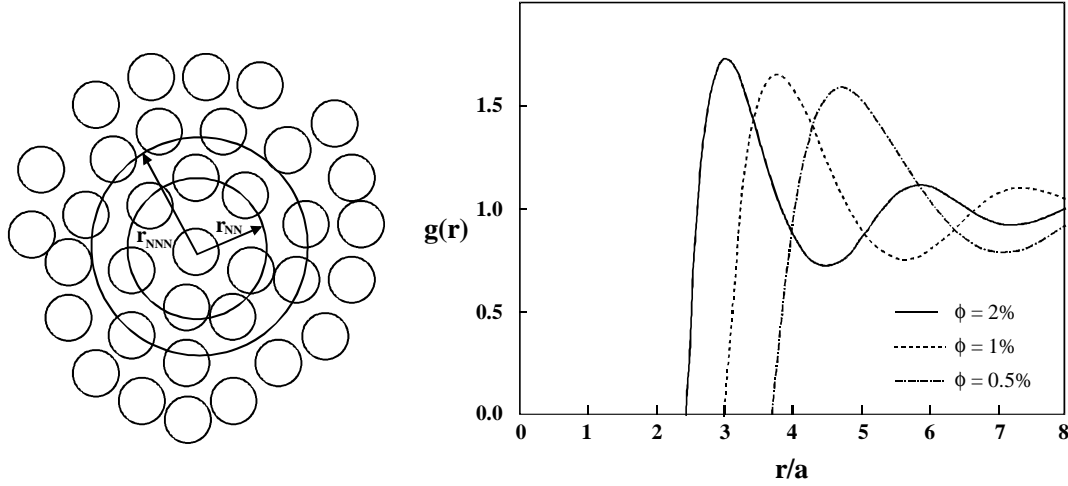


Abbildung 3.2: Die Nahordnung der Partikel in einem fluiden System ist links dargestellt.  $r_{NN}$  und  $r_{NNN}$  deuten die Radien an, in denen sich die nächsten bzw. die übernächsten Nachbarpartikel aufhalten. Paarkorrelationsfunktionen eines fluiden Systems aus elektrostatisch stabilisierten Partikeln sind rechts zu sehen.  $r$  ist hier auf den Partikelradius  $a$  normiert.  $\Phi$  gibt den Volumenbruch an [39].

Neben der Paarkorrelationsfunktion wird häufig die Teilchenanzahldichtefunktion  $G(\vec{r})$  verwendet, um die Anordnung der Teilchen im Ortsraum zu beschreiben. Diese ist wie folgt definiert [37]:

$$G(\vec{r}) \equiv \frac{1}{N} \int \langle n_p(\vec{r} + \vec{r}') n_p(\vec{r}') \rangle d\vec{r}' \quad (3.12)$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_j \sum_k \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_k) d\vec{r}' \right\rangle \quad (3.13)$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle \quad (3.14)$$

Die Teilchenanzahldichtefunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an zwei Teilchen zu finden, deren Abstandsvektor  $\vec{r}_j - \vec{r}_k$  gleich dem Vektor  $\vec{r}$  ist. Durch Separieren der Indizes erhält man den Zusammenhang mit der Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$ :

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \delta(\vec{r}) \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{k \neq j} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle \quad (3.15)$$

$$= \delta(\vec{r}) + n_p g(\vec{r}) \quad (3.16)$$

In Verbindung mit der Streutheorie wird im reziproken Raum als äquivalente Beschreibung der statische Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  verwendet, der das quadratische Mittel einer Raumfrequenzkomponente  $\tilde{n}_p(\vec{q})$  der örtlichen Partikelanzahldichte  $n_p(\vec{r})$  angibt [37].

$$S(\vec{q}) \equiv \frac{1}{N} \langle \tilde{n}_p^*(\vec{q}) \tilde{n}_p(\vec{q}) \rangle \quad (3.17)$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \quad (3.18)$$



Strukturfaktor und Teilchenanzahldichtefunktion können mit der Fouriertransformation ineinander überführt werden.

$$S(\vec{q}) = \int_V G(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.19)$$

Die Kombination von Gleichung 3.15 mit Gleichung 3.19 liefert die äquivalente Beziehung zwischen dem Strukturfaktor und der Paarkorrelationsfunktion.

$$S(\vec{q}) = 1 + n_p \int_V g(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.20)$$

$$= 1 + N\delta(\vec{q}) + n_p \int_V (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.21)$$

Da experimentelle Strukturfaktoren für  $\vec{q} \neq 0$  bestimmt werden, wird der Anteil der Vorwärtsstreuung separiert und in der Regel weggelassen.

$$S(\vec{q})_{\vec{q} \neq 0} = 1 + n_p \int_V (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.22)$$

Für isotrope Systeme hängt der Strukturfaktor nur noch vom Betrag des Impulsübertrags ab. Hier gilt:

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi n_p}{q} \int_0^\infty (g(r) - 1) r \sin(qr) dr \quad (3.23)$$

In Abbildung 3.3 sind schematisch die Kurvenverläufe der Paarkorrelationsfunktion und des Strukturfaktors für verschiedene Phasen dargestellt. In einem Gas niedriger Dichte ist keinerlei Ordnung vorhanden: Die Paarkorrelationsfunktion besitzt den Wert 1 für Partikelabstände größer dem Partikeldurchmesser und 0 kleiner dem Partikeldurchmesser, da die Partikelpositionen absolut unkorreliert sind und sich zwei Partikel nicht durchdringen können. Es resultiert so ein stufenförmiger Verlauf von  $g(r)$ . Für ein flüssiges (fluides) System erhält man wie auch für einen glasartigen Zustand eine Modulation von  $g(r)$  um den Wert 1, die für große  $r$  abklingt, so daß  $g(r)$  gegen 1 geht. Ein solches System besitzt eine Nah- aber keine Fernordnung. Die Teilchen sind auf große Abstände regellos verteilt, bei kurzen Abständen ist jedes Teilchen von einer gewissen Anzahl Nächster-Nachbarn und Übernächster-Nachbarn umgeben. Im amorphen Zustand sind die Korrelationen stärker ausgeprägt, da die Teilchen nur eine sehr eingeschränkte Beweglichkeit besitzen. Flüssiger und glasartiger Zustand können nach dem Hansen-Verlet-Kriterium [37] an Hand der Höhe des ersten Strukturfaktormaximums unterschieden werden. Mit steigender Wechselwirkung steigt die örtliche Korrelation zwischen den Teilchen und so die Höhe des ersten Strukturfaktormaximums. Die fluide metastabile Phase erstarrt zu einem Festkörper, wenn das Maximum einen bestimmten Wert erreicht:

$$S_{\max}(q) > 2,85 \quad (3.24)$$

Im Kristall sind die Teilchen auf Gitterplätzen eines periodischen dreidimensionalen Gitters angeordnet. Es resultieren so scharfe Reflexe in  $g(r)$  und  $S(q)$ . Ein idealer Kristall erzeugt nur  $\delta$ -Peaks. Neben dem Hansen-Verlet-Kriterium existiert noch das Lindemann-Kriterium (siehe Kapitel 3.1.2) und das Löwen-Palberg-Simon-Kriterium [23], um den Phasenübergang Fluid-Kristall zu charakterisieren. Das Löwen-Palberg-Simon-Kriterium besagt, daß ein System dann

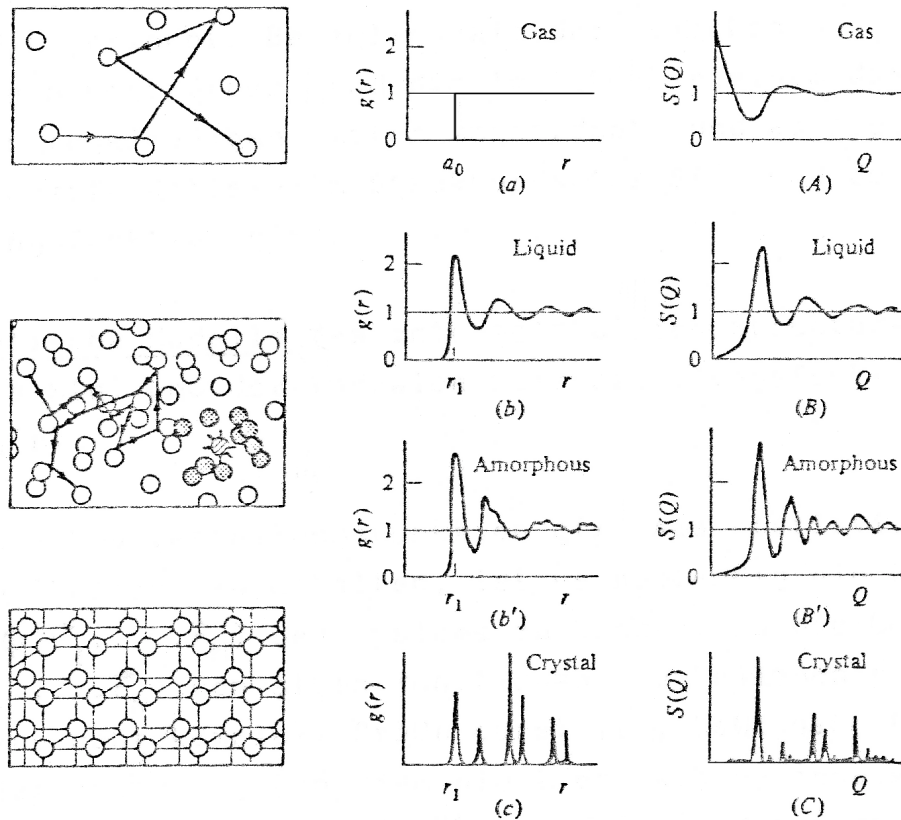


Abbildung 3.3: Qualitative Kurvenverläufe der Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  und des Struktur factors  $S(q)$  für Gase, Flüssigkeiten, amorphe und kristalline Festkörper [40].

in den kristallinen Zustand übergeht, wenn das Verhältnis zwischen Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient und Langzeitselbstdiffusionskoeffizient einen bestimmten Wert unterschreitet:

$$\frac{D_S^S}{D_S^L} \leq 10 \quad (3.25)$$

Neue theoretische Betrachtungen zeigen, daß das Hansen-Verlet-Kriterium und das Löwen-Palberg-Simon-Kriterium äquivalente Einfrierkriterien sind [41].

### 3.1.2 Phasendiagramme ladungsstabilisierter kolloidaler Suspensionen

Abbildung 3.4 zeigt zwei Phasendiagramme für ladungsstabilisierte kolloidale Systeme. Das Phasenverhalten ist hier in Abhängigkeit der experimentellen Parameter Volumenbruch  $\phi$  bzw. Partikelanzahldichte  $n_p$  und Salzkonzentration  $c_s$  aufgetragen. Die linke Seite zeigt ein Phasendiagramm für PS-Teilchen mit  $2a = 92$  nm in einem Wasser-Methanol-Gemisch [42]. Die Struktur des Systems wurde mit Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt. Im vollentsalzten Zustand ( $c_s \rightarrow 0$ ) ist die elektrostatische Wechselwirkung für einen festen Volumenbruch am stärksten, da alle Salzionen, die die Wechselwirkung abschirmen können, entfernt sind. Ausgehend vom vollentsalzten Zustand bei sehr niedrigen Volumenbrüchen gelangt man durch Erhöhung der Partikelanzahldichte von einem fluiden Zustand in einen kristallinen Zustand mit bcc-Struktur, es folgt eine fcc-Struktur und schließlich der Glaszustand. Durch Erhöhung der Salzkonzentration kann das System aus allen festen Zuständen für  $\phi < \phi_M^{HK} = 49,4$  % wieder in den fluiden Zustand überführt werden. Zwischen den einzelnen Phasen findet man Koexistenzbereiche. Die rechte Seite zeigt ein Phasendiagramm für PS-Kügelchen mit  $2a = 120$

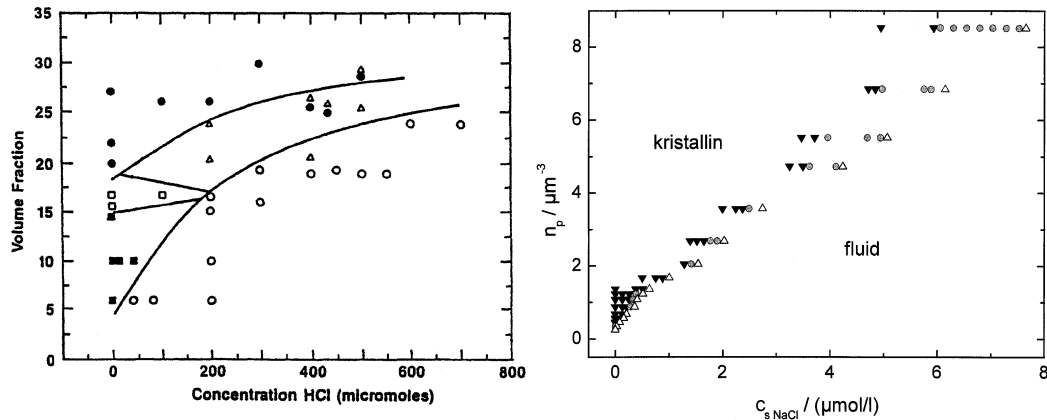


Abbildung 3.4: Phasendiagramme ladungsstabilisierter Modellkolloide. (links) Phasendiagramm von PS-Partikeln mit einem Durchmesser von 91 nm in einer 9:1 Methanol-Wasser-Mischung. Der Volumenbruch (Angaben in %) ist über der HCl-Konzentration in der Suspension aufgetragen. Die verschiedenen Phasen sind wie folgt gekennzeichnet: fluid ( $\circ$ ), bcc ( $\nexists$ ), Koexistenzbereich von bcc und fcc ( $\boxtimes$ ), fcc ( $\Delta$ ), glasartiger Zustand ( $\bullet$ ) [42]. Die Linien verdeutlichen die Phasengrenzen. (rechts) Phasendiagramm von 120 nm PS-Teilchen. Es sind folgende Zustände eingetragen: kristallin ( $\nabla$ ), Koexistenzbereich ( $\circ$ ), fluid ( $\circ$ ) [43].

nm, welches von Hessinger [43] mittels Lichtstreuung bestimmt wurde. Hierbei wurde sich auf die Bestimmung der fluid-bcc-Phasengrenze konzentriert. Man erkennt deutlich einen Koexistenzbereich, der mit zunehmender Salzkonzentration breiter wird. Das Phasenverhalten der Suspensionen in den beiden gezeigten Phasendiagrammen steht stellvertretend für die experimentellen Befunde weiterer Autoren [44, 45, 46, 7]. Die Auftragung im  $n_p$ - $c_s$ -Diagramm ist für das Experiment geeignet, jedoch nicht universell, da verschiedene Parameter (Partikelladung, Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmediums...) nicht berücksichtigt werden. Desweiteren ist diese Auftragung für einen Vergleich mit atomaren Systemen ungeeignet. Robbins, Kremer und Grest [25] konnten zeigen, daß zur vollständigen Beschreibung des Phasenverhaltens nur zwei Parameter benötigt werden: ein dimensionsloser Kopplungsparameter  $\lambda$  und eine dimensionslose Temperatur  $\tilde{T}$ . Diese sind wie folgt definiert:

$$\lambda = \kappa \left( \frac{1}{n_p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.26)$$

$$\tilde{T} = \frac{3k_B T}{2\lambda^2 V_t} \quad (3.27)$$

Hierin bezeichnet  $\kappa$  den Abschirmparameter des Potentials und  $V_t$  die totale Energie pro Teilchen, die sich wie folgt darstellen läßt:

$$V_t = \frac{1}{2N} V_0 \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \frac{e^{-\lambda r_{ij}/\bar{d}}}{r_{ij}/\bar{d}} \quad (3.28)$$

Zur Bildung von  $V_t$  muß über alle Partikelpositionen im System summiert werden. Dies ist in experimentellen Systemen nicht immer durchführbar. Daher wird auch häufig eine  $k_B T/V(\bar{d})$ - $\lambda$ -Auftragung verwendet.  $V(\bar{d})$  gibt die elektrostatische Paarwechselwirkungsenergie beim mittleren Teilchenabstand an (in Abbildung 3.5 mit  $U_a$  bezeichnet). In Abbildung 3.5 sind von Robbins, Kremer und Grest mittels Molekulardynamik gewonnene Phasendiagramme zu

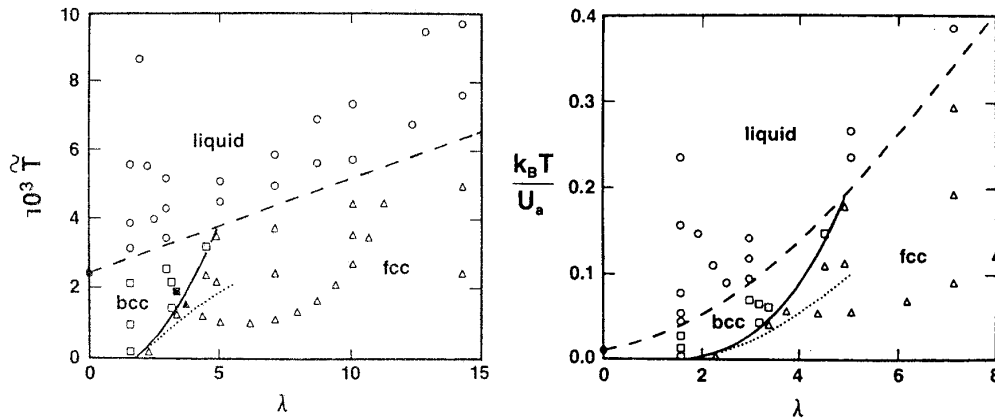


Abbildung 3.5: Theoretische Phasendiagramme für elektrostatisch stabilisierte Kolloide. Es sind folgende Zustände aufgetragen: fluid ( $\circ$ ), bcc ( $\square$ ) und fcc ( $\Delta$ ). Die gestrichelte Linie stellt die Phasengrenze fluid-kristallin und die durchgezogene Linie die Phasengrenze bcc-fcc dar [25].

sehen. Die offenen Kreise symbolisieren die fluide Phase, die gestrichelte Linie die Phasengrenze fluid-kristallin. Der bcc-Bereich ist durch Quadrate und der fcc-Bereich mittels Dreiecke gekennzeichnet. Die Phasengrenze fluid-kristallin bestimmen die Autoren mit Hilfe des Lindemann-Kriteriums. Je näher man ein kristallines System an die Phasengrenze bringt, desto größer werden die Auslenkungen (Schwingung) der Kristallbausteine an ihrem Gitterplatz, bis der Kristall schließlich schmilzt. Dies ist bei einem universellen Verhältnis zwischen der mittleren Auslenkung des Bausteins  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  und dem mittleren Teilchenabstand  $\bar{d}$  der Fall [37].

$$\frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{\bar{d}} = 0,17 \pm 0,01 \quad (3.29)$$

Weitere Berechnung und Simulation von Phasendiagrammen ladungsstabilisierter Kolloide finden sich bei vielerlei Autoren [47, 34, 48, 49, 50]. Der Vergleich von Theorie und Experiment liefert eine recht gute qualitative Übereinstimmung der Phasengrenzen [45, 8, 23, 51, 52, 43], wenn  $Z^*$  als freier Parameter zugelassen wird. Voegtli und Zukowski weisen explizit darauf hin, daß die Vorhersage von Phasendiagrammen unter Verwendung einer experimentell bestimmten effektiven Ladung nur sehr selten funktioniert [50].

### 3.1.3 Kristallisationskinetik

Bei Abkühlung der fluiden Phase unter die Schmelztemperatur ist die kristalline Phase die Gleichgewichtsphase und es kommt zur Kristallisation. Dieser Phasenübergang fluid-kristallin vollzieht sich jedoch nicht instantan. Es bilden sich zuerst Kristallisationskeime, die zu Kristallen heranwachsen. Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts treten schließlich Reifungsprozesse auf.

#### Keimbildung

Innerhalb der fluiden Phase bilden sich aufgrund von thermischen Fluktuationen Bereiche aus, die kristalline Ordnung besitzen. Im übersättigten (metastabilen) Fluid können dies Kristallisationskeime zu Kristallen heranwachsen, wenn der Keim eine bestimmte Größe überschreitet. Nach der klassischen Nukleationstheorie von Becker und Döring besitzt ein Keim eine Oberflächenenergie, die in der Oberflächenspannung  $\gamma$  an der Grenzfläche Kristall-Fluid begründet ist. Hierbei wird von der Annahme isolierter Keime und der Existenz von Kapillarkräften aus-

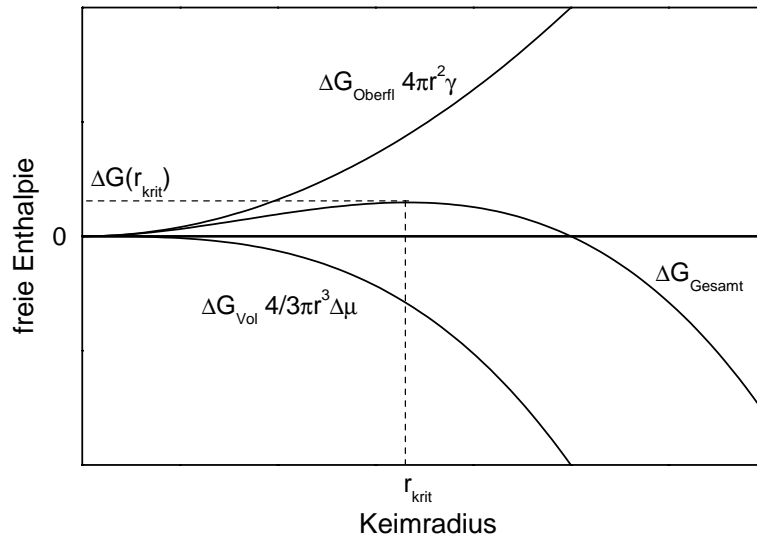


Abbildung 3.6: Freie Enthalpieänderung als Funktion des Keimradius. Um zu einem Kristall zu wachsen, muß der Kristallisationskeim eine Größe  $r_{krit}$  überschreiten, damit die Energiebarriere der Höhe  $\Delta G(r_{krit})$  überwunden werden kann.

gegangen. Die Oberflächenenergie wächst mit zunehmender Größe des Keims. Die zweite zu betrachtende Größe ist der Energiegewinn durch die Potentialänderung im Volumen. Die für die homogene Nukleation entscheidende freie Enthalpieänderung setzt sich aus einem Oberflächen- und einem Volumenterm zusammen [53, 54, 55]:

$$\Delta G_{Hom} = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 n_p \Delta \mu \quad (3.30)$$

$\Delta \mu = \mu_{fest} - \mu_{fluid}$  bezeichnet die Änderung des chemischen Potentials pro Teilchen. Diese ist im kristallinen Bereich negativ. Das entgegengesetzte Vorzeichen der beiden Beiträge in  $\Delta G$  führt zur Bildung eines Potentialmaximums bei einem kritischen Radius, der von einem entstehenden Keim überwunden werden muß (Abbildung 3.6). Man erhält den kritischen Radius  $r_{krit}$  aus der ersten Ableitung von  $\Delta G$  und findet durch Einsetzen in Gleichung 3.30:

$$r_{krit} = -\frac{2\gamma}{n_p \Delta \mu} \quad (3.31)$$

und

$$\Delta G(r_{krit}) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(n_p \Delta \mu)^2} \quad (3.32)$$

Sind die Keime größer als  $r_{krit}$ , so dominiert die geringere Volumenenthalpie der kristallinen Phase, der Keim ist stabil und kann durch Anlagerung neuer Partikel wachsen. Die Anzahl der Keime, die pro Volumen und Zeiteinheit in der metastabilen Schmelze gebildet werden und wachsen können, bezeichnet man als Keimratendichte  $J$ . Diese ist vom Betrag der Unterkühlung abhängig [56]:

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (3.33)$$

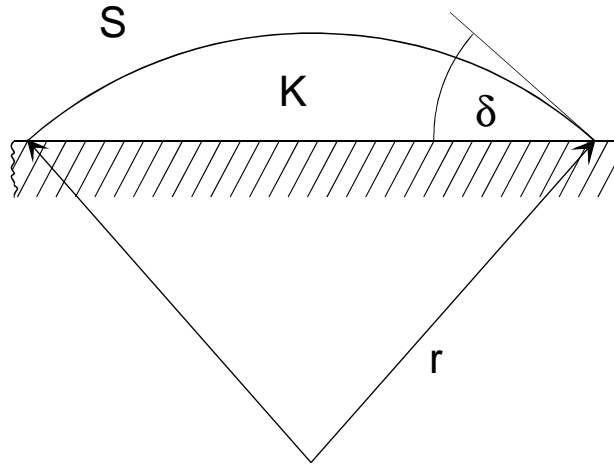


Abbildung 3.7: Heterogene Keimbildung an einer Gefäßwand.  $S$  bezeichnet die übersättigte Schmelze,  $K$  den Keim,  $\delta$  den Benetzungswinkel und  $r$  den Radius der Kugelkappe.

Neben der homogenen Nukleation kann auch Nukleation an Verunreinigungen in der Schmelze oder an Gefäßwänden induziert werden. Die heterogene Nukleation erfolgt, wenn die Grenzflächenenergie zwischen der kristallinen Phase und der Gefäßwand kleiner ist als die zwischen der fluiden Phase und der Wand. Geht man davon aus, daß sich eine kristalline Kugelkappe als Keim an der Gefäßwand bildet (Abbildung 3.7), kann folgender Zusammenhang für die heterogene Nukleation in Abhängigkeit des Benetzungswinkels  $\delta$  abgeleitet werden [57].

$$\Delta G_{Het} = \Delta G_{Hom} \left( \frac{2 - 3 \cos \delta + \cos^3 \delta}{4} \right) \quad (3.34)$$

Die Enthalpiebarriere, die bei der Keimung überschritten werden muß, wird bei kleinen Kontaktwinkeln bei der heterogenen Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation deutlich verringert. Nahe der Phasengrenze überwiegt die heterogene Kristallisation, während bei stark übersättigter Schmelze das entstehende Kristallvolumen fast ausschließlich aus homogen nukleierten Kristallen besteht. Durch Verwendung von geeigneten Probengefäßen und Präparationstechniken (Verhältnis Oberfläche/Volumen des Gefäßes, Gefäßmaterial, Vororientierung der Schmelze) kann man starken Einfluß auf die Nukleationsmechanismen nehmen.

### Kristallwachstum

Zu Beginn des Kristallisationsprozesses kann das Wachstumsverhalten der Keime als voneinander unabhängig betrachtet werden. Ist das Kristallwachstum nicht von Diffusionsprozessen in der Schmelze behindert, findet man eine zeitlich konstante Wachstumsgeschwindigkeit. Die Partikel im Fluid können sich unabhängig voneinander bewegen. Ein Teilchen kann sich dann am Kristallisationskeim anlagern, wenn es genügend Energie besitzt, um die Potentialbarriere Fluid-Keim zu überwinden. Genauso können Teilchen, die genügend Energie in Form von Schmelzwärme besitzen, den Keim verlassen. Man erhält so Ausdrücke für Kristallisations- und Schmelzrate:

$$R_K = R_{K,0} e^{-\frac{E_{B0}}{k_B T}}, \quad R_S = R_{S,0} e^{-\frac{E_{B0} + L}{k_B T}} \quad (3.35)$$

Aus der Bilanzgleichung der beiden Größen erhält man die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls:

$$v = R_K - R_S \quad (3.36)$$

Überführt man die Exponenten in Gleichung 3.35 in die thermodynamischen Größen des Systems, erhält man das Wilson-Frenkel Gesetz für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit [58, 59, 60]:

$$v = v_\infty \left( 1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{k_B T}} \right) \quad (3.37)$$

$v_\infty$  gibt die Grenzgeschwindigkeit an. Die lineare Zunahme der Kristallitgröße mit der Zeit kann experimentell in elektrostatisch stabilisierten Kolloiden bestätigt werden [59, 61, 62].

In HK-Systemen ist das Kristallwachstum hingegen durch Diffusionsprozesse beeinflusst, es liegt also keine konstante Dichte am Übergang Kristallkeim-Schmelze vor. Der entstehende Kristall besitzt im Koexistenzbereich eine höhere Dichte als das Fluid. Daher bildet sich um den Kristall eine Verarmungszone aus, da die Partikelanzahldichte konstant bleibt. Oberhalb des Koexistenzgebietes bildet sich eine Verarmungszone, da das metastabile Fluid einen höheren osmotischen Druck als der Kristall besitzt und diesen komprimiert. Wegen dieses Dichtegradienten wird das Wachstum aufgrund der notwendigen Diffusion der Partikel durch die Verarmungszone verlangsamt. Man findet eine Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit  $v \sim \sqrt{t}$  [63, 64].

### Reifung

Wird das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, kommt das Kristallwachstum zum Erliegen und es treten Reifungsprozesse auf. Kleinere Kristalle lösen sich wieder auf und die freiwerdenden Teilchen lagern sich an großen Kristalliten an. Ursache für dieses Verhalten ist unter anderem die Oberflächenspannung. Zu Reifungsprozessen existieren zwei bekannte Theorien:

- Beim Lifshitz-Slyozov Reifungsverhalten [65] ist der Ordnungsparameter im System erhalten. Es existiert die Koexistenz von fluider und kristalliner Phase. Der Radius eines stabilen Kristallits folgt hier dem Zeitverhalten:  $r \sim \sqrt[3]{t}$ . Das Wachsen großer Kristallite auf Kosten kleinerer unter Vermittlung der fluiden Phase bezeichnet man auch als Ostwald-Reifung.
- Ist der Ordnungsparameter hingegen nicht erhalten und nur die kristalline Phase ist existent, gilt das Lifshitz-Allen-Chan Reifungsverhalten [66]. Hier wird folgendes Zeitverhalten für die mittlere Kristallitgröße vorhergesagt:  $r \sim \sqrt{t}$ .

Nicht immer kann die Kristallisationskinetik in Nukleation, Wachstum und Reifung unterteilt werden. Eine interessante, komplexe Mischkinetik findet man beispielsweise in kolloidalen Mikronetzwerksystemen [67].

#### 3.1.4 Glasübergang

Beim Abkühlen von Flüssigkeiten in atomaren Systemen kann das System entweder kristallisieren oder unter kontinuierlicher Zunahme der Viskosität im amorphen Zustand erstarren. Während die Kristallisation ein Phasenübergang erster Ordnung ist ( $(\partial G/\partial p)_T$  unstetig), kann der Glasübergang nicht eindeutig mit einem Phasenübergang n-ter Ordnung identifiziert werden. Dies liegt unter anderem daran, daß die Glastemperatur  $T_G$  in atomaren Systemen nicht

fest definiert ist, sondern von der Geschwindigkeit des Abkühlens der metastabilen Schmelze abhängt [68].  $T_G$  kann nicht mit einer klassischen Phasenübergangstemperatur identifiziert werden.

Um in den Glaszustand zu gelangen, muß man die Kristallisation der Flüssigkeit unterdrücken. Dies kann in der Regel auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden [69]:

- Die Flüssigkeit wird schneller abgekühlt, als das System zu kristallisieren vermag.
- Die übersättigte Schmelze kann selbst im Gleichgewichtszustand nicht kristallisieren, da geometrische Inkompatibilitäten (z.B. Mischungen verschiedener Komponenten) im System vorliegen.

In wie weit beim Glasübergang eine strukturelle Veränderung im System eintritt, ist bisher noch nicht vollständig geklärt. Nach bisheriger Erkenntnis tritt keine großräumige Strukturveränderung auf. Die Flüssigkeit friert in ihrer strukturellen Ordnung ein, die Beweglichkeit der Partikel nimmt kontinuierlich ab. Im statischen Strukturfaktor findet man daher eine Zunahme der Höhe der Maxima, eine Abnahme ihrer Breite, die Positionen hingegen bleiben konstant. In Systemen einfacher atomarer Flüssigkeiten kann hingegen ein Split im zweiten Strukturformmaximum gefunden werden [70, 71, 72]. Dieser wird als Signatur des Glasübergangs bewertet. Der Split

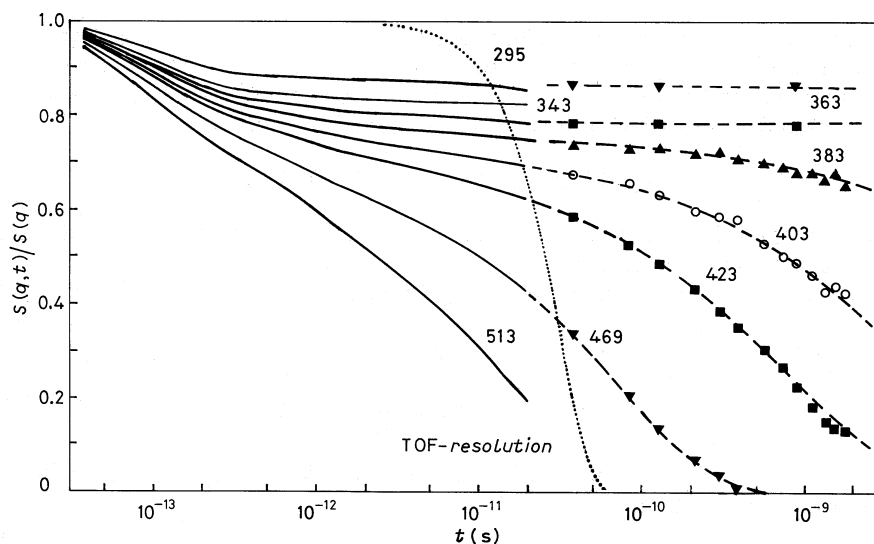


Abbildung 3.8: Dichtekorrelationsfunktion des ionischen Glasbildners  $2Ca(NO_3)_2 \cdot 3KNO_3$  bestimmt mit quasielastischer Neutronenstreuung in Abhängigkeit von der Temperatur am Glasübergang [73].

im zweiten Strukturfaktorpeak korrespondiert mit einer strukturellen Nahordnung des Systems zu einer lokalen kristallähnlichen Ordnung.

Bei der Umwandlung vom flüssigen Aggregatzustand ins Glas nimmt die Beweglichkeit der Partikel ab. Im Glas können keine Fließ-/Diffusionsprozesse auf experimentellen Zeitskalen beobachtet werden, da die Zeitskalen, auf denen diese physikalische Prozesse ablaufen, zu groß sind, um sie zu erfassen. Die strukturellen Relaxationsprozesse in einem solchen System beschreiben, auf welchen Längen und Zeitskalen sich die Anordnung der Teilchen verändert. Die strukturellen Relaxationsprozesse können im Ortsraum mit der Dichteautokorrelationsfunktion und im Impulsraum mit der Autokorrelationsfunktion des gestreuten Feldes beschrieben werden. Abbildung 3.8 zeigt das typische Verhalten eines atomaren Systems am Glasübergang am



Beispiel des ionischen Glasbildners  $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$  [73]. Man erkennt, daß beim Übergang von der Flüssigkeit ins Glas ein zweistufiger Zerfall der Autokorrelationsfunktion auftritt und die Langzeitfluktuationen im Glas schließlich einfrieren. Diese Signatur der Strukturrelaxationsänderung ist ein entscheidendes Kriterium zur Identifikation des Glasübergangs.

Zur Beschreibung der Relaxationsprozesse am Glasübergang einfacher atomarer Flüssigkeiten wurde von Götze und Mitarbeitern eine Modenkopplungstheorie (MKT) entwickelt [74, 75, 76]. Dieser Theorie werden zwei physikalische Effekte zugrunde gelegt, die den zweistufigen Zerfall erklären. Zum einen den sogenannten Käfigeffekt und zum anderen thermisch aktivierte Hüpfprozesse. Beim Käfigeffekt ist jedes Teilchen im Käfig seiner Nächsten-Nachbarn im Potentialminimum gefangen. In der flüssigen Phase kann das Teilchen aus dem Käfig hinausdiffundieren, da dieser nicht stabil ist. Bei Annäherung an die Glastemperatur werden die Käfige immer stabiler und das Verlassen des Käfigs wird zu einem hochkooperativen kollektiven Effekt, da sich annähernd alle Teilchen im Käfig der Nächsten-Nachbarn befindet. Im amorphen Festkörper sind schließlich alle Teilchen im Käfig der Nächsten-Nachbarn gefangen. Es ist nur noch die Bewegung der Teilchen um ihre Ruhelage innerhalb des Käfigs erlaubt ("Rappeln" der Partikel im Käfig). Kurz vor dem Glasübergang beginnt der Hüpfprozeß der Käfigbildung entgegenzuwirken. Durch Wechselwirkung mit Phononen können die Teilchen die Energiebarriere des Käfigs überwinden und diesen hüpfend verlassen. Auch diese Hüpfprozesse erliegen im Glas, so daß schließlich ein nichtergodisches System vorliegt.

In kolloidalen Modellsystemen wurde der Glasübergang in HK-Systemen ausgiebig untersucht [29, 30, 72, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83]. Die Signatur eines HK-Glases kann man wie folgt zusammenfassen:

- Die homogene Nukleation kommt zum Erliegen und die metastabile Schmelze erstarrt in einem amorphen Zustand. Man findet einen flüssigkeitsähnlichen statischen Strukturfaktor (Abbildung 3.9).
- Als Festkörper besitzt ein kolloidales Glas definierte elastische Eigenschaften wie Kompressions- und Schermodul.
- Beim Glasübergang fluid-amorph zeigt der dynamische Strukturfaktor das typische Verhalten eines zweistufigen Zerfalls und im Glaszustand das Einfrieren der Langzeitrelaxationen (Abbildung 3.10). Die Ergebnisse sind häufig mit der MKT gut beschreibbar.

Untersuchungen des Glasübergangs in monodispersen ladungsstabilisierten Systemen wurden bisher nur vereinzelt durchgeführt [42, 84, 83]. Dabei wurden nur einzelne physikalische Eigenschaften betrachtet. Sirota und Mitarbeiter fanden in ladungsstabilisierten Polystyrolsystemen bei hohen Volumenbrüchen mittels Röntgenstrukturanalyse amorphe Strukturen (Abbildung 3.11). Aussagen über die strukturelle Veränderung während der Verfestigung oder über das Verhalten der Relaxationsprozesse liegen bei dieser Arbeit jedoch nicht vor. Härtl und Mitarbeiter untersuchten schwach wechselwirkende, geladene Kolloidpartikel aus polymerisierten Perfluorobutylacrylat mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung. Sie fanden amorphe Strukturaktoren, sowie einen zweistufigen Zerfall im dynamischen Strukturfaktor [84]. In der neuesten Untersuchung dieses Sachverhaltes vergleichen Beck, Härtl und Hempelmann das Verhalten eines kolloidalen Systems aus (schwach) geladenen Silica-Kügelchen ( $2a = 272 \text{ nm}$ ) mit dem eines HK-Systems aus sterisch stabilisierten Silica-Kügelchen am Fluid-Glas Übergang. Zur Brechungsindexanpassung ihres Systems verwenden sie eine Wasser-Glycerin-Mischung als Lösungsmittel. Sie können einen dynamischen Glasübergang im geladenen System bei einem Volumenbruch  $\Phi = 0,18$  ausmachen, den sie mit der MKT gut beschreiben können (Abbildung 3.12) [83].

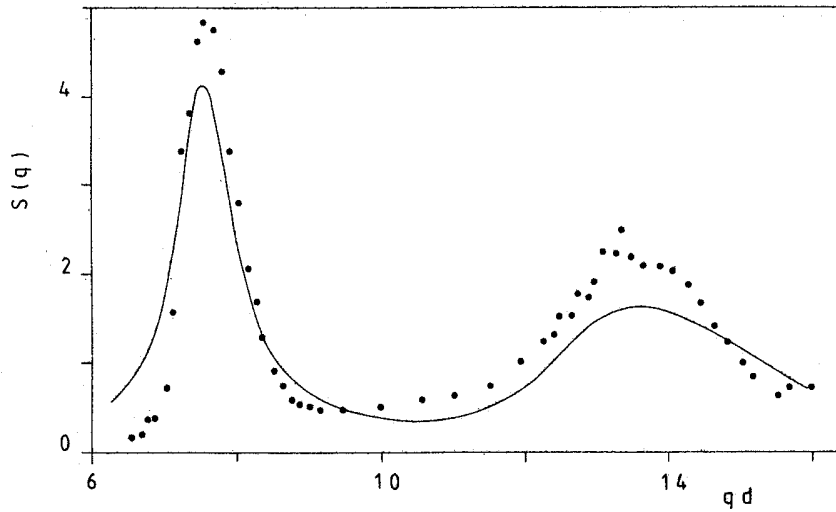


Abbildung 3.9: Statischer Strukturfaktor eines HK-Glases [72].

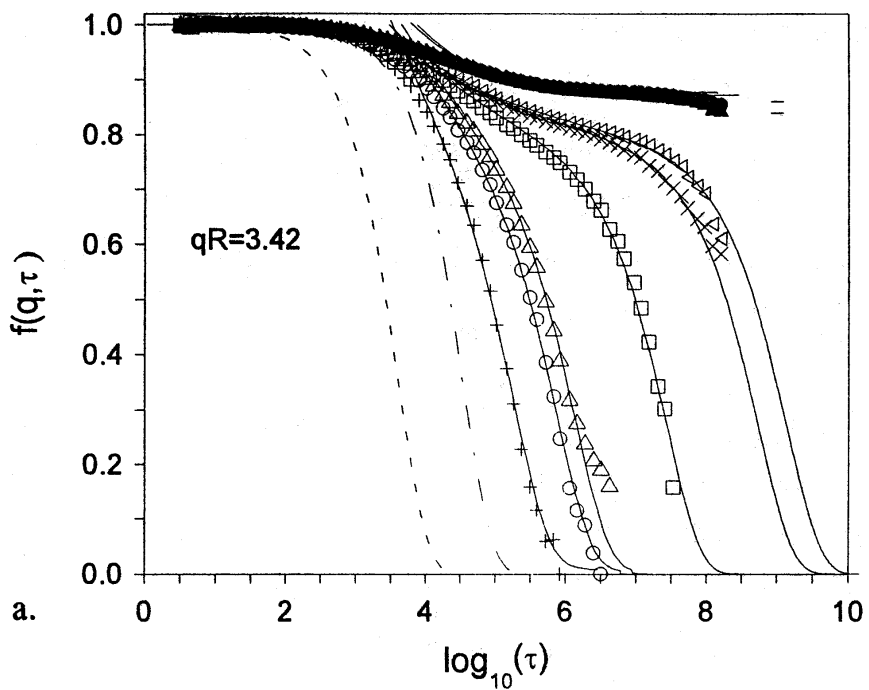


Abbildung 3.10: Normierter dynamischer Strukturfaktor eines HK-Systems in Abhängigkeit des Volumenbruchs am Glasübergang. Die Linien sind Kurvenanpassungen nach der MKT. Gemessen wurde am Strukturformmaximum [82].

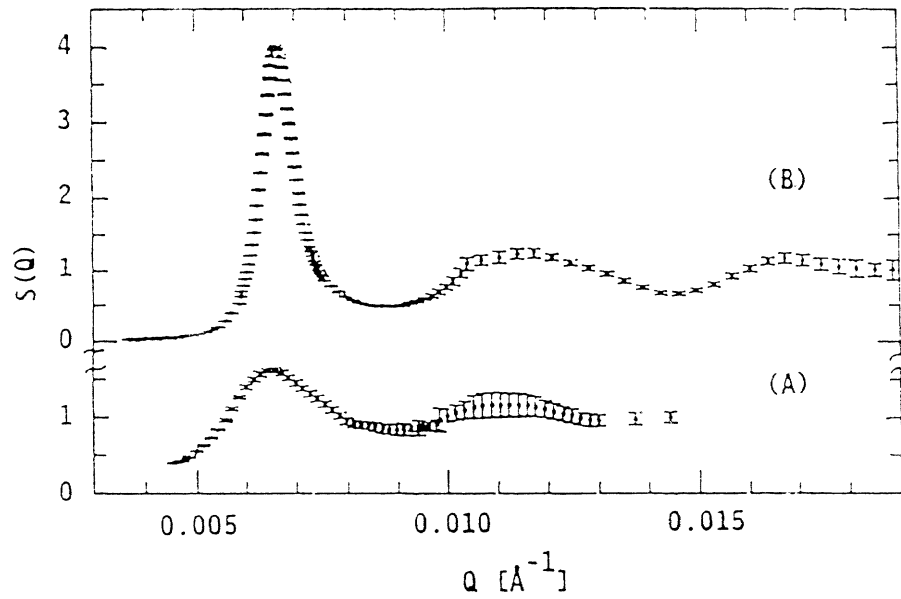


Abbildung 3.11: Strukturfaktoren für den fluiden (A) und amorphen (B) Zustand eines geladenen PS-Systems. Gemessen mit Röntgenkleinwinkelstreuung [42].

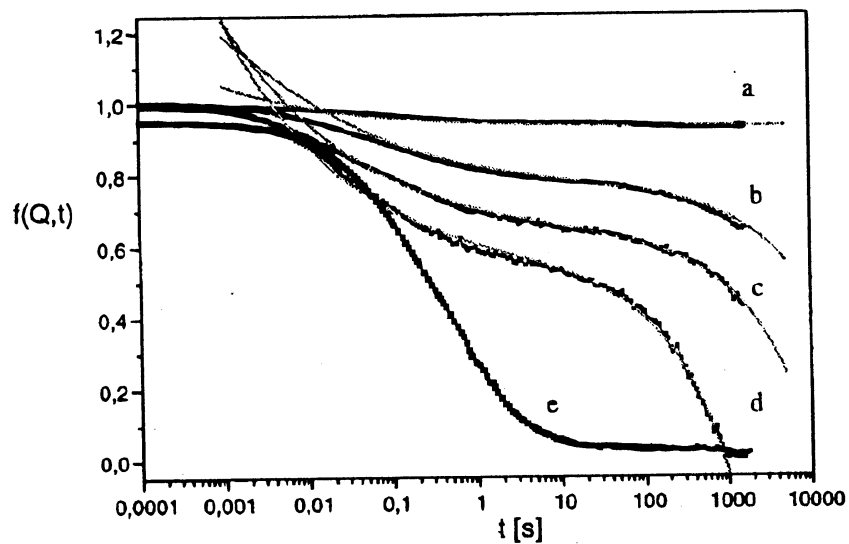


Abbildung 3.12: Normierter dynamischer Strukturfaktor eines Systems aus schwach geladenen Silikakügelchen in Abhängigkeit des Volumenbruchs am Glasübergang. Die Linien sind Kurvenanpassungen nach der MKT. Gemessen wurde am Strukturfaktormaximum [83].

In wie weit die Ergebnisse von HK-Systemen und schwach wechselwirkenden, ladungsstabilisierten Systemen auf hochgeladene, vollentsalzte, ladungsstabilisierte Systeme übertragbar sind, bleibt zu klären. Geladene Systeme mit hoher Wechselwirkung kristallisieren schon bei sehr geringen Volumenbrüchen. Bei Erhöhung der Partikelanzahldichte nimmt die Keimrate sehr stark zu und die Kristallisationszeiten sehr stark ab. Die metastabile Schmelze ist in einem System hochgeladener Kolloidkügelchen nicht zugänglich. Die Kristallisationsneigung in solchen Systemen ist so groß, daß die Verfestigungszeiten im ms-Bereich liegen und so das System scheinbar schneller kristallisiert, als man es "unterkühlen" kann. Dieser Sachverhalt stellt eine interessante offene Frage dar, der in dieser Arbeit nachgegangen wird. In atomaren Systemen ist dieser Sachverhalt von Metallen bekannt. In vielen Metallen können keine amorphen Strukturen im ausgedehnten Festkörper erzeugt werden. In kolloidalen Systemen ist bei sehr hoher Wechselwirkung und in Metallen bei niedriger Temperatur die Keimrate so groß, daß die gebildeten Kristallite nur von sehr wenig Netzebenen gebildet werden können, und so keine Fernordnung im Sinne eines ausgedehnten Kristallgitters zustande kommen kann. Die Ausrichtung der einzelnen Kristallitche ist unkorreliert, so daß ein flüssigkeitsartiger statischer Strukturfaktor resultiert. In einem solchen nanokristallinen Material findet man im Verlauf der Korrelationsfunktion einen zweistufigen Zerfall. Der erste Abfall kann dem "Rappeln" der Partikel im Käfig zugeordnet werden, der zweite Abfall zu langen Zeiten hin mit Korngrenzendiffusionsprozessen identifiziert werden [85, 86]. Bei weiterer Erhöhung der Partikelanzahldichte bzw. der Wechselwirkung sollte in elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Systemen ein Übergang vom nanokristallinen zum glasartigen Zustand gefunden werden und der Zerfall der Autokorrelationsfunktion zu langen Zeiten gänzlich zum Erliegen kommen. Das Verhalten stark wechselwirkender, monodisperser, ladungsstabilisierter kolloidaler Systeme am Kristall-Glas-Übergang ist ein Arbeitsbereich, der im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtet wird (siehe Kapitel 7). Im nächsten Unterkapitel wird auf die Diffusionsprozesse in kolloidalen Systemen eingegangen.

### 3.2 Diffusion in kolloidalen Suspensionen

In einer kolloidalen Suspension in der fluiden Phase führen die Kolloidteilchen stochastisch verteilte Bewegungen aus. Ursache dieser Brownschen Molekularbewegung sind Stöße der Moleküle des Lösungsmittels mit den dispergierten Kolloidpartikeln. In diesem physikalischen Prozeß existieren mehrere charakteristische Zeiten, die bei der Beschreibung des Phänomens von Interesse sind.

- Die mittlere Stoßzeit  $\tau_S$  zwischen den Lösungsmittelmolekülen mit den Kolloidteilchen gibt die zeitlich untere Grenze für den Prozeß an. Sie beträgt ungefähr  $10^{-12}$  Sekunden.
- Die Brownsche Relaxationszeit  $\tau_B$  bezeichnet die Zeit, die ein Teilchen benötigt, um seine Geschwindigkeit zufallsverteilt zu ändern. Diese ist für wechselwirkungsfreie Systeme wie folgt gegeben

$$\tau_B = \frac{2}{9} a^2 \frac{\rho_p}{\eta} \quad (3.38)$$

und beträgt ca.  $10^{-8}$  Sekunden.  $a$  bezeichnet hier den Partikelradius,  $\rho_p$  die Dichte der Partikel und  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels. Für Zeiten  $t \ll \tau_B$  bewegt sich das Makroteilchen ballistisch, für  $t \gg \tau_B$  verläuft die Bewegung dagegen diffusiv. Um die diffusive Bewegung eines Kolloidpartikels in einer Flüssigkeit zu beschreiben, benötigt man nach Einstein das mittlere Verschiebungsquadrat  $W(t)$  [87]. Man findet einen linea-

ren Zusammenhang des Verschiebungsquadrats mit der Zeit:

$$W(t) = \frac{1}{6} \langle \overline{r}^2(t_0) - \overline{r}^2(t_0 + t) \rangle = D_0 t \quad (3.39)$$

$D_0$  bezeichnet die dazugehörige Diffusionskonstante.

- Die strukturelle Relaxationszeit  $\tau_i$  oder auch Wechselwirkungszeit genannt ist die Zeit, die ein Teilchen benötigt, um eine Strecke, die dem Teilchenradius entspricht, diffusiv zurückzulegen.

$$\tau_i = \frac{a^2}{D_0} \quad (3.40)$$

Sie liegt in der Größenordnung von  $10^{-4} - 10^{-2}$  Sekunden. In Suspensionen von Partikeln mit langreichweitiger Wechselwirkung gibt  $\tau_i$  die Zeit an, die ein Teilchen braucht, um die Änderung des Wechselwirkungspotentials der umgebenden Teilchen aufgrund der Diffusion zu spüren.

Neben dem betrachteten Zeitbereich ist das diffusive Verhalten der Kolloidpartikel von der Wechselwirkung unter den Teilchen abhängig. Wie gezeigt spiegelt sich die Wechselwirkung unter den Teilchen in den strukturellen Eigenschaften des Systems wieder, die mit der Paar-korrelationsfunktion  $g(\overline{r}^2)$  oder der Teilchenanzahldichtefunktion  $G(\overline{r}^2)$  beschrieben werden können. Eine zeitabhängige Teilchenanzahldichtefunktion stellt die van Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion  $G(\overline{r}^2, t)$  dar, die das diffusive Verhalten der Teilchen im Ortsraum beschreibt [37]:

$$G(\overline{r}^2, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta(\overline{r}^2 - (\overline{r}_j(0) - \overline{r}_k(t))) \right\rangle \quad (3.41)$$

Die van Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion gibt die relative Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen  $k$  zur Zeit  $t$  am Ort  $\overline{r}^2$  zu finden, wenn zur Zeit  $t = 0$  ein Teilchen  $j$  am Ort  $\overline{r}^2 = 0$  war. Analog zum statischen Strukturfaktor  $S(\overline{q}^2)$  wird hier im reziproken Raum als äquivalente Beschreibung der dynamische Strukturfaktor  $F(\overline{q}^2, t)$  verwendet. Dieser kann im Streuexperiment bestimmt werden und ist über Korrelation einer Raumfrequenzkomponente  $\tilde{n}_p(\overline{q}^2, t)$  der örtlichen Partikelanzahldichte  $n_p(\overline{r}^2, t)$  gegeben:

$$F(\overline{q}^2, t) \equiv \frac{1}{N} \langle \tilde{n}_p^*(\overline{q}^2, t) \tilde{n}_p(\overline{q}^2, 0) \rangle \quad (3.42)$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k e^{i\overline{q}^2(\overline{r}_j(0) - \overline{r}_k(t))} \right\rangle \quad (3.43)$$

Die van Hove-Funktion ist mit dem dynamischen Strukturfaktor über eine Fouriertransformation verknüpft:

$$F(\overline{q}^2, t) = \int_V G(\overline{r}^2, t) e^{i\overline{q}^2 \cdot \overline{r}^2} d^3 \overline{r}^2 \quad (3.44)$$

Durch Separieren der Indizes kann die van Hove-Funktion in einen Selbst-  $G_S(\overline{r}^2, t)$  und

Distinct-Term  $G_D(\vec{r}, t)$  zerlegen werden:

$$\begin{aligned}
 G(\vec{r}, \tau) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(t))) \right\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{k \neq j} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(t))) \right\rangle \\
 &= G_S(\vec{r}, t) + G_D(\vec{r}, t)
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

Der Selbst-Term beschreibt die Diffusion eines einzelnen Partikels, der Distinct-Term bezieht die Wechselwirkung unter den Partikeln mit ein. Das diffusive Verhalten der Kolloidteilchen wird daher in Selbst- und Kollektivdiffusion unterteilt.

- Die Selbstdiffusion beschreibt die Bewegung einzelner Partikel. Der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_S$  gibt an, welche mittlere Strecke ein Partikel in einem Zeitintervall zurückgelegt hat.
- Die kollektive Diffusion beschreibt den Ausgleich lokaler Dichteschwankungen durch gekoppelte Bewegung der Partikel und wird durch den kollektiven Diffusionskoeffizient  $D_C$  wiedergegeben.

Eine allgemeine theoretischen Betrachtung des Diffusionsverhaltens in fluiden kolloidalen Modellsystemen findet sich in zahlreiche Abhandlungen [38, 37, 88, 89, 90, 91]. Im Folgenden soll hier nur kurz auf die wichtigsten Relationen eingegangen werden.

### 3.2.1 Einteilchendiffusion

Einteilchendiffusion kann nur in wechselwirkungsfreien Systemen beobachtet werden. Im Experiment kann dies durch eine sehr geringe Partikelanzahldichte in Kombination mit einer kurzreichweitigen Wechselwirkung realisiert werden. Ein kugelförmiges Kolloidpartikel erleidet im Suspensionsmittel ständig Stöße von den Flüssigkeitsmolekülen. Der zeitliche Kraftverlauf der Stoßprozesse kann für Zeiten  $t \gg \tau_S$  als  $\delta$ -Funktion dargestellt werden. Die Stoßkraft  $f(t)$ , die auf die Makroteilchen wirkt, ist stationär und die einzelnen Kraftkomponenten sind unkorreliert  $\langle f(t)f(t+\tau) \rangle = F\delta(\tau)$ . Diese stochastischen Kräfte heben sich im Mittel auf  $\langle f(t) \rangle = 0$ . Das Kolloidteilchen wird von der stochastischen Kraft beschleunigt und durch die Stokesche Reibungskraft von der Flüssigkeit gebremst. Die Newtonsche Bewegungsgleichung, die die Brownsche Bewegung beschreibt, bezeichnet man als Langevin-Gleichung:

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -6\pi\eta \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \vec{f}(t) \tag{3.46}$$

Um nun das mittlere Verschiebungsquadrat und so den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, benötigt man die Autokorrelationsfunktion der Teilchengeschwindigkeit.

$$\langle \vec{r}(0) - \vec{r}(t) \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle \tag{3.47}$$

Die Teilchengeschwindigkeit erhält man aus der Lösung der Langevin-Gleichung:

$$v(t) = v(0)e^{-\frac{t}{\tau_B}}, \quad \tau_B = \frac{m}{6\pi\eta a} \tag{3.48}$$

Die Autokorrelation obiger Gleichung ergibt:

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{t}{\tau_B}} \quad (3.49)$$

Durch Integration der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion erhält man den Selbstdiffusionskoeffizienten.

$$D_S = \frac{1}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle v(0)v(\tilde{t}) \rangle d\tilde{t} \quad (3.50)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{W(t)}{t} \quad (3.51)$$

Durch Kombination der Gleichungen 3.49 und 3.50 resultiert der Stokes Einstein Selbstdiffusionskoeffizient für wechselwirkungsfreie Systeme.

$$D_S = D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (3.52)$$

### 3.2.2 Selbstdiffusion wechselwirkender Partikel

Kann keine Einzelteilchendiffusion beobachtet werden, existieren Wechselwirkungen, die das Diffusionsverhalten der Partikel verändern. In ladungsstabilisierten Systemen können zwei Mechanismen vorkommen. Die hydrodynamische Wechselwirkung wird durch Verdrängung der Flüssigkeit durch die diffundierenden Partikel erzeugt. Durch die entstehenden Strömungsfelder koppeln die einzelnen Partikel aneinander. Die direkte elektrostatische Wechselwirkung führt zu einer Orts- und Geschwindigkeitskorrelation unter den Teilchen.

Um das diffusive Verhalten von  $N$  identischen Partikeln zu beschreiben, benötigt man einen Satz  $N$  gekoppelter Langevin-Gleichungen.

$$\begin{aligned} m \ddot{\vec{r}}_1 &= -\xi \dot{\vec{r}}_1 + \vec{F}_1^H(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t); \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)) + \vec{F}_1^D(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)) + \vec{f}_1(t) \\ &\vdots \\ m \ddot{\vec{r}}_N &= -\xi \dot{\vec{r}}_N + \vec{F}_N^H(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t); \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)) + \vec{F}_N^D(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)) + \vec{f}_N(t) \end{aligned} \quad (3.53)$$

Mit  $6\pi\eta = \xi$ . Äquivalent ist eine Beschreibung mit einer Fokker-Plank- oder einer Smoluchowskigleichung für  $N$  Teilchen aus der statistischen Mechanik<sup>1</sup> [37, 91]. Die Kräfte  $\vec{F}_i^H$ ,  $\vec{F}_i^D$  und  $\vec{f}_i(t)$  bezeichnen die hydrodynamische, direkte und Brownsche Kraft, die auf das  $i$ -te Teilchen wirken. Die Wechselwirkungen unter den Makroteilchen führen dazu, daß das mittlere Verschiebungsquadrat nicht proportional in der Zeit ist. Dieses Problem wird mit einem zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten gelöst [37]:

$$D_S(t) = \frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r}(0) - \vec{r}(t) \rangle = \frac{1}{3} \int_0^t \langle v(0)v(\tilde{t}) \rangle d\tilde{t} \quad (3.54)$$

<sup>1</sup>Die Langevin-Gleichung beschreibt die Teilchentrajektorien im Ortsraum. Die Fokker-Plank- bzw. die Smoluchowski-Gleichung liefert die Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Systems im Phasenraum.

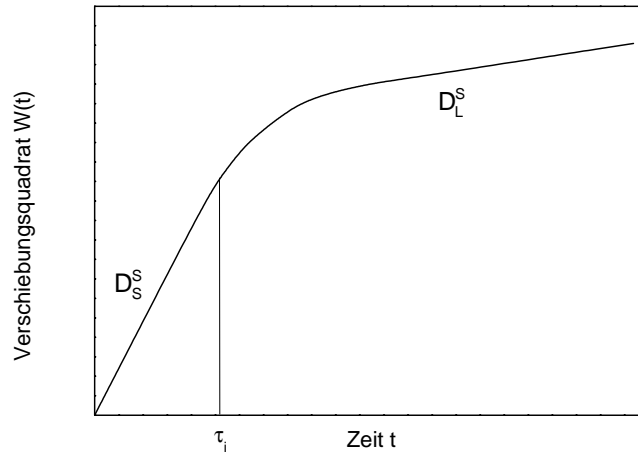


Abbildung 3.13: Mittleres Verschiebungsquadrat in Abhängigkeit von der Zeit.

Experimentell zeigt sich, daß der Selbstdiffusionskoeffizient für kurze und für lange Zeiten konvergiert [91]. Es resultiert so ein Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient  $D_S^S$  und ein Langzeitselbstdiffusionskoeffizient  $D_S^L$ . Der Übergang von  $D_S^S$  nach  $D_S^L$  ist kontinuierlich (siehe Abbildung 3.13). Mit Hilfe der Brownschen Relaxationszeit  $\tau_B$  und der strukturellen Relaxationszeit  $\tau_i$  können die Zeitskalen für  $D_S^S$  und  $D_S^L$  abgesteckt werden.

$$W(t) = \begin{cases} D_S^S t & ; \quad \tau_B \ll t \ll \tau_i \\ D_S^L t & ; \quad \tau_i \ll t \end{cases} \quad (3.55)$$

Ein lineares Zeitverhalten für  $W(t)$  wird nur für kurze oder lange Zeiten gefunden. Für Zeiten  $\tau_B \ll t \ll \tau_i$  kann das Kolloidpartikel nur Wegstrecken diffundierend zurücklegen, die klein gegen seinen Partikelradius sind. In dieser Zeit hat die Coulombwechselwirkung keinen nennenswerten Einfluß auf die Bewegung des Partikels, da die Steigung des Potentialtopfs, in dem sich das Teilchen befindet, anfänglich nur eine äußerst geringe ist. Strömungsfelder, die durch benachbarte Partikel verursacht werden, beeinflussen hingegen das Diffusionsverhalten auf kurzen wie auch auf langen Zeiten. Dieser Effekt wirkt sich auf die Diffusionskonstante gegenüber dem freien Diffusionskoeffizienten erniedrigend aus. Die hydrodynamische Wechselwirkung hängt allein vom Volumenbruch der Suspension ab, ihre Auswirkung auf den Diffusionskoeffizienten kann mittels einer Viralentwicklung beschrieben werden [92, 93, 94, 95].

$$D_S^S(\Phi) = D_0(1 + k_1\Phi + k_2\Phi^2); \quad k_1 = -1,83 \quad k_2 = 0,88 \quad (3.56)$$

Die direkte Wechselwirkung hat starken Einfluß auf die Langzeit-Selbstdiffusion. Für mittlere Zeiten  $t \approx \tau_i$  wird die Diffusion des Partikels von der hydrodynamischen und von der direkten Wechselwirkung beeinflusst, es ist jedoch nicht möglich einen zeitunabhängigen Diffusionskoeffizienten anzugeben. Für große Zeiten  $t \gg \tau_i$  erfährt das Kolloidteilchen so viele Stöße mit anderen Kolloidteilchen, so daß wieder ein diffusives Verhalten resultiert. Der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient ist gegenüber dem Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten aufgrund der zusätzlichen Wechselwirkung erniedrigt.

$$D_S^S > D_S^L \quad (3.57)$$



Theoretischen Zugang zum Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten erhält man mittels Computersimulationen. Als Modelle kommen die Brownsche Dynamik, die Molekulardynamik, die Modenkopplungstheorie, kinetische Theorien und Verteilungstheorien zum Einsatz [96, 97, 98, 99]. Dynamische Lichtstreuung (Tracer-Experiment) und forcierte Rayleighstreuung geben die Möglichkeit zur experimentellen Überprüfung der theoretischen Ansätze [52, 100].

### 3.2.3 Kollektive Diffusion

Die kollektive Diffusion beschreibt nicht mehr die Bewegung eines einzelnen Teilchens in der Suspension, sondern die Bewegung vieler Teilchen zum Ausgleich lokaler Dichteschwankungen. Der Ausgleich einer solchen Dichteschwankung ist von der Wellenlänge derselben abhängig. Diese Dichteschwankungen werden im Ortsraum von der Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  beschrieben. Deshalb ist der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  in einem kolloidalen System vom Streuvektor  $\vec{q}$  abhängig. Die kollektive Diffusion kann experimentell aus dem dynamischen Strukturfaktor  $F(\vec{q}, t)$  bestimmt werden. Das Verhalten von  $D_{eff}$  ist nicht für alle Zeiten, Streuvektoren und Wechselwirkungen einfach zugänglich. Im Weiteren sollen nur einige Spezialfälle aufgezeigt werden.

Der dynamische Strukturfaktor kann in der Beschreibung der Smoluchowskigleichung im Kurzzeitlimit nach der Zeit entwickelt werden [101]. In dieser Kumulantenentwicklung nimmt  $F(\vec{q}, t)$  folgende Form an:

$$F(\vec{q}, t) = S(\vec{q}) \exp \left( \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-t)^i}{i!} \Gamma^i(\vec{q}) \right) \quad (3.58)$$

$\Gamma^i$  bezeichnet man als  $i$ -te Kumulante

$$\Gamma^i(\vec{q}) = (-1)^i \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial^i}{\partial t^i} \ln F(\vec{q}, t) \quad (3.59)$$

Abweichungen von  $F(\vec{q}, t)$  von einem einfachen exponentiellen Zerfall werden von den höheren Kumulanten  $i > 2$  beschrieben. Dies ist für ladungsstabilisierte Systeme immer der Fall, es sei denn man betrachtet  $F(\vec{q}, t)$  für sehr kurze Zeiten oder im hydrodynamischen Grenzfall ( $\vec{q} \rightarrow 0, t \gg \tau_i$ ). Für kurze Zeiten kann man die erste Kumulante schreiben als:

$$\Gamma^1(\vec{q}) = D_{eff}^2 \vec{q}^2 \quad (3.60)$$

$D_{eff}$  bezeichnet den effektiven Diffusionskoeffizienten des Systems. Im Kurzzeitverhalten  $\tau_B \ll t \ll \tau_i$  ergibt sich somit für den dynamischen Strukturfaktor:

$$F(\vec{q}, t) = S(\vec{q}) e^{-\vec{q}^2 D_{eff}(\vec{q}) t} \quad (3.61)$$

Einen anderen Zugang zum Diffusionsverhalten für  $\tau_B \ll t \ll \tau_i$  erhält man mit Hilfe des Mori-Zwanzig Projektionsformalismus und der verallgemeinerten Smoluchowskigleichung. Hier kann man das  $q$ -abhängige Verhalten des effektiven Diffusionskoeffizienten im Kurzzeitlimit mit Hilfe einer hydrodynamischen Funktion  $H(\vec{q})$  beschreiben [102, 103, 104, 39].

$$D_{eff}(\vec{q}) = \frac{D_0 H(\vec{q})}{S(\vec{q})} \quad (3.62)$$

$H(\vec{q})$  bezeichnet die normierte hydrodynamische Funktion, die die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den Kolloidteilchen beinhaltet. Die hydrodynamische Wechselwirkung

selber wird entschieden von der Paarkorrelationsfunktion und somit von der direkten Wechselwirkung beeinflusst. Je nach Art der Stabilisierung des Systems erhält man qualitativ unterschiedliche Verhaltensweisen in  $H(\vec{q})$ :

$$\begin{aligned} H(\vec{q}) &= 1 && ; \quad \text{ohne hydrodynamische Wechselwirkung} \\ H(\vec{q}) &< 1 && ; \quad \text{für HK-Systeme} \\ H(\vec{q}) &> 1 && ; \quad \text{für ladungsstabilisierte Systeme} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Im Kurzzeitverhalten ergeben sich für die effektive Diffusion zwei Grenzfälle. Für sehr kleine Streuvektoren resultiert der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient  $D_C^S$ , für sehr große Streuvektoren der Selbst-Kurzzeitdiffusionskoeffizient  $D_S^S$ . Physikalisch ist dies leicht einzusehen, da bei großen  $q$  die betrachtete Längenskala  $2\pi/q$  klein gegenüber den Teilchenabständen ist und somit die Teilchenpositionen unkorreliert sind. Für kleine  $q$  untersucht man hingegen die Dynamik aller korrelierten Teilchenpositionen des betrachteten Ensembles. Der kollektive Diffusionskoeffizient ist also nur für makroskopische Dichteschwankungen ausschlaggebend, der Selbstdiffusionskoeffizient nur auf sehr kleinen Längenskalen gültig. Man kann daher definieren:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{D_0 H(\vec{q})}{S(\vec{q})} = D_C^S \quad (3.64)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow \infty} \frac{D_0 H(\vec{q})}{S(\vec{q})} = D_S^S \quad (3.65)$$

Es gilt im Allgemeinen in Suspensionen mit repulsiver Wechselwirkung zwischen den Kolloidpartikeln folgende Relation zwischen den Kurzzeitdiffusionskoeffizienten:

$$D_S^S < D_0 < D_C^S \quad (3.66)$$

Eine weitere interessante Größe ist der effektive Diffusionskoeffizient am Nächsten-Nachbar-Abstand, da hier die Paardiffusion gemessen wird:

$$D_{eff}(\vec{q}_{\max}) = \frac{D_0 H(\vec{q}_{\max})}{S(\vec{q}_{\max})} = D_{Paar}^S \quad (3.67)$$

$\vec{q}_{\max}$  bezeichnet hier den Streuvektor am ersten Strukturfaktormaximum,  $D_{Paar}^S$  den Paardiffusionskoeffizienten.

Experimentell kann  $H(\vec{q})$  durch Messung des statischen Strukturfaktors via statischer Lichtstreuung und des effektiven Diffusionskoeffizienten via dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden. Theoretischen Zugang zu dieser nichttrivialen Funktion erhält man über Computersimulationen [104]. Das Langzeitkollektivdiffusionsverhalten kann außerhalb der obigen Spezialfälle bestimmt werden. Experimentell findet man keine Abweichungen zwischen kollektivem Kurz- und Langzeitverhalten.

$$D_C^S \approx D_C^L \quad (3.68)$$

### 3.2.4 Diffusion in der kristallinen Phase

Diffusionsprozesse in atomaren Festkörpern insbesondere in Metallen sind ausgiebig untersucht worden [105, 106]. Über die diffusiven Eigenschaften in kolloidalen, kristallinen Festkörpern gibt es hingegen nur vereinzelte Arbeiten [85, 107, 23, 52]. Im Kristall sind die Atome auf

festen Gitterplätzen angeordnet, so daß prinzipiell nur eine auf den Gitterplatz beschränkte Bewegung möglich ist. Die Atome können in der Regel nur Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen, da die thermische Energie nicht ausreicht, um das Atom über die Energiebarriere des Potentialtopfs zu heben. Wird jedoch durch thermische Fluktuationen dem Atom genügend Energie zu Verfügung gestellt, kann es seinen Gitterplatz verlassen. Bei einem direkten Diffusionsmechanismus kann das Atom mit einem anderen einen Platzwechsel vollziehen. Die Gitterstruktur selber ändert sich dabei nicht. Bei einem indirekten Diffusionsprozeß müssen Fehlstellen im Kristallgitter vorhanden sein. Bei der Leerstellendiffusion springt der Gitterbaustein auf einen benachbarten freien Gitterplatz, die Leerstelle selber wandert durch den Kristall. Bei der Diffusion über Zwischengitterplätze wechselt ein Atom eines Zwischengitterplatzes die Position mit einem regulären Gitterplatz.

Die Leerstellendiffusion stellt von allen möglichen Mechanismen im Einkristall den häufigsten Selbstdiffusionsprozeß dar. Die Diffusionskonstante ist von der Sprungweite und von der Sprungfrequenz abhängig.

$$D_S^{Leer} = \Gamma \frac{l_0^2}{6} \quad (3.69)$$

Das Atom schwingt mit einer bestimmten Frequenz  $\nu$  auf seinem Gitterplatz und versucht dabei diesen zu verlassen. Die thermische Energie, die zum Überwinden der Potentialbarriere nötig ist, fluktuiert mit der Boltzmannverteilung und koppelt über Phononen an das Atom. Mit der Wahrscheinlichkeit  $P_B$ , daß die thermische Energie  $k_B T$  größer ist als die Energiebarriere  $\Delta G_B$  und der Wahrscheinlichkeit  $P_V$  auf dem benachbarten Platz eine Leerstelle mit der Bindungsenthalpie  $\Delta G_V$  vorzufinden kann man den Diffusionskoeffizienten schreiben als:

$$D_S^{Leer} = \frac{l_0^2}{6} K P_B P_V \quad (3.70)$$

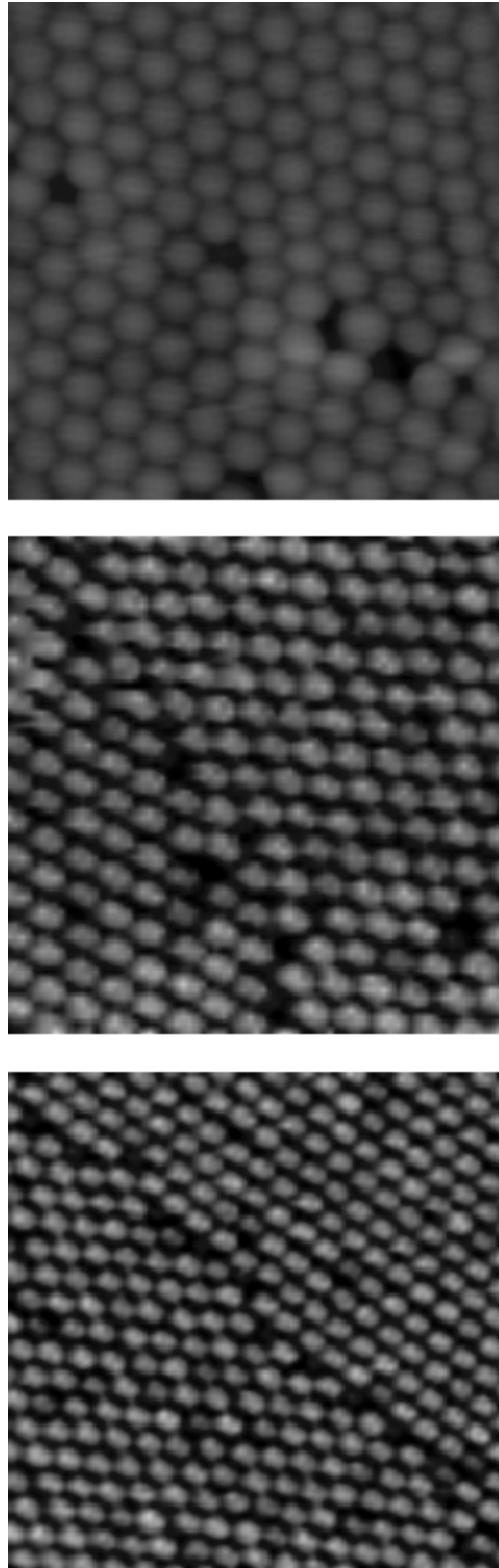
$$= \frac{l_0^2}{6} K e^{-\frac{\Delta G_B}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \quad (3.71)$$

$K$  bezeichnet hier einen Geometriefaktor.

### Diffusion in polykristallinen Materialien

Im polykristallinen Material muß auf Grund der räumlichen Heterogenität des Materials neben der Diffusion im regulären Kristallgitter auch die Diffusion in den Korngrenzen betrachtet werden. Dabei sind die Diffusionsprozesse im Kristall und in der Korngrenze weitgehend unkorreliert. Korngrenzen entstehen, wenn Kristallite beim Wachstum mit unterschiedlicher Orientierung aneinander stoßen [55]. Eine Korngrenze kann mit neun Koordinaten beschrieben werden, die die Verdrehung der Korngrenzen untereinander, die Raumlage der Korngrenze und die Verschiebung der Kristallite untereinander (jeweils 3 Koordinaten) berücksichtigen. In einer Korngrenze sind sowohl eine regelmäßige Abfolge bestimmter Strukturen, als auch amorphe Strukturen und eine hohe Anzahl von Defekten zu finden. Die Abbildung 3.14 zeigt dies am Beispiel von Monolagen sphärischer, ladungsstabilisierter Kolloidpartikel. Aufgrund der hohen Defektrate ist der Selbstdiffusionskoeffizient in der Korngrenze um einige Größenordnungen höher als im Kristallgitter. Im Einzelnen hängt die Diffusion in der Korngrenze von deren Aufbau ab, der von den Orientierungsparametern der Korngrenze (Kippwinkel, Verschiebung...) bestimmt wird. Die Kombination der Korngrenzendiffusion und der Kristallgitterdiffusion in polykristallinen Materialien führt zu einem komplexen stark ortsabhängigen Diffusionsverhalten.

In Abhängigkeit vom Verhältnis der betrachteten Diffusionslänge  $L_D$  zu der Dicke der Korngrenze  $\delta$  und dem Korngrenzenabstand  $d$  kann man das Selbstdiffusionsverhalten in drei ver-



*Abbildung 3.14: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Korngrenzen in Monolagen sphärischer Kolloidpartikel. Oben: PS-Partikel mit  $2a = 220$  nm. In der Korngrenze existiert eine regelmäßige Abfolge einer Fünfeck-Struktur. Mitte: PS-Partikel mit  $2a = 650$  nm. Die Korngrenze zeigt eine sehr unregelmäßige (amorphe) Struktur. Unten: PS-Partikel mit  $2a = 650$  nm. Die schmale Korngrenze weist eine hohe Fehlstellenanzahl auf, auch hier findet man eine Abfolge einer Fünfeck-Struktur.*

schiedene Bereiche unterteilen [108]. Die betrachtete Diffusionslänge  $L_D$  ist hier von der Größe des Diffusionskoeffizienten und der Meßzeit abhängig. Ist die Diffusionslänge  $L_D$  sehr viel größer als der Korngrenzenabstand  $d$ , diffundieren die Atome durch die Kristallite und durch die Korngrenzen. Man kann die Diffusion durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschreiben, der aus einer Mittelung aus dem Korngrenzendiffusionskoeffizient und dem Kristallgitterdiffusionskoeffizient gemäß der Volumenanteile gebildet wird. Ist die Diffusionslänge  $L_D$  kleiner als der Korngrenzenabstand  $d$ , aber größer als die Korngrenzendicke  $\delta$ , kann man keinen effektiven Diffusionskoeffizienten angeben. Die Diffusion in den Korngrenzen wird von der Diffusion von den Kristalliten in die Korngrenze begleitet. Es entsteht eine nichttriviale Kopplung zwischen beiden Mechanismen. Ist die Diffusionslänge  $L_D$  hingegen kleiner als die Korngrenzendicke  $\delta$ , wird der Diffusionskoeffizient allein von der Korngrenzendiffusion bestimmt.

Durch den großen Unterschied des Gitterdiffusionskoeffizienten zum Korngrenzendiffusionskoeffizienten kommt es zu einem Anstieg der Gesamtdiffusivität bei abnehmender Kristallitgröße, da der Volumenanteil der Korngrenzen im Material zunimmt. In nanokristallinen atomaren Materialien wird das diffusive Verhalten vorwiegend durch die Korngrenzendiffusion bestimmt.

### Diffusion in kolloidalen Kristallen

In kolloidalen Kristallen schwingen die Partikel nicht mit einer festen Frequenz um ihre Ruhelage. Aufgrund der Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen ist die Bewegung um den Gitterplatz diffusiver Natur. Diesen Sachverhalt kann man mit dem Modell des Brownschen Oszillators beschreiben [109, 110]. Die im kolloidalen Festkörper existierenden Diffusionsprozesse finden im Vergleich zum atomaren System auf anderen Zeitskalen statt und liegen im Bereich von Millisekunden bis Stunden.

Simon [85, 107] konnte mit forcierter Rayleighstreuung zeigen, daß die Langzeitselbstdiffusion in kolloidalen Kristallen von der Morphologie der Probe abhängt (Abbildung 3.15). In Monokristallen ist der Diffusionskoeffizient sehr viel kleiner als im Polykristall. Im Polykristall nimmt die Diffusion bei niedrigen Volumenbrüchen mit abnehmender Kristallitgröße zu. Simon erklärt diese Beobachtungen mit der Korngrenzendiffusion. Bei niedrigen Partikelanzahldichten bleibt die Beweglichkeit der Partikel in der Korngrenze bei variierender Kristallitgröße annähernd konstant, der Korngrenzenanteil in der Probe nimmt mit abnehmender Kristallitgröße zu.

Brands, Vermold und van Megen führten Tracerdiffusionsexperimente mit der DLS an kolloidalen Kristallen gebildet aus elektrostatisch stabilisierten Partikeln durch [86]. Die Abbildung 3.16 zeigt beispielhafte Intensitätsautokorrelationsfunktionen und die daraus ermittelten dynamischen Strukturfaktoren für eine fluide und eine kristalline Probe. Die AKF der fluiden Probe zerfällt für  $t \cdot 3 \cdot 10^{-2}$  s auf Null. Die kristallinen Proben weisen bei kurzen Zeiten einen Abfall auf ein Plateau auf, daß bei langen Zeiten langsam zerfällt. In der Abbildung 3.17 ist das aus dynamischen Strukturfaktoren verschiedener Streuwinkel gewonnene mittlere Verschiebungsquadrat einer kristallinen Probe gegenüber der Zeit aufgetragen. Die Kurzzeitdynamik können die Autoren mit der Diffusion um den Gitterplatz (Käfigeffekt) erklären und mit dem Modell des Brownschen Oszillators recht gut beschreiben. Hinter der Langzeitdynamik vermuten sie z.B. die Relaxation von Fehlstellen.

Messungen des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  in kolloidalen Kristallen mittels dynamischer Lichtstreuung sind dem Autor nicht bekannt. In der aus der dynamischen Lichtstreuung resultierenden Autokorrelationsfunktion erwartet man bei mittleren  $q$  (beispielsweise beim Nächsten-Nachbar-Abstand) in polykristallinen Systemen einen mehrstufigen Zerfall. Grund

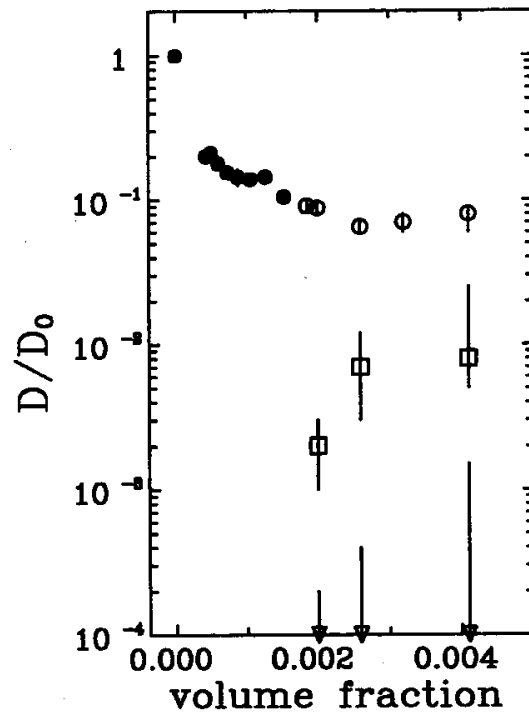


Abbildung 3.15: Langzeitselbstdiffusionskoeffizient in einer ladungsstabilisierten Suspension ( $2a = 109 \text{ nm}$ ) in unterschiedlichen Phasen als Funktion des Volumenbruchs. Es sind folgende Phasen vermessen worden: fluid ( $\bullet$ ), metastabil ( $\circ$ ), polykristallin ( $\square$ ), monokristallin ( $\triangle$ ) [107].

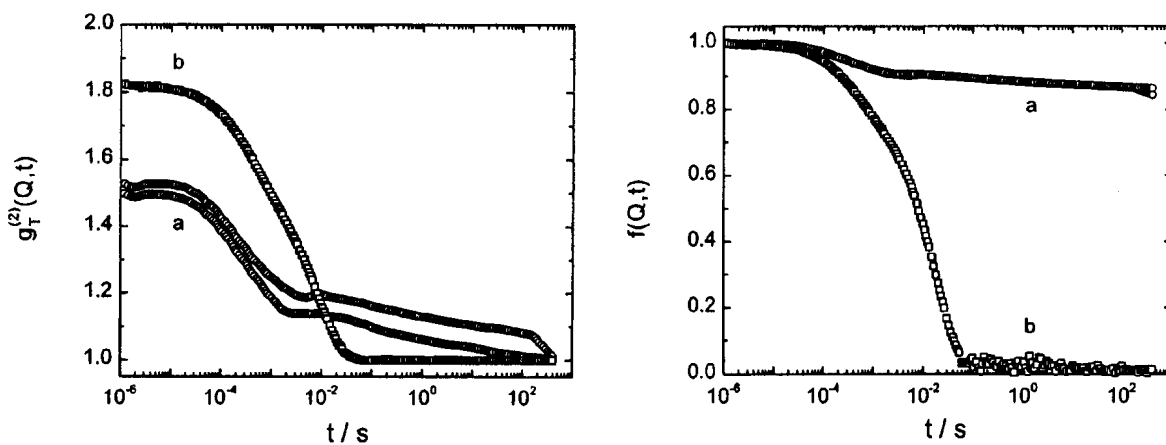


Abbildung 3.16: Korrelationsfunktionen fluider und kristalliner Polystyrolproben. Links: Intensitätsautokorrelationsfunktion einer fluiden (b) und einer kristallinen Probe (a) von geladenen Polystyrolkugeln bei einem Streuwinkel von  $90^\circ$ . Rechts: Die aus den Messungen links resultierenden dynamische Strukturfaktoren [86].

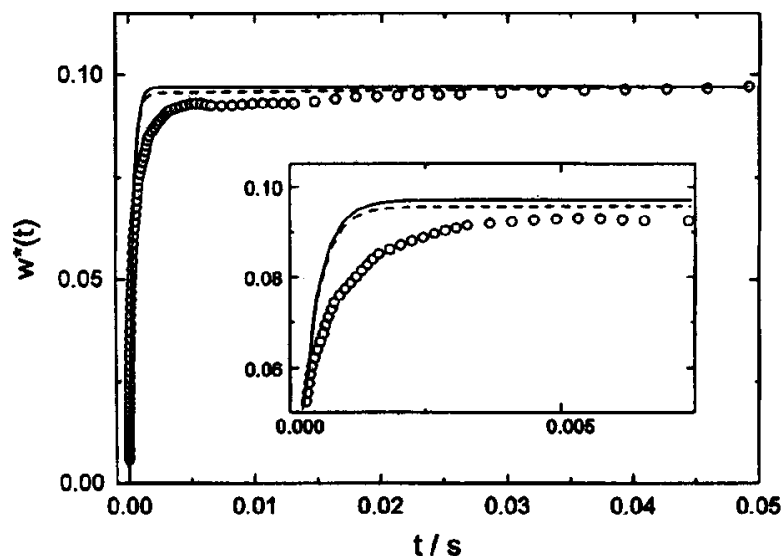


Abbildung 3.17: Mittelere Verschiebungsquadrat von Tracerpartikeln im kolloidalen Kristall. Die offenen Kreise stellen das aus Autokorrelationsfunktionen verschiedener Streuwinkel gewonnene mittlere Verschiebungsquadrat einer kristallinen Probe dar. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind Kurvenanpassungen eines Brownschen Oszillator Modells [86].

hierfür sind die verschiedenen dynamischen Mechanismen in kolloidalen Polykristallen, die sich auf verschiedenen Zeitskalen abspielen:

- Diffusive Bewegung um die Ruhelage
- Direkte Diffusionsmechanismen im kristallinen Bereich
- Indirekte Diffusionsmechanismen im kristallinen Bereich
- Korngrenzendiffusion
- Austauschprozesse zwischen Korngrenzen und Kristalliten
- Reifungsprozesse
- Spannungsabbau im Material
- Translations- und Rotationsbewegung der Kristallite

Eine theoretische Betrachtung dieses komplexen Sachverhaltes ist zum derzeitigen Zeitpunkt nicht bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, eine qualitative Beschreibung des zeitlichen Verlaufes der Autokorrelationsfunktion auf Basis obiger physikalischer Prozesse zu erarbeiten.

### 3.3 Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper

#### 3.3.1 Elastizität von Einkristallen

Jede beliebige Deformation eines kristallinen Festkörpers kann durch eine Überlagerung von Normalspannungen (Druck- oder Zugspannungen) entlang der und von Tangentialspannungen

(Scherspannungen) um die Koordinatenachsen erzeugt werden. Die Kräfte  $F_i$  in Richtung  $i$  greifen immer paarweise an den Flächen des Festkörpers an, bei Druckspannungen normal und bei Scherspannungen tangential zur entsprechenden Fläche. Die Spannung  $\sigma_{ij}$  ergibt sich aus dem Verhältnis der angreifenden Kraft zur Fläche  $A_j$ , wobei  $A_j$  die Fläche normal zur  $j$ -ten Achse bezeichnet.

$$\sigma_{ij} = \frac{F_i}{A_j} \quad (3.72)$$

Die aus der Deformation des Festkörpers resultierende Dehnung bzw. Scherung kann durch Dehnungs- bzw. Scherkomponenten  $\varepsilon_{mn}$  beschrieben werden. Die Dehnungskomponente kann über das Verhältnis der Verschiebung  $\Delta r_m$  eines Punktes zu seiner Koordinate  $r_n$  im kräftefreien Zustand, ein Scherung um die  $l$ -te Achse durch den Scherwinkel  $\varphi_l$  ausgedrückt werden.

$$\varepsilon_{mn} = \frac{\Delta r_m}{r_n} \stackrel{m \neq n}{=} \varphi_l \quad (3.73)$$

Den allgemeinen Zusammenhang zwischen Verzerrungen und Spannungen liefert das Hooksche Gesetz, welches für einen Kristall folgende Form annimmt [111]:

$$\varepsilon_{mn} = S_{mnij} \sigma_{ij} \quad (3.74)$$

$S_{mnij}$  ist der Spannungs-Dehnungstensor. Die Elemente dieses Tensors sind die Elastizitätskoeffizienten des jeweiligen Kristalls. Diese Gleichung kann umgestellt werden:

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \quad (3.75)$$

wobei hier  $C_{ijmn}$  den Elastizitätstensor bezeichnet, dessen Konstanten Elastizitätsmodule genannt werden. Die 81 Koeffizienten sind jedoch nicht alle voneinander unabhängig. Man kann leicht zeigen, daß der Tensor symmetrisch ist. Weiter gibt es Symmetrieoperationen, unter denen der Elastizitätstensor invariant bleibt. Zahl und Art dieser Operationen hängen von der Kristallsymmetrie ab. Im allgemeinsten Fall gibt es 21 unabhängige elastische Konstanten [111, 112]. Die Elastizitätsmodule  $C_{ijmn}$  können aufgrund von Symmetriegründen der Übersichtlichkeit halber nach Voigt [113] einfacher als  $c_{\alpha\beta}$  bezeichnet werden:

$$\begin{array}{cccccc} \text{ij bzw. mn} & 11 & 22 & 33 & 23 & 13 & 12 \\ \alpha \text{ bzw. } \beta & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array} \quad (3.76)$$

Unter Berücksichtigung aller Kristallsymmetrien erhält man im kubischen System 3 voneinander unabhängige elastische Konstanten, die sich in der Indizierung nach Voigt wie folgt darstellen lassen:

$$\begin{array}{l} \sigma_{11} = c_{11}\varepsilon_{11} + c_{12}\varepsilon_{22} + c_{12}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{22} = c_{12}\varepsilon_{11} + c_{11}\varepsilon_{22} + c_{12}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{33} = c_{12}\varepsilon_{11} + c_{12}\varepsilon_{22} + c_{11}\varepsilon_{33} \\ \sigma_{23} = c_{44}\varepsilon_{23} \\ \sigma_{31} = c_{44}\varepsilon_{31} \\ \sigma_{12} = c_{44}\varepsilon_{12} \end{array} \quad (3.77)$$

Zusätzlich gilt für isotrope kubische Materialien folgender Zusammenhang:

$$c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \quad (3.78)$$



### 3.3.2 Elastizität polykristalliner Materialien

In einem isotropen polykristallinen Material gibt es keine Vorzugsrichtung entlang einer speziellen Kristallachse mehr und der makroskopische Schermodul ist über eine Mittelung der Elastizitätsmodule  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  gegeben. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß das elastische Verhalten der Korngrenzen nicht exakt erfaßbar ist. Die Spannungen in den verschiedenen Körnern ist in einem polykristallinen Material unterschiedlich. In den Korngrenzen müssen diese unterschiedlichen Spannungen ausgeglichen werden, damit der Festkörper homogen bleibt. Desweiteren bleiben an der Korngrenze nur die normale Spannungskomponente und die tangentielle Deformationskomponente konstant. In einem nicht absolut isotropen polykristallinen Material stellt die unterschiedliche Größe, Form und Orientierung der Körner ein weiteres Problem dar. Die effektiven elastischen Konstanten gehen hier aus einer nichttrivialen Mittelung über die Scherrichtung in den einzelnen Kristalliten entlang ihrer Orientierungsachsen hervor [114].

Selbst für einen rein isotropen polykristallinen Festkörper ist eine exakte Berechnung des makroskopischen Schermoduls aufgrund des Korngrenzenproblems nicht realisierbar. Für isotrope Materialien wurden die ersten Mittelungsverfahren Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts von Voigt und Reuss durchgeführt [115, 116]. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Körnern vernachlässigt, so daß man die effektiven elastischen Konstanten aus einer einfachen Mittelwertbildung erhält. Voigt mittelt dabei die Elastizitätsmodule und setzt eine kontinuierliche Deformation im Polykristall, also eine gleichbleibende Verscherung voraus. Reuss hingegen mittelt die Elastizitätskoeffizienten bei gleichverteilter Spannung. Aus den Mittelungsverfahren resultieren folgende Ergebnisse für den makroskopischen Scher- und Kompressionsmodul. Nach Voigt ergibt sich:

$$G^{voigt} = \frac{1}{5}(A - B + 3C), \quad K^{voigt} = \frac{1}{3}(A + 2B) \quad (3.79)$$

mit

$$3A = c_{11} + c_{22} + c_{33}, \quad 3B = c_{12} + c_{13} + c_{23}, \quad 3C = c_{44} + c_{55} + c_{66} \quad (3.80)$$

und nach Reuss

$$(G^{reuss})^{-1} = \frac{1}{5}(4A^* - 4B^* + 3C^*), \quad (K^{reuss})^{-1} = 3A^* + 6B^* \quad (3.81)$$

mit

$$3A^* = s_{11} + s_{22} + s_{33}, \quad 3B^* = s_{12} + s_{13} + s_{23}, \quad 3C^* = s_{44} + s_{55} + s_{66} \quad (3.82)$$

Die Konstanz der Scherung bzw. der Spannung ist in einem realen polykristallinen Material jedoch nicht erfüllt. Die Mittelung nach Reuss bzw. Voigt stellt somit zwei Extremfälle dar: Das Verfahren nach Reuss liefert zu niedrige, das Verfahren nach Voigt zu hohe Werte für den effektiven Schermodul. Hill [117] konnte zeigen, daß der makroskopische Schermodul von polykristallinen Metallen in guter Näherung dem arithmetischen Mittel der Werte von Reuss und Voigt entspricht:

$$G = \frac{1}{2}(G^{voigt} + G^{reuss}) \quad (3.83)$$

Auch neuere komplexere Mittelungsverfahren [118, 119] kommen zu mit Hill vergleichbaren Ergebnissen.

Aus Theorie, Experiment und Simulation resultiert folgender empirisch gefundener Zusammenhang zwischen dem makroskopischen Schermodul einer polykristallinen isotropen Probe und dem Elastizitätsmodul in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung im kubischen System [117, 118, 119, 6, 5, 120, 25, 121, 122]:

$$G = f_P c_{44}, \quad f_P \approx 0,5 \quad (3.84)$$

### 3.3.3 Elastizität kolloidaler Festkörper

Die elastischen Eigenschaften eines Kristalls hängen von der Struktur und von der Wechselwirkung unter den einzelnen Kristallbausteinen ab. Für kubische Systeme findet man folgende Zusammenhänge des Elastizitätsmoduls  $c_{44}$  und der Wechselwirkungsenergie  $V(r)$  zwischen zwei im Kristall benachbarten Partikeln [111, 123]:

$$c_{44 \text{ bcc}} = \frac{3\sqrt{3}}{4d^3} \left( \frac{4}{9} \left( \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right)_{r=d} d^2 + \frac{8}{9} \left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right)_{r=d} d \right) \quad (3.85)$$

$$c_{44 \text{ fcc}} = \frac{1}{\sqrt{2}d^3} \left( \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right)_{r=d} d^2 + \frac{3}{2} \left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right)_{r=d} d \right) \quad (3.86)$$

Hierbei bezeichnet  $d$  den Nächsten-Nachbar(NN)-Abstand. In kolloidalen Kristallen, die aus elektrostatisch stabilisierte Kolloidpartikeln gebildet werden, ist die Wechselwirkungsenergie über die MDA-Theorie gegeben:

$$V(r) = \frac{(Z^*e)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left( \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.87)$$

Unter Verwendung dieser Wechselwirkungsenergie und der Berücksichtigung der Partikelanzahldichte erhält man aus den Gleichungen 3.84, 3.85 und 3.86 den makroskopischen Schermodul für polykristalline kolloidale Festkörper:

$$G_{\text{bcc}} = f_P \frac{4}{9} n_p V(d) \kappa^2 d^2 \quad (3.88)$$

$$G_{\text{fcc}} = f_P \frac{1}{2} n_p V(d) (\kappa^2 d^2 - \kappa d - 1) \quad (3.89)$$

Die Steifigkeit eines kolloidalen Festkörpers hängt neben der Kristallstruktur von den Suspensionsparametern Partikelanzahldichte  $n_p$ , Fremdsalzkonzentration  $c_s$ , Partikelradius  $a$  und der effektiven Ladungszahl  $Z^*$  ab. Die Abbildungen 3.18 A), B) und C) zeigen den theoretischen Verlauf des Schermoduls für Partikel mit einem Durchmesser von  $2a = 120$  nm in Variation von  $n_p$ ,  $c_s$  und  $Z^*$ . Experimentell wurde das Verhalten des Schermoduls kolloidaler Polykristalle in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und der Fremdsalzkonzentration von Chaikin und Mitarbeitern [5] sowie Dubois-Violette und Mitarbeitern [6] untersucht. Die Abbildungen 3.19 zeigen hierzu Messungen aus beiden Arbeitsgruppen. Die gezeigten Daten können den theoretischen Verlauf des Schermoduls nur qualitativ bestätigen. Gründe dafür sind zum einen in der ungenauen Probenpräparation bzw. in der ungenauen Kenntnis der Suspensionsparameter und in den Fehlern der verwendeten Meßapparaturen/Meßtechnik zu suchen. Eine exakte Bestimmung des Verhaltens des Schermoduls kolloidaler Festkörper in Abhängigkeit von den Suspensionsparametern ist ein Ziel dieser Arbeit. Nachdem nun ein Überblick über die Physik in kolloidalen Modellsystemen gegeben wurde, werden im nächsten Kapitel die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden vorgestellt.

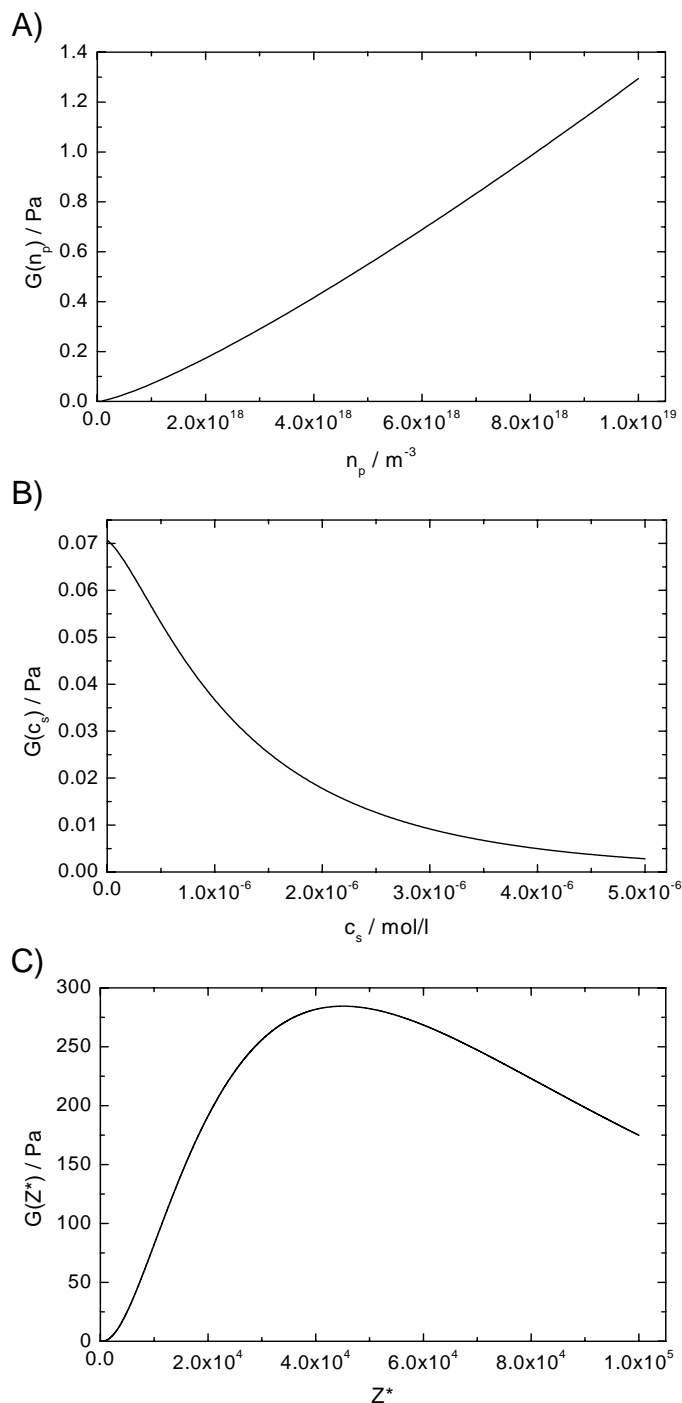


Abbildung 3.18: A) Schermodul  $G$  als Funktion der Partikelanzahldichte  $n_p$  ( $c_s = 0$ ,  $Z^* = 474$ ). Bei Erhöhung der Partikelanzahldichte nimmt der NN-Abstand ab und die inverse Abschirmlänge  $\kappa$  zu. Dadurch steigt  $G$  zunächst mit  $n_p^2$  an und fällt rein rechnerisch bei extrem hohen Teilchenanzahldichten, mit  $\exp(-n_p^{1/6})$  ab. Diese hohen Anzahldichten werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht, so daß der Schermodul hier monoton mit  $n_p$  zunimmt. B) Schermodul  $G$  als Funktion der Fremdsalzkonzentration  $c_s$  ( $n_p = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $Z^* = 474$ ). Bei Erhöhung der Salzkonzentration nimmt die inverse Abschirmlänge  $\kappa$  mit  $\sqrt{c_s}$  zu, und  $G$  fällt exponentiell mit  $\sqrt{c_s}$  ab. C) Schermodul  $G$  als Funktion der Ladungszahl  $Z^*$  ( $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $c_s = 0$ ). Mit zunehmender Ladungszahl steigt das Potential an der Oberfläche der Partikel, und  $G$  nimmt mit  $Z^{*3}$  zu. Gleichzeitig nimmt die inverse Abschirmlänge mit  $\sqrt{Z^*}$  zu, wodurch das Potential bei sehr hohen  $Z^*$  stark abfällt und  $G$  exponentiell mit  $\sqrt{Z^*}$  abnimmt.

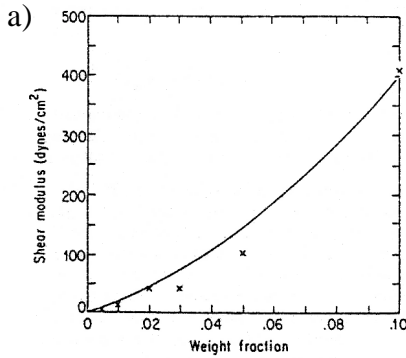


FIG. 5. Shear modulus of lattices of 0.109  $\mu$  spheres as a function of weight fraction.

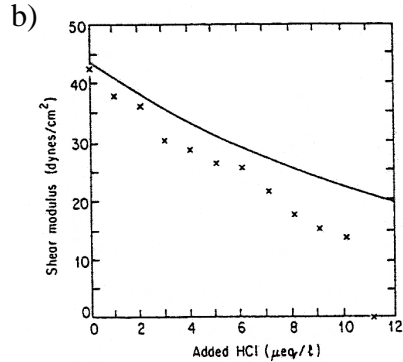


FIG. 3. Shear modulus of a sample of 0.109  $\mu$  spheres,  $n = 2.6 \times 10^{13}$  particles/cm<sup>3</sup>,  $\phi = 0.02$ , as a function of HCl concentration.

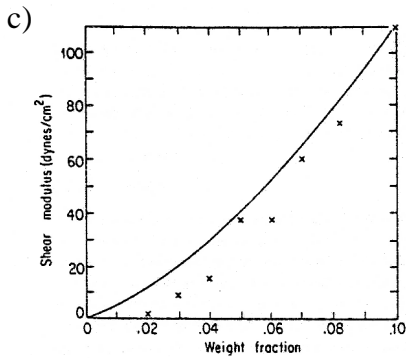


FIG. 6. Shear modulus of lattices of 0.220  $\mu$  spheres as a function of weight fraction.

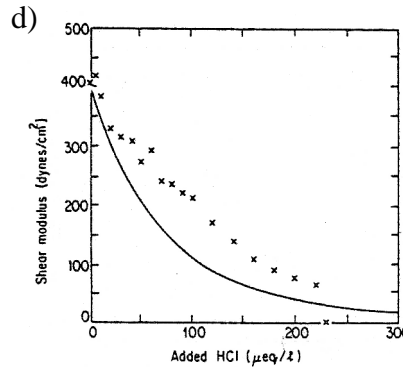


FIG. 4. Shear modulus of a sample of 0.109  $\mu$  spheres,  $n = 1.4 \times 10^{14}$  particles/cm<sup>3</sup>,  $\phi = 0.10$ , as a function of HCl concentration.

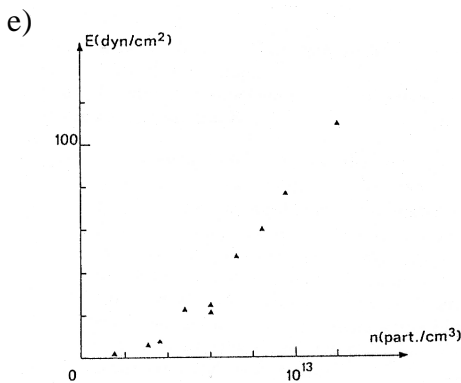


Fig. 8. — Variation of the elastic modulus as a function of the polymer particles concentration  $n$ .

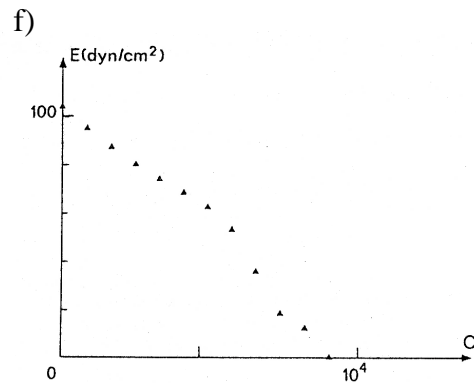


Fig. 10. — Elastic modulus variation as a function of the Na<sup>+</sup> ion concentration.

Abbildung 3.19: Schermodulmessungen in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und von der Salzkonzentration. a)-d) zeigen Messungen von Lindsay und Chaikin [5] an PS-Systemen mit Teilchendurchmessern von  $2a = 109 \text{ nm}$  (a), b), d)) und  $2a = 220 \text{ nm}$  (c). Die Linien stellen theoretische Vorhersagen für konstante effektive Ladungen dar. e) und f) zeigen Messungen von Dubois-Violette und Mitarbeitern [6] ( $2a = 100 \text{ nm}$ ).

## Kapitel 4

# Meßmethoden in der kolloidalen Festkörperphysik

### 4.1 Statische Lichtstreuung

Zur Strukturanalyse in kolloidalen Modellsystemen kann die Meßmethode der statischen Lichtstreuung (SLS) verwendet werden. In den verwendeten Suspensionen besitzen die Kolloidpartikel einen Abstand von ca.  $1 \mu\text{m}$ . Dies entspricht der Längenskala der Lichtwellenlänge sichtbaren Lichtes und es können so Interferenzerscheinungen beobachtet werden. Die SLS entspricht somit der Röntgenstrukturanalyse in atomaren Systemen, mit dem Unterschied, daß in kolloidalen Systemen Teilchengröße, -abstände und die verwendete Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung um ca. einen Faktor  $10^3$  skaliert.

Im alltäglichen Leben begegnet uns die SLS in Form des blauen Himmels (Streustrahlung der Moleküle in der Atmosphäre) oder als undurchsichtiger Nebel (Mehrfachstreuung an Flüssigkeitströpfchen in der Luft).

Ursache der Lichtstreuung sind räumliche Variationen des Brechungsindex im beobachteten Streuvolumen. Das einfallende Licht induziert durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Streuzentren ein zeitlich veränderliches elektrisches Moment. Der durch das E-Feld der einlaufenden Welle angeregte schwingende Dipol strahlt Licht der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab. Besteht das Streuvolumen aus einem Medium mit konstantem Brechungsindex, so resultiert eine destruktive Interferenz der Streustrahlung der einzelnen Dipole. Es kommt zur absoluten Auslöschung der Streustrahlung, nur der in Vorwärtsrichtung gestreute Anteil bleibt erhalten. Existiert hingegen eine räumliche Brechungsindexvariation auf der Längenskala der Lichtwellenlänge wird die Streustrahlung nicht ausgelöscht und es resultieren positive Interferenzen.

Die Herleitung der allgemeingültigen Streutheorie findet sich in vielerlei Literatur [124, 125, 126, 127]. Im Rahmen dieser Arbeit werden im weiteren die Grundzüge der SLS kurz dargestellt. Als Streuzentren werden ausschließlich sphärische Partikel betrachtet. Die grundlegenden Theorien der SLS gehen auf das Schaffen von Rayleigh, Debye und Mie zurück [128, 129, 130]. Je nach Verhältnis des Teilchendurchmessers  $a$  zur Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichts und des Brechungsindexunterschieds der kolloidalen Partikel und des Dispersionsmediums  $n_{part} - n_{med}$  unterscheidet man drei unterschiedliche Fälle. Bei der Rayleigh-Streuung ist die Teilchengröße klein gegenüber der Lichtwellenlänge ( $2a \ll \frac{1}{10}\lambda$ ) und man kann das Teilchen als punktförmigen Oszillator (Dipol) auffassen. Die Berechnung der Streuintensitäten ist hier relativ einfach. Sind die Partikel größer ( $\frac{1}{10}\lambda \ll 2a \ll \frac{1}{2}\lambda$ ) und der Brechungsindexunterschied zwischen Teilchen und Medium sehr gering ( $4\pi a(n_{part} - n_{med})/\lambda \ll 1$ ), kann die Theorie der Debye-Streuung (auch Rayleigh-Debye-Gans-Näherung genannt) verwendet werden. Ist die Teilchengröße größer als die Hälfte der Lichtwellenlänge und der Brechungsindexunterschied groß, muß die Mie-Streutheorie verwendet werden. In der Mie-Theorie werden die Maxwellgleichungen der Elektrodynamik für spezielle Geometrien, die durch das Streuproblem gegeben sind, gelöst. Die Mie-Theorie beinhaltet die Rayleigh- und die Debye-Streuung. Ihre Lösungen sind jedoch recht kompliziert und algebraisch nicht geschlossen darstellbar.

Der prinzipielle Aufbau eines statischen Lichtstreuexperimentes ist in Abbildung 4.1 darge-

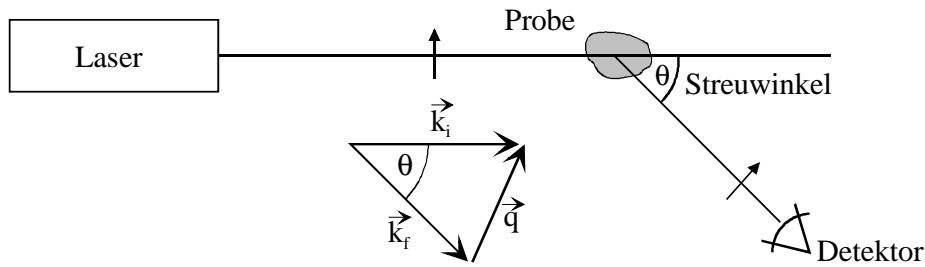


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau eines Lichtstreuexperimentes.

stellt. Ein senkrecht zur Streuebene polarisierter Laserstrahl mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  beleuchtet das Streuvolumen. Das Feld der einlaufenden Welle ist über folgende Wellengleichung gegeben:

$$E_i = E_0 e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)} \quad (4.1)$$

Das gestreute Licht passiert einen Analysator, dessen Polarisationsachse parallel zur Polarisationsachse des einfallenden Strahls angeordnet ist, und wird unter einem Streuwinkel  $\Theta$  detektiert. Gemessen wird die zeitlich gemittelte Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels. Die Differenz zwischen den Wellenvektoren des beleuchtenden und des gestreuten Strahls definiert den Streuvektor  $\vec{q}$ , der den Streuprozess im reziproken Raum charakterisiert:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (4.2)$$

Für den elastischen Streuprozess  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = 2\pi n_{med}/\lambda$  ergibt sich der Impulsübertrag als:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n_{med}}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (4.3)$$

Das Streuvolumen selbst soll isotrop, nicht absorbierend, nicht magnetisch oder elektrisch leitend sein. Das Medium besitze eine durchschnittliche Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{med}$ , die lokale Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\vec{r})$  sei über die ortsabhängigen Fluktuationen  $\delta\epsilon(\vec{r})$  gegeben:

$$\epsilon(\vec{r}) = \epsilon_{med} + \delta\epsilon(\vec{r}) \quad (4.4)$$

Die Streuung an der Suspensionsflüssigkeit sei gegenüber der Streuung an den Partikeln vernachlässigbar. Die Streuwahrscheinlichkeit soll jedoch so gering sein, daß keine Mehrfachstreuungsprozesse auftreten. Das elektromagnetische Feld der einlaufenden Welle soll durch den Streuprozess nicht gestört werden.

#### 4.1.1 Streuung am Einzelteilchen

Unter obigen Voraussetzungen ist das gestreute elektrische Feld eines einzelnen Teilchens über

die 1. Bornsche Näherung gegeben [125] :

$$E_f = \frac{E_0 k_f^2}{4\pi r_D} e^{i\vec{k}_f \vec{r}_D} \int_V \delta\epsilon(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \quad (4.5)$$

Der vordere Teil der Gleichung wird von der Geometrie der Streuanordnung bestimmt und beschreibt die Ausbreitung der Streuwelle vom Teilchen zum Detektor.  $r_D$  ist hier der Abstand des Detektors vom streuenden Teilchen. Die Winkelabhängigkeit der Streuung wird durch das Volumenintegral über das Streuvolumen in dieser Gleichung beschrieben und hängt von der Form des streuenden Partikels und dessen Brechungsindexverteilung ab.

Man definiert so das Streuvermögen eines Teilchens als

$$b(\vec{q}) = \int_V \delta\epsilon(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \quad (4.6)$$

und den Partikelformfaktor als

$$P(\vec{q}) = \left( \frac{b(\vec{q})}{b(0)} \right)^2 \quad (4.7)$$

Das Streuvermögen eines sphärischen Teilchens in Vorwärtsrichtung ist über das Partikelvolumen und die Brechungsindexvariation  $\delta n = n_{part} - n_{med}$  gegeben:

$$b(0) = \frac{4}{3} \pi a^3 \delta n \quad (4.8)$$

In einem statischen Lichtstreuexperiment wird nicht die Feldstärke, sondern die gestreute Lichtintensität gemessen.

$$I(\vec{q}) = \langle E_f E_f^* \rangle \quad (4.9)$$

Für die gestreute Lichtintensität einer Probe stark verdünnter Suspension mit  $N$  Partikeln im Streuvolumen  $V$ , in der die Partikel keine langreichweitige Wechselwirkung besitzen, so daß ihre Position unkorreliert ist, folgt :

$$I(\vec{q}) = \frac{I_0 k_f^4}{(4\pi r_D)^2} N b(0)^2 P(\vec{q}) \quad (4.10)$$

$I_0$  bezeichnet hier Lichtintensität des beleuchtenden Laserstrahls.

Für den Fall sphärischer Partikel kann der Partikelformfaktor mit Hilfe der Mie-Theorie bestimmt werden. Die Integration über das Partikelvolumen ist ausführbar, wenn alle Felder in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden [124]. Sind die optischen Gangunterschiede innerhalb des Teilchens gering, kann die Entwicklung nach dem zweiten Term abgebrochen werden. Bei Teilchen, die einen geringen Brechungsindexunterschied zum äußeren Medium aufweisen und/oder die klein gegen die Wellenlänge sind, ist dies der Fall. Es resultiert so aus der Mie-Theorie für den Formfaktor das ältere Resultat der Rayleigh-Debye-Gans Näherung (RDG). Für den Fall, daß die einfallende und die gestreute Lichtwelle senkrecht zur Streuebene polarisiert sind, erhält man für den Formfaktor nach RDG folgenden Ausdruck:

$$P_{RDG}(q) = \frac{9}{(qa)^6} (\sin(qa) - qa \cos(qa))^2 \quad (4.11)$$

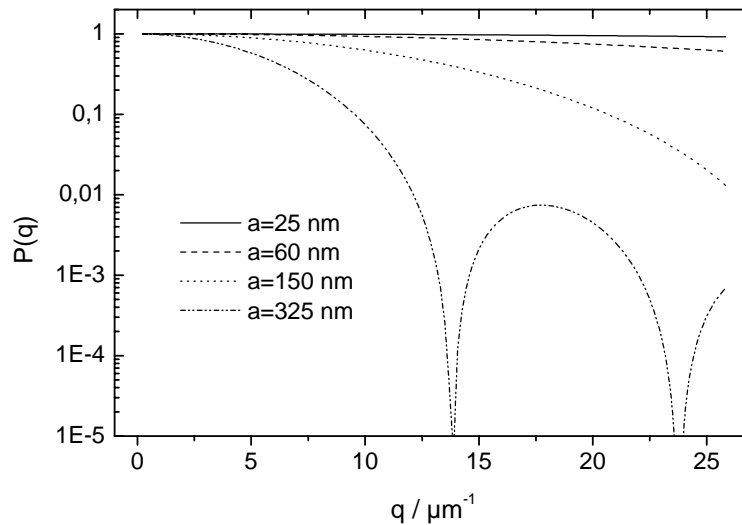


Abbildung 4.2: RDG-Formfaktor für verschiedene Partikelgrößen bei  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$  über einen Winkelbereich von  $0^\circ - 180^\circ$ .

Für den Fall der reinen Mie-Streuung kann der Partikelformfaktor mit Hilfe verschiedener Computerprogramme bestimmt werden. In dieser Arbeit wird hierzu das Programm "Mie-Tab" verwendet [131].

Abbildung 4.2 zeigt den Formfaktor nach RDG für verschiedene Partikelradien in der Streuebene senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes. Der Verlauf der Kurven ist stark von den Abmessungen der Teilchen abhängig. Kleine Teilchen streuen annähernd isotrop, für größere Partikel hingegen zeigt der Formfaktor lokale Minima. Der Verlauf der Kurven ist sehr empfindlich auf Änderung der Teilchengröße. Formfaktormessungen können daher ideal zur Teilchengrößenbestimmung verwendet werden. Durch Polydispersität und Anisotropie der Partikel treten Abweichungen von den idealen, monodispersen Formfaktoren sphärischer Partikel auf [132, 104, 38]. Diese können durch Wichtung des Formfaktors nach der Größenverteilung und der Teilchenform korrigiert werden.

#### 4.1.2 Konzentrierte fluide Suspensionen

In konzentrierten fluiden Proben besteht eine Korrelation zwischen den Positionen der einzelnen Partikel. Dies bedeutet, daß Interferenzerscheinungen zwischen den gestreuten Wellen der einzelnen Streuer entstehen. Die gemessene Streuintensität ist somit von der räumlichen Anordnung der Teilchen abhängig und ermöglicht so eine Strukturanalyse.

Den interpartikularen Interferenzen des Streufeldes wird in der SLS mit Hilfe des statischen Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  Rechnung getragen. Diesen kann man durch Normierung der gestreuten Lichtintensität der strukturellen Probe mit der gestreuten Lichtintensität einer wechselwirkungs-



freien Probe derselben Partikelanzahldichte und denselben Einzelstreuern erhalten:

$$S(\vec{q}) \equiv \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \quad (4.12)$$

$$= \frac{I(\vec{q})}{I_{\text{strukturlos}}(\vec{q})} = \frac{I(\vec{q}, N, b(0), P(\vec{q}))}{\frac{I_0 k_f^4}{(4\pi r_D)^2} N b(0)^2 P(\vec{q})} \quad (4.13)$$

Die Gesamtstreuintensität ist somit für Systeme sphärischer Partikel über folgenden Ausdruck gegeben:

$$I(\vec{q}) = \frac{I_0 k_f^4}{(4\pi r_D)^2} N b(0)^2 P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (4.14)$$

Der so erhaltene Strukturfaktor ist identisch mit dem in Kap. 3 definierten und ist mit der Paar-korrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  im Wesentlichen über eine Fouriertransformation verknüpft.

$$S(\vec{q}) = 1 + n_p \int_V (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \quad (4.15)$$

### 4.1.3 Streuung an kubisch kristallinen Ordnungen

Ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Kolloidpartikeln so groß, so daß sie sich nicht mehr bewegen können, geht die fluide Nahordnung der Suspension in eine kristalline Fernordnung über. Die Periodizität des Kristallgitters kann mit Hilfe von Gittervektoren beschrieben werden. Die Gitterpunkte sind miteinander über die Gittertranslation  $\vec{T}$  verknüpft:

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (4.16)$$

Im kubischen Kristallgitter stehen die Gittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  paarweise senkrecht aufeinander und besitzen alle die gleiche Länge  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = g$ .

Das als Berechnungsgrundlage in der Streutheorie verwendete reziproke Gitter kann über reziproke Gittervektoren dargestellt werden:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (4.17)$$

Die reziproken Gittervektoren sind mit den Gittervektoren des realen Gitters wie folgt verknüpft:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (4.18)$$

Die Lichtstreuung an den Partikeln eines kolloidalen Kristalls kann als konstruktive Interferenz von an parallelen Gitterebenen reflektierten Lichtes gedeutet werden. Abbildung 4.3 veranschaulicht die Braggsche Reflexionsbedingung. Der Abstand zweier Netzebenen, die über die Millerindices  $h, k, l$  definiert sind, ist im kubischen Gitter über folgende Relation gegeben:

$$d_{hkl} = \frac{g}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.19)$$

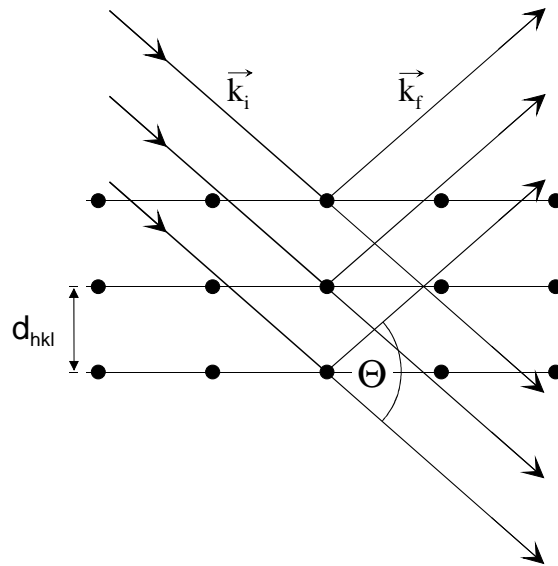


Abbildung 4.3: Bragg-Reflexion an Netzebenen.

Konstruktive Interferenz zwischen den an den Netzebenen gestreuten Lichtwellen entsteht dann, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$2d_{hkl} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = m \frac{\lambda}{n_{med}}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (4.20)$$

Im reziproken Raum bedeutet dies, daß nur dann Reflexe auftreten, wenn der Streuvektor gleich dem reziproken Gittervektor ist. Für kubische Systeme erhält man so:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n_{med}}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) = \frac{2\pi}{g} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.21)$$

Zur Bestimmung der Gitterstruktur in kubischen Systemen werden mehrere Reflexe benötigt. Durch systematische Auslöschung bestimmter Reflexe erhält man folgende Auswahlregeln, die in Abbildung 4.4 graphisch verdeutlicht sind [133]: In einer bcc-Struktur treten nur Reflexe auf, deren Summe der Millerindices gerade ist, bei einer fcc-Struktur kommen ausschließlich gerade oder ausschließlich ungerade Indices vor. Eine sc-Struktur zeigt hingegen alle möglichen Reflexe. Für weitere Details zur Strukturbestimmung von Festkörpern mittels Streumethoden siehe [134, 135, 136].

### Polykristalline Proben

In der Regel liegen Proben kolloidaler Kristalle in polykristalliner Form vor. Analog zum Debye-Scherrer-Verfahren der Kristallographie wird hier aufgrund zufälliger Orientierung der Kristallite die Bragg-Bedingung immer von einigen Kristalliten erfüllt, so daß alle möglichen Braggreflexe beobachtbar sind, ohne daß die Probe wie beim Einkristall speziell ausgerichtet und gedreht werden muß. Das erhaltene Streubild ist von der Anzahl der Kristallite im Streuvolumen und der Größe der Kristallite abhängig. Je größer die Anzahl der Kristallite im Streuvolumen ist, desto mehr Braggreflexe pro Netzebenenabstand können beobachtet werden. Bei sehr großer Anzahl bildet sich aus vielen Reflexen ein geschlossener Ring. Die Breite der einzelnen Reflexe bzw. der Debye-Scherrer-Ringe ist von der Anzahl der an der Streuung beteiligten Netzebenen pro Kristallit und somit von der Kristallitgröße abhängig. Man findet hierfür

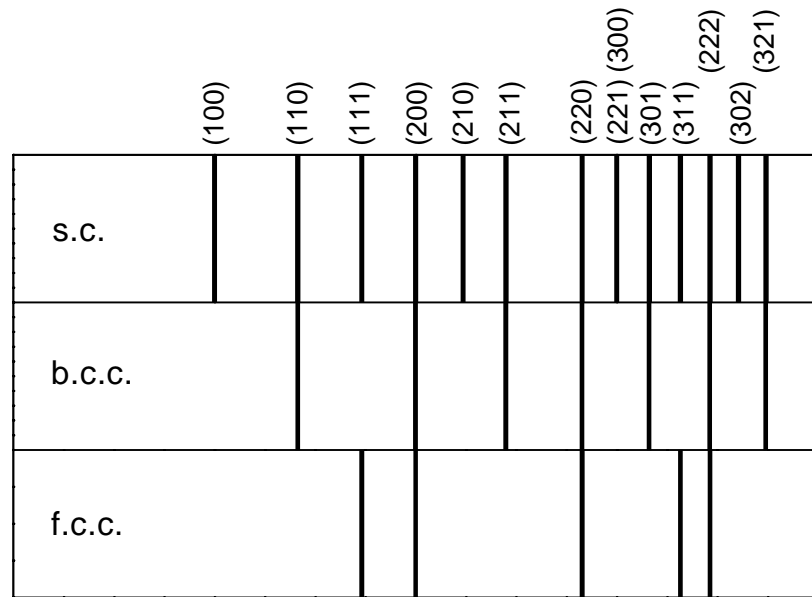


Abbildung 4.4: Reflexabfolge in kubischen Gittern.

folgenden Zusammenhang [134, 135, 136, 62]:

$$\Delta q = \frac{2\pi K_{hkl}}{L} \quad (4.22)$$

$\Delta q$  bezeichnet hier die volle Halbwertsbreite des Braggpeaks,  $L$  die Kantenlänge des als würfelförmig angenommenen Kristallits und  $K_{hkl}$  die Scherrerkonstante des jeweiligen Reflexes, die in der Größenordnung von eins liegt.

### Kosselringe

An hochkonzentrierten, mehrfachstreuenden, einkristallinen Proben können Kossellinien beobachtet werden [137, 138, 139]. Durch Abschwächung bestimmter Lichtkegel aus einer Kugelwelle, die vom Primärstrahl induziert wird, entstehen Kossellinien [140, 141]. Diese zeigen sich als Intensitätsminima im diffusen Streulicht der Probe. In Abbildung 4.5 ist der Entstehungsprozeß der Kossellinien verdeutlicht [142]. Der Laserstrahl trifft im Kristallgitter auf ein Partikel und dieses strahlt eine Kugelwelle ab. Das Streulicht passiert das Kristallgitter und wird als diffuses Streulicht detektiert. Licht, welches jedoch unter dem Braggwinkel  $\frac{\Theta}{2}$  auf eine Netzebene trifft, wird reflektiert und fehlt dem Streulicht der Kugelwelle. Der Schnitt dieses intensitätsgeschwächten Kegels mit dem Schirm ergibt die Kossellinie. Man spricht hier deshalb auch von inverser Braggstreuung. Die Achse des Kosselkegels liegt immer senkrecht auf der Netzebenenchar, die das fehlende Licht ausblendet. Die Orientierung des Primärstrahls zum Kristall ist hingegen ohne Bedeutung. Der Öffnungswinkel des Kosselkegels ist über

$$\Phi = \frac{\pi}{2} - \frac{\Theta}{2} \quad (4.23)$$

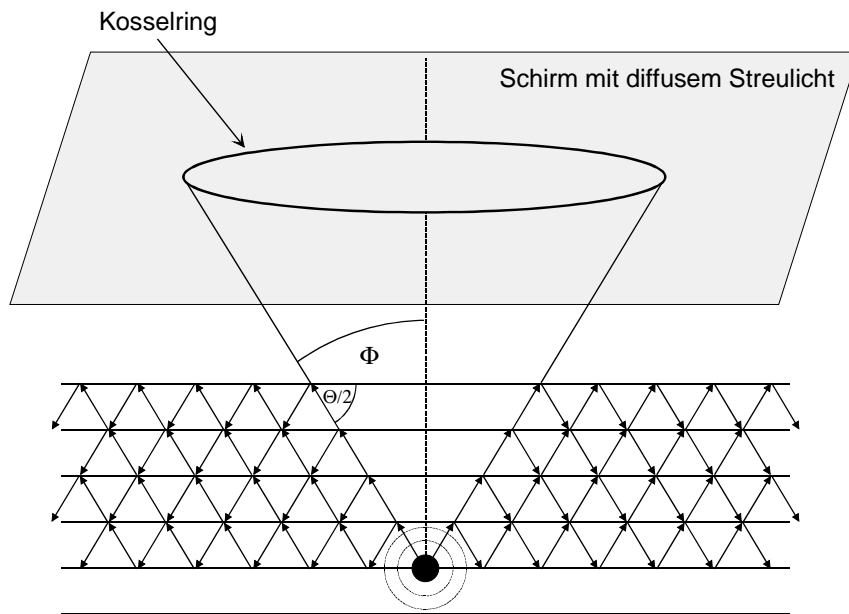


Abbildung 4.5: Entstehung von Kosselringen.

gegeben. Durch Einsetzen von  $\Phi$  in die Braggbedingung ergibt sich der Zusammenhang mit dem Netzebenenabstand:

$$2d_{hkl} \cos(\Phi) = \frac{\lambda}{n_{med}} \quad (4.24)$$

In Abbildung 4.6 sind die theoretischen Kosseldiagramme von bcc- (oben) und fcc-Einkristallen (unten) im Zentrum eines sphärischen Projektionsschirms für verschiedene Kristallorientierungen ((a) (110)-Ebene, (b) (111)-Ebene, (c) (100)-Ebene senkrecht zur Beobachtungsrichtung), sowie ein reelles Kosselmuster (rechts) eines verzwilligten fcc-Einkristalls auf einem sphärischen Projektionsschirm zu sehen [143]. Das Verhältnis von Wellenlänge zu Gitterkonstante ist

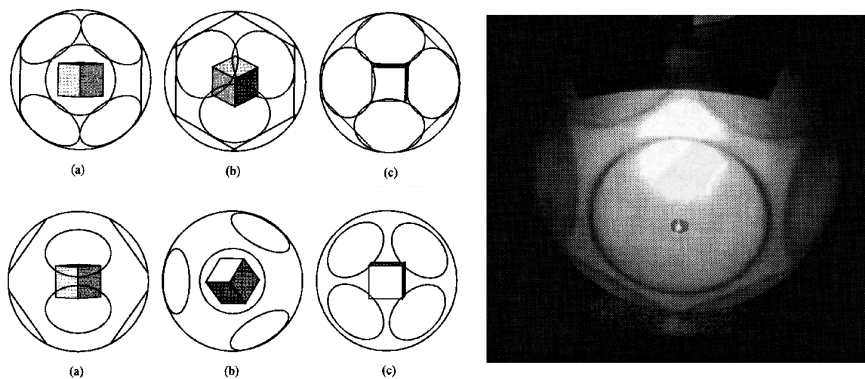


Abbildung 4.6: Kosselmuster eines bcc- (oben), fcc- (unten) und verzwilligten fcc-Kristalls (rechts) [143].

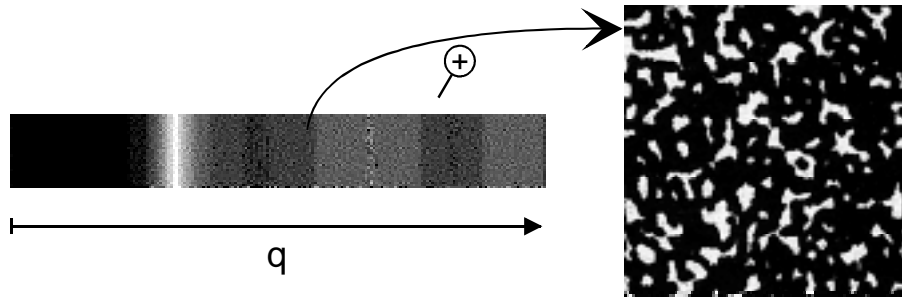


Abbildung 4.7: Streulicht einer fluiden Probe (links) und Specklemuster als vergrößerter Ausschnitt (rechts).

so gewählt, daß nur der erste Bragg-Reflex im zugänglichen  $q$ -Bereich liegt.

## 4.2 Dynamische Lichtstreuung

Betrachtet man die Frequenzverteilung des Streulichts in einem Lichtstreuexperiment an kolloidalen Suspensionen genauer, findet man eine Verteilung um die Frequenz der einfallenden Lichtwelle. Diese Verbreiterung der Rayleigh-Linie wird aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der streuenden Partikel durch den Doppler-Effekt hervorgerufen. Dieser Zusammenhang wurde 1964 von R. Pecora [144] aufgezeigt und experimentell von Cummins [145] bestätigt. Die Frequenzverbreiterung im Streulicht ist äußerst gering, so daß sie sich mit konventionellen optischen/spektroskopischen Methoden nur schwer oder gar nicht analysieren läßt.

Die Brownsche Bewegung der Teilchen ist in stochastisch verteilten Stoßprozessen begründet und ruft zeitliche Fluktuationen in der Streuintensität hervor. Diese können in der dynamischen Lichtstreuung (DLS) mit einem Frequenzanalysator oder einem Korrelator analysiert werden. Aus der so gewonnenen zeitlichen Autokorrelationsfunktion (AKF) erhält man Aussagen über das diffusive Verhalten der Partikel [146]. Die AKF einer zeitlich veränderlichen Größe  $A(t)$  ist wie folgt definiert:

$$\langle A(t) A(t + \tau) \rangle_T \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=t_0}^{t_0+T} A(t) A(t + \tau) dt \quad (4.25)$$

, wobei  $\tau$  hier die Korrelationszeit bezeichnet. In der DLS ist die Intensitätsautokorrelationsfunktion (IAKF)  $\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle_T$  für einen diskreten Streuvektor  $\vec{q}$  die experimentell zugängliche Größe.

Um eine aussagekräftige IAKF zu erhalten muß im DLS-Experiment Streulicht hoher Kohärenz detektiert werden [125]. Beleuchtet man mit Laserlicht eine raue Oberfläche oder auch eine kolloidale Suspension zeigt das Streulicht ein Specklemuster [147]. In Abbildung 4.7 ist links das Streulicht einer fluiden kolloidalen Probe auf einem Schirm dargestellt. Das Streumuster selber ist aus einem Specklemuster aufgebaut (vergrößerter Ausschnitt rechts). Das Specklemuster entsteht als Superposition aller gestreuter elektromagnetischen Wellen (Felder) aller

Streuzentren. Laserstrahlung der transversalen Grundmode ( $\text{TEM}_{00}$ ) zeigt ideale räumliche Kohärenz, das bedeutet daß Punkte der Wellenfront perfekt korrelierte Feldstärken besitzen. Ein Speckle entsteht dann, wenn gestreute Felder mit idealer Kohärenzbeziehung unter gleichem  $\vec{q}$  überlagert werden. Das beobachtete Specklemuster ist eine direkte Konsequenz der räumlichen Kohärenz der Laserstrahlung. Besitzt die einfallende Strahlung hingegen keine räumliche Kohärenz (Überlagerung vieler Moden), verwäscht das Specklemuster aufgrund der unkorrelierten Fluktuationen im E-Feld der einfallenden Welle. Ein Speckle stellt somit selbst eine Fläche idealer räumlicher Kohärenz dar. Die Wellenfront in einem Speckle ist eben, man betrachtet somit nur die transversale Grundmode (einen speziellen Zustand) des gestreuten Feldes. Die Größe der Speckles ist vom Streuwinkel, vom Laserstrahldurchmesser und der Konzentration der Streuzentren abhängig. Je größer der Streuwinkel, je kleiner der Strahldurchmesser und je niedriger die Streuzentrenkonzentration ist, desto größer werden die einzelnen Speckles. Specklemuster werden daher auch zur Oberflächenrauhigkeitsanalyse eingesetzt.

Das Specklebild einer kolloidalen Suspension ist nicht statisch, sondern zeigt zeitliche Fluktuationen. Durch die Brownsche Molekularbewegung ändert sich die Position der Streuzentren und somit das Interferenzmuster. Dabei verändert sich die Intensität der einzelnen Speckles, ihre Position jedoch nicht. Eine Korrelation der zeitlichen Intensitätsfluktuationen einzelner Speckles untereinander ist nicht gegeben. Eine Betrachtung vieler Speckles führt zu einer Auslöschung der Intensitätsfluktuationen.

Im klassischen DLS-Experiment verwendet man eine Anordnung von zwei Lochblenden, um den für den Detektor sichtbaren Bereich auf die Größe kleiner eines Speckles (Kohärenzfläche) zu beschränken. Die Kohärenzflächen in einem DLS-Experiment sind in der Größenordnung einiger  $10 \mu\text{m}^2$ . Seit Ende der 80er Jahre werden Monomode-Fasern als Empfangsoptik verwendet [148, 149, 150]. Eine Monomode-Faser stellt die ideale Empfangseinheit in einem DLS-Experiment dar, da sie nur Licht der transversalen Grundmode propagiert. Eine ausführliche theoretische Betrachtung der Verwendung von Einmodenfaser in der DLS und ein Vergleich mit dem klassischen Pinhole-Pinhole-Aufbau findet sich in [151]. Vorteile gegenüber dem Pinhole-Pinhole-Aufbau liegen unter anderen in der einfacheren Justage, im besseren Signal-Rausch-Verhältnis (kürzere Meßzeit), der Detektion von Licht mit ideal räumlicher Kohärenz (hoher Kohärenzfaktor  $\beta$ ) und der Verwendung beliebig großer Streuvolumina.

Eine allgemeine theoretische Betrachtung nebst vielerlei Anwendung der DLS findet sich in diversen Lehrbüchern [125, 152, 153, 154, 155]. Im Folgenden soll hier nur kurz auf die wichtigsten Relationen eingegangen werden. Um die zufälligen Intensitätsfluktuationen quantitativ zu analysieren, wird die IAKF gebildet, die wie folgt definiert ist:

$$G^{(2)}(\vec{q}, \tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=t_0}^{t_0+T} I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) dt \equiv \langle I(\vec{q}, t_0) I(\vec{q}, t_0 + \tau) \rangle_T \quad (4.26)$$

Analog ist die Feldstärkeautokorrelationsfunktion (FAKF) gegeben als:

$$G^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \langle E(\vec{q}, t_0) E(\vec{q}, t_0 + \tau) \rangle_T \quad (4.27)$$

Zur einfacheren Handhabung verwendet man in der DLS meist die normalisierten AKFen.

$$g^{(1,2)}(\vec{q}, \tau) = \frac{G^{(1,2)}(\vec{q}, \tau)}{G^{(1,2)}(\vec{q}, 0)} \quad (4.28)$$

In ergodischen Systemen kann die IAKF mit Hilfe der Siegert-Relation in die FAKF überführt werden.

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\vec{q}, \tau)|^2 \quad (4.29)$$

Hier bezeichnet  $\beta$  den Kohärenzfaktor. In einem idealen Lichtstreuexperiment besitzt  $\beta$  den Wert 1. Abweichungen vom Idealwert im Experiment können unter anderem durch mangelnde räumliche Kohärenz des beleuchtenden Laserstrahls, Justagefehler, Fehler in der Detektionsoptik und Detektornichtlinearitäten verursacht werden [156]. Im einfachsten Fall ist  $\beta$  über die Anzahl der detektierten Speckles  $n_{Sp}$  beziehungsweise der Moden des detektierten E-Feldes  $n_{Md}$  gegeben.

$$\beta = \frac{1}{n_{Sp}} = \frac{1}{n_{Md}} \quad (4.30)$$

Bedingung zur Anwendung der Siegert-Relation ist eine Gaußverteilung der Zählrate. Ist das betrachtete Meßvolumen groß gegenüber den räumlichen Korrelationen der Probe, ist dies der Fall. Die detektierte Lichtintensität ist dann als Superposition vieler unkorrelierter Signale gegeben.

Es ist somit möglich aus einem DLS-Experiment die FAKF zu erhalten. Diese ist direkt mit dem dynamischen Strukturfaktor  $F(\vec{q}, \tau)$

$$F(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))} \right\rangle_E \quad (4.31)$$

wie folgt verknüpft:

$$f(\vec{q}, \tau) = \frac{F(\vec{q}, \tau)}{F(\vec{q}, 0)} = \frac{F(\vec{q}, \tau)}{S(\vec{q})} = \frac{G^{(1)}(\vec{q}, \tau)}{G^{(1)}(\vec{q}, 0)} = g^{(1)}(\vec{q}, \tau) \quad (4.32)$$

Mit  $f(\vec{q}, \tau)$  ist hier der normierte dynamische Strukturfaktor bezeichnet. Der dynamische Strukturfaktor  $F(\vec{q}, \tau)$  ist über eine Fouriertransformation mit der van Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion  $G(\vec{r}, \tau)$  verknüpft, die über folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$G(\vec{r}, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))) \right\rangle_E \quad (4.33)$$

Diese Funktion beschreibt das Diffusionsverhalten im Ortsraum der Teilchen und gibt die relative Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen  $k$  zur Zeit  $\tau$  am Ort  $\vec{r}$  zu finden, wenn zur Zeit  $\tau = 0$  ein Teilchen  $j$  am Ort  $\vec{r} = 0$  war. Die van Hove-Funktion läßt sich durch Separieren der Indizes in einen Selbst-  $G_S(\vec{r}, \tau)$  und Distinct-Term  $G_D(\vec{r}, \tau)$  zerlegen:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \tau) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(\tau))) \right\rangle_E \\ &\quad + \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{k \neq j} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))) \right\rangle_E \\ &= G_S(\vec{r}, \tau) + G_D(\vec{r}, \tau) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Der Selbst-Term beschreibt die Selbstdiffusion der Partikel, der Distinct-Term bezieht die Wechselwirkung unter den Partikeln mit ein. Im Fall einer verdünnten wechselwirkungsfreien Probe muß nur der Selbst-Term berücksichtigt werden. Die Selbstdiffusion der Kolloidpartikel wird mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes beschrieben. Die Lösung dieser Differentialgleichung kann mit dem Selbst-Term der van Hove-Funktion identifiziert werden:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} G_S(\vec{r}, \tau) = D_0 \nabla^2 G_S(\vec{r}, \tau) \quad (4.35)$$

Durch räumliche Fouriertransformation erhält man schließlich den Zusammenhang mit der FAKF:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} g_S^{(1)}(\vec{q}, \tau) = D_0 \nabla^2 g_S^{(1)}(\vec{q}, \tau) \quad (4.36)$$

mit der Lösung

$$g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = e^{-\vec{q}^2 D_0 \tau} \quad (4.37)$$

und für die IAKF mit Hilfe der Siegert-Relation

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = e^{-2\vec{q}^2 D_0 \tau} + 1 \quad (4.38)$$

Aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_h} \quad (4.39)$$

kann so mittels der DLS der hydrodynamische Radius  $a_h$  von sphärischen Kolloidpartikeln bestimmt werden. Weiter kann die DLS eingesetzt werden, um u.a. kollektive Diffusionseffekte, Rotationsdiffusion, Schwingungen und Diffusion in kolloidalen Festkörpern zu untersuchen [38, 78, 157, 158].

### 4.2.1 Nichtergodische Proben

Die Meßmethode der DLS eignet sich hervorragend dazu, das dynamische Verhalten kolloidaler Systeme am Glasübergang zu untersuchen. Der in der Messung zugängliche Zeitbereich beträgt etwa  $10^{-7} - 10^4$  Sekunden, ein Zeitintervall, in dem typischerweise die dynamischen Prozesse in kolloidalen Suspensionen stattfinden. Gläser sind nichtergodische Systeme: Die Teilchen in solchen Materialien können nur eine räumlich limitierte Brownsche Bewegung um einen Satz fester Positionen ausführen - die Partikel sind in einem beschränkten Phasenraum gefangen. Eine solche Probe besteht folglich aus vielen Sub-Ensembles. Die Äquivalenz von Zeitmittel und Ensemblemittel ist nicht mehr gegeben, wenn nur eine geringe Anzahl von Sub-Ensembles betrachtet wird.

Das Specklemuster einer nichtergodischen Probe besitzt sowohl fluktuierende als auch statische Komponenten. In nichtergodischen Systemen stellt somit die gemessene Zählrate nicht mehr eine gaußsche Zufallsvariable dar und so darf die Siegert-Relation nicht mehr angewendet werden. Das nicht-gaußsche Verhalten des gestreuten Lichts hat seine Ursache in der eingeschränkten Bewegung der Teilchen.

Vermißt man eine nichtergodische Probe mit DLS, erhält man für  $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  unterschiedliche Resultate, wenn die Messungen an verschiedenen Orten in der Probe durchgeführt werden.



Man kann daher Nichtergodizität an einem variablen Kohärenzfaktor in verschiedenen Einzelmessungen identifizieren. Aus einer Einzelmessung resultiert somit nur eine zeitgemittelte IAKF  $g_{i,T}^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  für das betrachtete  $i$ -te Sub-Ensemble. Um eine ensemblegemittelte IAKF  $g_E^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  zu bestimmen, muß eine geeignete Mittelung über alle Sub-Ensembles der Probe durchgeführt werden. Auf die ensemblegemittelte IAKF kann dann die Siegert-Relation angewendet werden, um  $g^{(1)}(\vec{q}, \tau)$  erhalten. Es stehen verschiedene Mittelungsmethoden zur Verfügung:

1. Brute Force Mittelung [159, 160, 77]

$g_E^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  kann aus vielen voneinander unabhängigen IAKF-Einzelmessungen an verschiedenen Probenvolumina bestimmt werden, indem man die normierte IAKF mit dem Quadrat der dazugehörigen zeitgemittelten Intensität gewichtet, arithmetisch mittelt und auf das Quadrat der gemittelten Gesamtintensität aller Messungen normiert:

$$\begin{aligned} g_{E(N)}^{(2)}(\vec{q}, \tau) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{g_{i,T}^{(2)}(\vec{q}, \tau) \langle I_i(\vec{q}) \rangle_T^2}{\langle I(\vec{q}) \rangle_E^2} \\ &= N \frac{\sum_{i=1}^N \langle I_i(\vec{q}, 0) I_i(\vec{q}, \tau) \rangle_T}{\left| \sum_{i=1}^N \langle I_i(\vec{q}) \rangle_T \right|^2} ; \quad g_{E(N)}^{(2)}(\vec{q}, \tau) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} g^{(2)}(\vec{q}, \tau) \end{aligned} \quad (4.40)$$

Es muß mindestens über 50 räumlich unabhängige Fourierkomponenten gemittelt werden, um ein statistisch signifikantes Ensemblemittel zu erhalten [77]. Nachteile der Brute Force Methode liegen in der sehr langen Meßzeit. Sie ist daher auch nur für solche Proben geeignet, die im Rahmen der Meßzeit keine Reifungs- oder Alterungsprozesse zeigen.

2. Mittelung mit kontinuierlich bewegter Probe [160, 161]

Bei dieser Meßmethode wird die Probe kontinuierlich während der Messung der IAKF rotiert oder translatiert. Die so gemessene IAKF zerfällt bei einer charakteristischen Zeit  $\tau_{Sp}$ , die über die typische Verweildauer eines Speckles auf dem Detektor gegeben ist. Ist die Drehung der Probe sehr langsam, kann über genügend unabhängige Fourierkomponenten gemittelt werden. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß aussagekräftige IAKF nur zu kurzen Korrelationszeiten gewonnen werden können.

3. Interleaved Sampling [162, 163]

Bei der Interleaved Sampling Mittelung wird die Probe hingegen schrittweise rotiert. Während dieser Rotation werden parallel eine große Anzahl voneinander unabhängiger Korrelationsfunktionen für voneinander unabhängige Probenvolumina bestimmt. Bei der Probenrotation werden in äquidistanten Zeitschritten äquidistante Winkelschritte durchfahren. Zu jeder Probenposition wird in einem speziellen Korrelator die IAKF gebildet. Müller konnte so bis zu 4000 unabhängige Speckles (Sub-Ensembles) betrachten. Pro Probenumlauf muß wieder genau derselbe Speckle vom Detektor erfaßt werden, damit die IAKF für diese Probenposition bestimmt werden kann. Aus den vielen voneinander unabhängig bestimmten  $g_{i,T}^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  wird über Mittelung  $g_E^{(2)}(\vec{q}, \tau)$  berechnet. Das Interleaved Sampling stellt somit eine Hard- und Software optimierte Brute Force Mittelung dar. Die zugänglichen Korrelationszeiten sind durch die Rotationgeschwindigkeit der Probe ( $v_{rot} \sim 1Hz$ ) zu kurzen Zeiten hin beschränkt ( $\tau \geq 1/v_{rot}$ ).

4. Pusey-van Megen Mittelung [159, 164, 77]

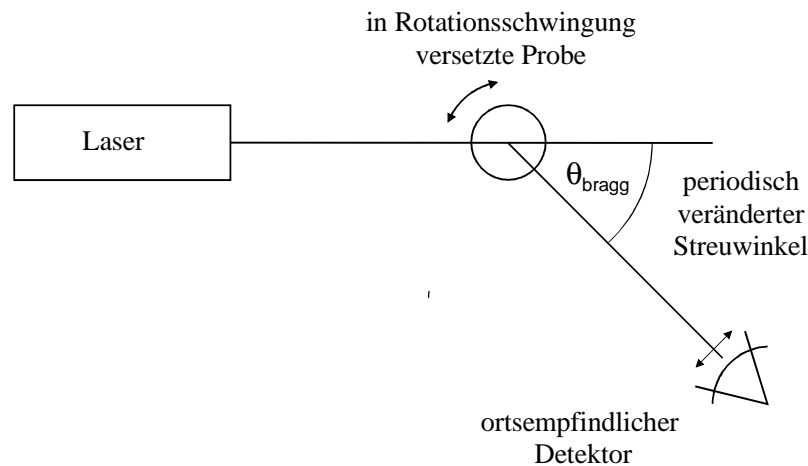


Abbildung 4.8: Prinzip der Torsionsresonanzspektroskopie.

Basierend auf einem Modell für ein nichtergodisches System, in dem sich die Teilchen in einer festen amorphen Phase befinden und nur räumlich limitierte Bewegungen um feste Positionen ausführen können, leiten Pusey und van Meegen ein Mittelungsverfahren ab, mit dem der dynamische Strukturfaktor aus einer einzigen DLS-Messung der zeitgemittelten IAKF an einem Sub-Ensemble bestimmt werden kann, wenn gleichzeitig die ensemblegemittelte Streuintensität gemessen wird. Als Resultat ihrer Überlegungen erhalten sie folgenden Ausdruck:

$$g_E^{(1)}(\vec{q}, \tau) = f(\vec{q}, \tau) = 1 + \frac{I_T}{I_E} \left( \sqrt{g^{(2)}(\vec{q}, \tau) - g^{(2)}(\vec{q}, 0) - 1 + 1} \right) \quad (4.41)$$

$I_T$  bezeichnet die zeitgemittelte Intensität der DLS-Einzelmessung,  $I_E$  ist das Ensemblemittel der statischen Streuintensität. Dieses kann durch Rotation oder Translation der Probe vor und nach der DLS-Messung bestimmt werden. Diese Methode liefert nur dann korrekte Resultate, wenn eine kohärente Detektion (hoher Kohärenzfaktor) gewährleistet ist [165].

### 4.3 Torsionsresonanzspektroskopie

Ein kolloidaler Festkörper kann durch periodische Anregung in eine erzwungene Schwingung versetzt werden, wobei das Schwingungsverhalten des Festkörpers von seinen elastischen Eigenschaften abhängt. Versetzt man den Festkörper in eine Torsionsschwingung, kann der Schermodul durch Analyse seines Schwingungsverhaltens bestimmt werden. Ein unter Bragg-Bedingung von der Probe gestreuter Laserstrahl (Abbildung 4.8) trifft auf einen ortsempfindlichen Photodetektor. Versetzt man die Probe in eine Torsionsschwingung mit sehr kleiner Amplitude, wird der Festkörper periodisch verschert. Dadurch ändert sich die Gitterkonstante periodisch und somit der Bragg-Winkel. Die periodische Änderung des Streuwinkels wird in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz detektiert und so das Resonanzverhalten der Probe bestimmt.

Um einen Zusammenhang zwischen Schermodul und Schwingungsverhalten herzuleiten, stellt man die Bewegungsgleichung eines schwingenden kolloidalen Festkörpers auf und löst diese für experimentelle Randbedingungen. Die folgende Herleitung basiert auf Arbeiten von Joanny

und Pieranski [166, 167, 168], die zum ersten Mal die Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) zur Bestimmung des Schermoduls an kolloidalen Festkörpern verwendeten.

Betrachtet man niederfrequente Schwingungen eines kolloidalen Festkörpers, so bewegen sich Partikel und Lösungsmittel in Phase, wobei die Bewegung der Partikel im Lösungsmittel durch elastische Kräfte und Reibungskräfte bestimmt wird:

$$0 = n_p \mu \left( \vec{v} - \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} \right) + G \Delta \vec{s} \quad (4.42)$$

Weiter gilt die Navier-Stokes-Gleichung, die im vorliegenden Fall folgende Form aufweist:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = n_p \mu \left( \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} - \vec{v} \right) + \eta \Delta \vec{s} \quad (4.43)$$

Hier ist mit  $\rho$  die Dichte des Lösungsmittels,  $n_p$  die Partikelanzahldichte,  $\mu = 6\pi\eta a$  der Reibungskoeffizient,  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels,  $G$  der Schermodul,  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit des Lösungsmittels und  $\vec{s}$  die Partikelauslenkung bezeichnet.

Kombination der beiden Gleichungen führt auf die Bewegungsgleichung des Systems:

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{s}}{\partial t^2} - \eta \Delta \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} - G \Delta \vec{s} = 0 \quad (4.44)$$

, die nun unter experimentellen Randbedingungen gelöst wird.

Bei sämtlichen Schermodulmessungen wird eine Zylinderküvette in harmonische Drehschwingung um die z-Achse versetzt (siehe Abbildung 4.9). Man betrachtet daher eine Küvette mit Radius  $R$ , die bis zur Höhe  $H$  mit einer Suspension gefüllt ist. Die Auslenkung dieser Suspension besitzt in Zylinderkoordinaten nur eine Komponente in  $\varphi$ -Richtung:

$$\vec{s} = (0, s_\varphi, 0) \quad (4.45)$$

Diese harmonische Schwingung mit der Kreisfrequenz  $\omega$  läßt sich komplex schreiben als:

$$s = s(r, z) e^{i\omega t} \quad (4.46)$$

Zur Lösung von Gleichung 4.44 muß nun der Laplace-Operator angewandt werden.

$$\Delta \vec{s} = \nabla (\nabla \cdot \vec{s}) - \nabla \times (\nabla \times \vec{s}) \quad (4.47)$$

$$\Delta \vec{s} = \left( 0, \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} - \frac{s}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial r} + \frac{\partial^2 s}{\partial r^2}, 0 \right) \quad (4.48)$$

Durch Einsetzen in 4.44 folgt:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial r} + \left( \frac{\rho \omega^2}{G + i\omega \eta} - \frac{1}{r^2} \right) s = 0 \quad (4.49)$$

Diese Gleichung wird nun in eine bekannte Differentialgleichung überführt. Dazu macht man einen Separationsansatz und substituiert  $r$ :

$$s(r, z) = \tilde{s}(r) \cdot \sin(k_z z) \quad (4.50)$$

$$\tilde{r} = r \sqrt{\frac{\rho\omega^2}{G + i\omega\eta} - k_z^2} = r\sqrt{c_1} \quad (4.51)$$

Es folgt eine Bessel'sche Differentialgleichung erster Ordnung.

$$\frac{\partial^2 \tilde{s}}{\partial \tilde{r}^2} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{r}} + \left(1 - \frac{1}{\tilde{r}^2}\right) \tilde{s} = 0 \quad (4.52)$$

Die Lösungen dieser Gleichung sind bekannt:

$$\tilde{s} = cJ_1(\tilde{r}) \quad (4.53)$$

Wobei  $J_1$  die Besselfunktion erster Ordnung und  $c$  eine beliebige Konstante ist. Die  $\varphi$ -Komponente der Auslenkung läßt sich somit schreiben als:

$$s(\tilde{r}, z, t) = cJ_1(\tilde{r}) \sin(k_z z) e^{i\omega t} \quad (4.54)$$

Im Folgenden werden die experimentellen Randbedingungen eingeführt. Dabei muß zwischen zwei möglichen Fällen unterschieden werden: Die Küvette kann entweder vollständig oder nur teilweise gefüllt sein (jeweils bis zur Höhe  $H$ ). Zunächst soll der Fall einer nur teilweise gefüllten Küvette betrachtet werden.

Die Suspension haftet am Boden, was durch die Sinusfunktion in 4.54 berücksichtigt wird. Weiterhin haftet die Suspension an der Wand:

$$s(R, z) = 0 \quad (4.55)$$

Daraus ergibt sich folgende Bedingung:

$$0 = J_1(\tilde{r})|_{r=R} = J_1(\sqrt{c_1}R) \quad (4.56)$$

Die Nullstellen von  $J_1$  sind bekannt:  $\mu_j = 3,832; 7,016; 10,173; 13,323; \dots$   $j = 1; 2; 3; \dots$  Es folgt schließlich die Beziehung:

$$\tilde{r} = \frac{\mu_j}{R} r \quad (4.57)$$

Die dritte Bedingung ergibt sich daraus, daß die Suspension als inkompressible Flüssigkeit behandelt wird. Daher dürfen keine Veränderungen an der Oberfläche auftreten.

$$\frac{\partial s(r, H)}{\partial z} = 0 \quad (4.58)$$

Es folgt direkt für  $k_z$  ( $m = 0; 1; 2; \dots$ ):

$$k_z = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{H} \quad (4.59)$$

Einsetzen der gefundenen Beziehungen in 4.54 führt zur endgültigen Lösung der Bewegungsgleichung für eine teilweise gefüllte Küvette:

$$s(r, z, t) = J_1\left(\frac{\mu_j}{R} r\right) \sin\left(\left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{H} z\right) e^{i\omega t} \quad (4.60)$$

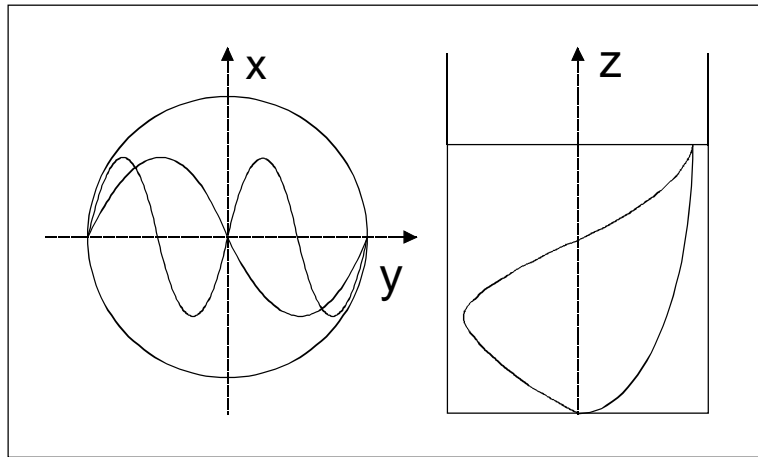


Abbildung 4.9: Schwingungsmoden in der  $xy$ -Ebene und der  $z$ -Richtung für eine teilweise gefüllte Küvette.

Die jeweils ersten beiden Schwingungsmoden ( $j = 1; 2$ ,  $m = 0; 1$ ) sind in Abbildung 4.9 graphisch dargestellt.

Für eine vollständig gefüllte Küvette kommt die Haftbedingung an der oberen Begrenzung hinzu. Es gilt jetzt ( $H =$  Füllhöhe):

$$s(r, H) = 0 \quad (4.61)$$

und es folgt analog :

$$k_z = (m + 1) \frac{\pi}{H} \quad (4.62)$$

Die Lösung der Bewegungsgleichung für eine vollständig gefüllte Küvette lautet also

$$s(r, z, t) = J_1\left(\frac{\mu_j}{R}r\right) \sin\left((m + 1)\frac{\pi}{H}z\right) e^{i\omega t} \quad (4.63)$$

Mit Hilfe der beiden Rechenregeln:

$$\frac{d}{dr}(rJ_1) = rJ_0 \quad (4.64)$$

$$\frac{d}{dr}J_0 = -J_1 \quad (4.65)$$

ergibt sich

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right) J_1\left(\frac{\mu_j}{R}r\right) = \left(\frac{1}{r^2} - \frac{\mu_j^2}{R^2}\right) J_1\left(\frac{\mu_j}{R}r\right) \quad (4.66)$$

Einsetzen der Lösungen 4.60 und 4.63 in die Bewegungsgleichung 4.49 führt unter Anwendung von 4.66 schließlich auf die beiden folgenden Beziehungen:

$$G = \frac{\omega_{jm}^2 \rho R^2}{\mu_j^2 + (m + \frac{1}{2})^2 \pi^2 \alpha^2} \quad (4.67)$$

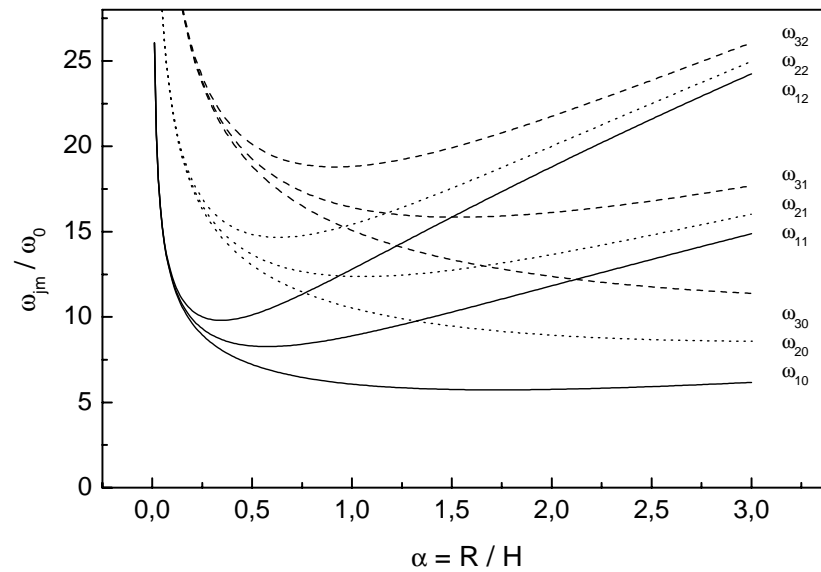


Abbildung 4.10: Lage der ersten Resonanzfrequenzen  $\omega_{jm}$  normiert mit  $\omega_0$  in Abhängigkeit von der Küvettengeometrie.  $\omega_0 = (G/r)^{1/2}/V^{1/3}$  ist eine bei konstantem Probenvolumen  $V$  von  $\alpha$  unabhängige Größe.

für die teilweise gefüllte Küvette und

$$G = \frac{\omega_{jm}^2 \rho R^2}{\mu_j^2 + (m+1)^2 \pi^2 \alpha^2} \quad (4.68)$$

für die vollständig gefüllte Küvette.  $\alpha = R/H$  gibt das Verhältnis von Radius zu Höhe des Probenvolumens an und wird daher Geometriefaktor genannt. Mit diesen Formeln läßt sich nun aus gemessenen Resonanzfrequenzen  $\omega_{jm}$  der Schermodul  $G$  errechnen.

Durch geeignete Wahl der Küvettenabmessungen kann man die Auflösung zwischen den Resonanzen optimieren. Für  $j = 1; 2; 3$  und  $m = 0; 1; 2$  ist in Abbildung 4.10 die Lage der Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit vom Parameter  $\alpha$  für eine teilweise gefüllte Küvette dargestellt. Bei sehr kleinen  $\alpha$  liegen Peaks mit gleichem  $j$  dicht nebeneinander. Wählt man  $1 < \alpha < 2$ , so erhält man eine scheinbar wahllose Abfolge der Peaks. In beiden Fällen ist die eindeutige Identifizierung im Experiment sehr schwierig. Für  $\alpha > 2$  und  $\alpha \approx 0,5$  erhält man eine deutliche Aufspaltung mit klarer Abfolge. Da bei größerem Küvetten Durchmesser störende Mehrfachstreuungseffekte stärker auftreten, ist  $\alpha \approx 0,5$  vorzuziehen. Die Graphen für eine vollständig gefüllte Küvette weichen nur minimal von den hier gezeigten Kurvenverläufen ab, und es gilt die gleiche Argumentation bezüglich der Wahl von  $\alpha$ .

## 4.4 Konduktometrie

Die Leitfähigkeit kolloidaler Suspensionen kann mit Leitfähigkeitsmeßgeräten erfaßt werden. Hierbei wird der elektrische Widerstand zwischen zwei Elektroden in der Suspension bei Wechselspannungen mit Frequenzen von mehreren hundert Hertz bestimmt.

Befinden sich in einem Lösungsmittel Salzionen, so ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  der Flüssigkeit über

die Elementarladung  $e$ , die Ladungszahl  $z_i$  der Ionensorte  $i$ , die Anzahldichte der jeweiligen Ionensorte  $n_{s,i}$  und die elektrophoretischen Mobilitäten der Ionen  $\mu_i$  gegeben [169]:

$$\sigma = e \sum_i z_i n_{s,i} \mu_i \quad (4.69)$$

Diese Formel kann jedoch nicht ohne weiteres auf Suspensionen geladener Kolloidpartikel übertragen werden: Der Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fremdsalzkonzentration zeigt für verschiedene Elektrolytarten qualitativ verschiedene Kurvenverläufe [170]. Um dennoch eine quantitative Beschreibung zu erhalten, wurde von Hessinger, Evers und Palberg ein Modell zur Leitfähigkeit kolloidaler Suspensionen vorgestellt, welches auf der unabhängigen Beweglichkeit aller Ionen in der Suspension beruht. Liegt nun eine wässrige Suspension geladener Partikel mit Fremdionen eines oder mehrerer Salze vor, kann die Leitfähigkeit der Suspension wie folgt beschrieben werden [170]:

$$\sigma = e Z_\sigma^* n_p (\mu_p + \bar{\mu}_+) + e n_s (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) + \sigma_0 + \sigma_B \quad (4.70)$$

hierbei bezeichnen  $Z_\sigma^*$  eine effektive transportierte Ladungszahl der Partikel,  $n_p$  die Partikelanzahldichte,  $n_s$  die Anzahldichte der Salzionen,  $\sigma_0$  die Eigenleitfähigkeit von Wasser,  $\sigma_B$  einen möglichen additiven Untergrund,  $\mu_p$  die Mobilität der Partikel und  $\bar{\mu}_+$  bzw.  $\bar{\mu}_-$  die arithmetisch gemittelten Mobilitäten der positiv bzw. negativ geladenen Ionen. Die gemittelten Mobilitäten ergeben sich aus den Einzelmobilitäten der Salzionen der Sorte  $i$  gewichtet nach ihrer Anzahl  $M_i$  pro Makroion:

$$\bar{\mu}_+ = \frac{\sum_i M_i^+ \mu_{i,+}}{\sum_i M_i^+}, \quad \bar{\mu}_- = \frac{\sum_i M_i^- \mu_{i,-}}{\sum_i M_i^-}, \quad M_i = \frac{n_{s,i} 1000 N_A}{n_p} \quad (4.71)$$

Die Mobilitäten können mit elektrophoretischer Lichtstreuung mit Hilfe der Laser-Doppler-Velocimetrie bestimmt werden [171, 172]. Für Kolloidpartikel sind die elektrophoretischen Mobilitäten unterhalb von Feldfrequenzen von 50 kHz konstant [173] und über einen sehr weiten Meßbereich von  $n_p$  unabhängig [172]. Das Leitfähigkeitsverhalten der Suspension ist weiter unabhängig von der Phase, in der sich das System befindet. Die Konduktometrie kann somit bei vollentsalzten Suspensionen zur Ladungs- oder Partikelanzahldichtebestimmung verwendet werden.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das Studium kolloidaler Festkörper. Wie in Kapitel 3 motiviert, sind die Struktur, das diffusive Verhalten und die elastischen Eigenschaften dieser Festkörper in Abhängigkeit von den Suspensionsparametern von besonderem Interesse. Die Proben können jedoch nicht von einem experimentellen Aufbau in den nächsten überführt werden, ohne daß sich dabei die physikalischen Eigenschaften der Probe verändern, da die Struktur und die Morphologie schon durch leichtes Schütteln verändert werden kann. Aus diesen Gründen wird ein apparativer Aufbau benötigt, der die Meßmethoden zur Bestimmung der strukturellen, der dynamischen und der elastischen Eigenschaften kombiniert und eine in situ Kontrolle der Suspensionsparameter erlaubt. Eine solche Meßapparatur ist jedoch kommerziell nicht erhältlich. Im nächsten Abschnitt dieser Arbeit wird daher die neu entwickelte Lichtstreuungskombinationsapparatur detailliert beschrieben und die meßtechnischen Möglichkeiten dieser Anlage vorgestellt.





## Kapitel 5

# Kombinationslichtstreuapparat

### 5.1 Aufbau der Kombinationslichtstreuapparat

Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind kolloidale Festkörper aus elektrostatisch stabilisierten, sphärischen Partikeln. Um eine maximale Wechselwirkung unter den Teilchen zu erreichen, werden diese im salzfreien Zustand präpariert. Daher kristallisieren diese Systeme schon bei niedriger Partikelanzahldichte und können über einen weiten Partikelanzahldichtenbereich (mehrere Dekaden) beobachtet werden. Um die Eigenschaften eines solchen Festkörpers genau zu charakterisieren, ist eine Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden nötig. Die Strukturbestimmung kolloidaler, polykristalliner Festkörper kann mittels statischer Lichtstreuung, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) [174, 175] oder Neutronenstreuung (SANS) [176, 177, 178] erfolgen. Ein SLS-Experiment ist vergleichsweise kompakt, einfach zu realisieren und kostengünstig. Ein weiterer Vorteil ist, daß der Streukontrast über das Dispersionsmedium so optimiert wird, daß er in der Regel auch für das Dynamik-Experiment optimal ist. Nachteil hingegen ist der beschränkt zugängliche  $q$ -Bereich und das Problem der Mehrfachstreuung bei hochkonzentrierten Suspensionen. Will man das Phasenverhalten am Glasübergang untersuchen, sind Aussagen über das dynamische Verhalten unumgänglich. Hierfür bieten sich die Forcierte Rayleighstreuung (FRS) [107] und die dynamische Lichtstreuung an. Der Vorteil der DLS gegenüber der FRS liegt darin, daß man das dynamische Verhalten der Systeme auf unterschiedlichen Längenskalen betrachten kann und so umfassendere Untersuchungen und Aussagen möglich sind. Als weitere zu betrachtende Eigenschaft wurde das elastische Verhalten ausgewählt, da man daran sehr gut Strukturänderungen der Probe identifizieren kann und direkte Informationen über den Verlauf und die Größe des Wechselwirkungspotentials erhält. Als Meßmethode stehen hier die Torsionsresonanzspektroskopie oder Scherexperimente mit herkömmlichen Rheometern [179, 180] zur Auswahl. Da die Proben bei niedrigen Partikelanzahldichten im salzfreien Zustand präpariert werden sollen, ist die Verwendung von Rheometern wegen der geforderten Salzfreiheit unmöglich.

Auf Grund des geringen Schermoduls von wenigen Pa sind kolloidale Kristalle und Gläser fragile Festkörper, deren physikalische Eigenschaften sich durch Transport oder Wechsel des Probengefäßes (Scherschmelzen, Bildung von Vorzugsorientierungen, Fremdioneneintrag) stark verändern können. Um kolloidale Festkörper jedoch genau charakterisieren zu können, sind Meßdaten der strukturellen, diffusiven und elastischen Eigenschaften einer wohldefiniert präparierten Probe erforderlich. Hierzu wird ein experimenteller Aufbau benötigt, der die Meßmethoden der SLS, der DLS und der TRS miteinander vereint. Die verschiedenen Experimente sollen in einem möglichst kurzen Zeitraum quasi simultan durchgeführt werden, so daß die Eigenschaften der Probe unverändert bleiben. Dabei soll eine hohe Präzision und Reproduzierbarkeit gewährleistet sein. Ein solch apparativer Aufbau ist nicht kommerziell erhältlich. In diesem Kapitel wird die zu diesem Zweck konstruierte Lichtstreu-kombinationsapparat vorgestellt und auf die verschiedenen verwendeten mechanischen, optischen und meßtechnischen Komponenten eingegangen. Die Justage und die Meßvorgänge werden beschrieben und die Leistungsfähigkeit (Performance) der Apparat überprüft. Letztes Jahr wurde von Phan und Mitarbeitern ein vergleichbarer speziell für HK-Systeme entwickelter apparativer Aufbau vorgestellt [158], der unter anderem im Space-Lab eingesetzt wurde und so die Bedeutung einer

solchen Kombinationsapparatur verdeutlicht.

### 5.1.1 Überblick

Um die gewünschten Anforderungen zu erfüllen, wurde ein Doppelarmgoniometer mit gegenläufiger, kollinear Beleuchtung konstruiert. Abbildung 5.1 zeigt das Schema des realisierten experimentellen Aufbaus in Aufsicht. Die Apparatur besteht aus einem Laser als Lichtquelle, zwei Sendeoptiken, dem Zweiarmgoniometer mit zwei Empfangsoptiken, einer Probe, einem Indexmatchbad, zwei Photomultipliern als Detektoren für die DLS, SLS und TRS, einer ortsempfindlichen Photodiode (PSD) als Detektor für die TRS, einem Lautsprecher zur Torsionsschwingungsanregung, meßsignalverarbeitender Elektronik und einem PC zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme. Das Experiment selbst ist auf einem schwingungsgedämpften optischen Tisch (Spindler und Hoyer) aufgebaut.

Die Probe befindet sich in einer zylindrischen Küvette innerhalb des Indexmatchbades. Matchbad und Meßzelle sind konzentrisch zur Drehachse des Goniometers ausgerichtet. Der Laserstrahl wird mit einem Strahlteiler in zwei Strahlen aufgespalten, die für die Beleuchtung des DLS-Experiments bzw. des SLS- und TRS-Experiments verwendet werden.

Für ein DLS-Experiment wird die Probe von der rechten Seite her mit einem fokussierten Laserstrahl beleuchtet ( $\vec{k}_{i\_DLS}$ ), das gestreute Licht ( $\vec{k}_{f\_DLS}$ ) mit der Optik des oberen Goniometerarms empfangen und mit einem Photomultiplier detektiert. Der aufgeweitete Sendestrahle für die SLS und die TRS ( $\vec{k}_{i\_SLS}$ ) fällt von der linken Seite auf die Probe und das gestreute Licht ( $\vec{k}_{f\_SLS}$ ) wird im SLS-Experiment mit der Empfangsoptik des unteren Goniometerarms eingesammelt und dessen Intensität mit einem Photomultiplier gemessen. Die Meßzelle kann für spezielle DLS- und SLS-Experimente um ihre Hochachse rotiert werden. Für die TRS wird die Probe mittels eines Lautsprechers und eines Gestänges in eine Rotationsschwingung um ihre Hochachse angeregt. Zum Nachweis der Torsionsresonanzschwingung kolloidaler Festkörper wird bei polykristallinen Proben ein positionsempfindlicher Photodetektor (PSD) eingesetzt, der Licht eines einzelnen schwingenden Braggreflexes detektiert. Alternativ kann bei nanokristallinen und glasartigen Proben die Detektionsoptik der SLS verwendet werden. Die Funktionsweise der drei verschiedenen Experimente wird in den Abschnitten 5.1.3 bis 5.1.5 detailliert dargestellt.

### 5.1.2 Zentrale Komponenten

Um eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der verschiedenen Experimente zu erreichen, müssen die einzelnen optischen Komponenten dauerhaft mit sehr geringer Toleranz aufeinander ausgerichtet sein. Dies bedarf unterschiedlicher zum Teil speziell konstruierter mechanischer Komponenten. Um die Laserstrahlen in allen Raumfreiheitsgraden zu verstellen, werden mehrere Spiegel und Spiegelhalter der Firma OWIS verwendet. Standardisierte optische Komponenten (Linsen, Pinholes, Polarisatoren...) werden, wenn nicht anders erwähnt, mit 3-bis 5-Achsenversteller (OWIS, 40mm-System) gehalten. In Abbildung 5.2 ist eine Seitenansicht des Goniometers dargestellt. Die z-Achse bezeichnet die Rotationsachse des Rotationsmeßtisches des Goniometers. Die y-Achse ist die Achse des beleuchtenden Laserstrahls, die xy-Ebene stellt die Streuebene dar. Die Goniometerarme befinden sich in der 0° bzw. 180° Position.

Auf einem computergesteuerten Rotationsmeßtisch (Newport) sind die beiden Goniometerarme (Eigenkonstruktion) montiert. Diese bestehen aus Aluminiumplatten, die miteinander verschraubt und verstiftet sind. Das Werkstück ist nach dem Zusammenbau endbearbeitet worden, so daß eine Orthogonalität der Arme zur Drehachse des Rotationstisches von ca. 1-5  $\mu\text{m}$  erreicht werden konnte. Auf den Goniometerarmen ist jeweils eine optische Schiene (OWIS,

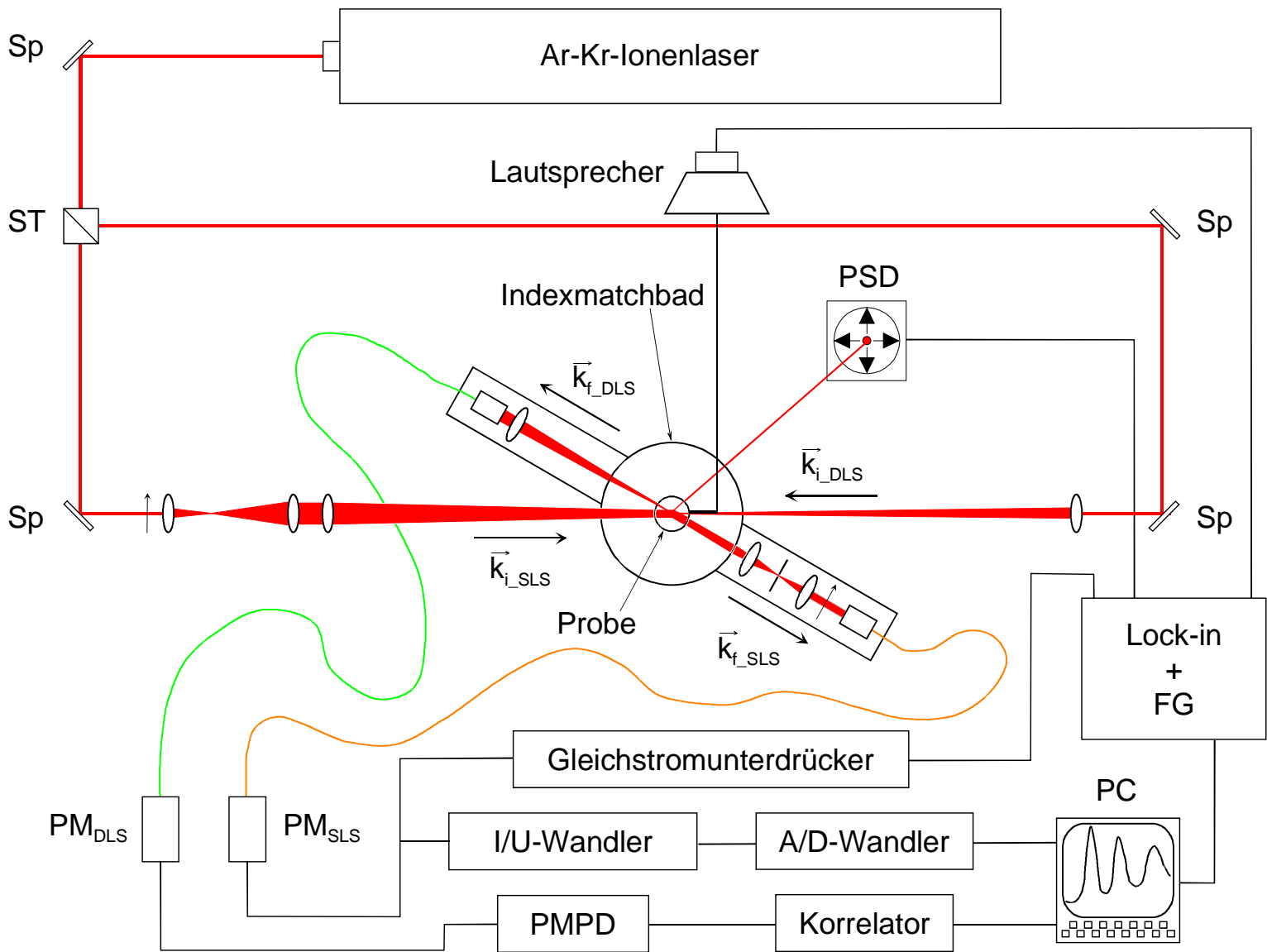
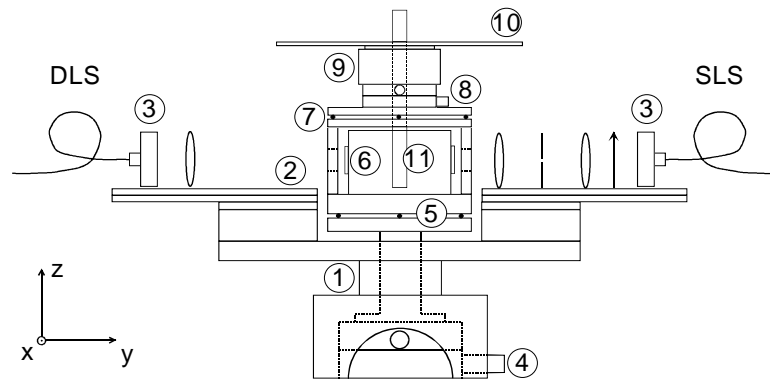


Abbildung 5.1: Apparativer Aufbau in Aufsicht.



- |                                       |   |  |
|---------------------------------------|---|--|
| ① Rotationsmeßtisch - Goniometer      | ⑤ Dreh-Taumelbasis mit Indexmatchbadhalterung | ⑨ Rotationsmeßtisch mit Küvettenhalterung  |
| ② Goniometerarm mit optischer Schiene | ⑥ Indexmatchbad mit aufgesetzten Fenstern     | ⑩ Anlenkung zu Rotationschwingungsanregung |
| ③ Faserkoppler                        | ⑦ Taumelbasis-Küvette                         |  |
| ④ XY-Versteller-Matchbad              | ⑧ XY-Versteller-Küvette                       | ⑪ Küvette                                  |

Abbildung 5.2: Seitenansicht des Goniometers.

40mm-System) montiert, die die verschiedenen optischen Komponenten der jeweiligen Detektionsoptik trägt. Die optischen Schienen können mittels Feinjustierschrauben in der xy-Ebene verstellt werden, so daß Parallelität mit der y-Achse erreicht werden kann. Eine Verstellung in z-Richtung ist aufgrund der hohen Fertigungsgenauigkeit der Goniometerarme nicht nötig.

Der Rotationsmeßtisch ist auf einen aus massiven Aluplatten aufgebauten Tisch (Eigenkonstruktion) geschraubt. Unter/Innerhalb dieses Tisches befindet sich ein großzügig dimensionierter xy-Verschiebetisch (sub- $\mu\text{m}$ -Verstellung, Feinmechanische Werkstatt), auf dem sich der zentrale Teil des Aufbaus (Matchbad, Probe) befindet. Die Dreh-Taumelbasis mit integrierter Indexmatchbadhalterung (Eigenkonstruktion) ist auf einem massiven Aluminiumzylinder montiert. Dieser Zylinder ist auf dem unteren xy-Tisch befestigt und durch die zentrale Öffnung des Rotationsmeßtisches geführt. Das Indexmatchbad mit plan aufgesetzten Ein- und Austrittsfenstern ist eine nach Absprache mit der Firma Hellma angefertigte Sonderedition. Die Dreh-Taumelbasis besteht aus zwei Aluminiumtellern, die über eine Fixierkugel und 2 Feinjustierschrauben gegeneinander vertaumelt werden können. Mittels einer weiteren Feinjustierschraube kann der obere Teller gegenüber dem unteren um die Fixierkugel verdreht werden. Über Federn werden die Teller gegeneinander fixiert. Das Matchbad wird auf dem oberen Teller mit drei Kunststoffbacken gehalten, die mit Nygonschrauben gegen den Boden des Gefäßes gepreßt werden. Durch die Elastizität der Schrauben ist gewährleistet, daß das Bad bei starken Temperaturunterschieden (Temperierung) aufgrund der thermischen Ausdehnung des Glases nicht zerbricht. Mittels der Dreh-Taumelbasis kann die Figurenachse des Matchbades parallel zur z-Achse und die Fensterflächen orthogonal zur Achse des Laserstrahls ausgerichtet werden. Mit dem unteren xy-Verstellers kann die Symmetrieachse des Bades kollinear zur Rotations-

achse des Goniometers gebracht werden. Hier kann eine Justagegenauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Bereich erreicht werden.

Zwei Aluminiumzylindersegmente sind in  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  Position auf dem Rand des oberen Tellers der Dreh-Taumelbasis montiert. Auf der Höhe des Laserstrahls sind diese mit zwei Schlitzbohrungen versehen. Auf die Zylindersegmente ist ein Aluminiumring geschraubt, der den oberen Teil der Konstruktion trägt. Um die Küvettenachse parallel zur z-Achse auszurichten, wird wieder eine Taumelbasis (Eigenkonstruktion) aus zwei Aluminiumtellern verwendet. Der untere Teller fungiert als Deckel für das Indexmatchbad. Um die Indexmatchflüssigkeit vor Staubeintrag zu schützen, ist im Deckel ein Viton O-Ring als Dichtung eingelassen. Damit die Dichtung gleichmäßig auf den Rand des Bades aufgesetzt werden kann, kann der Deckel mit drei Feinjustierschrauben gegenüber dem Aluminiumring vertaumelt und anschließend mit drei Imbusschrauben auf diesem fixiert werden. Die Teller der Taumelbasis besitzen eine zentrale Bohrung, durch die die Küvette geführt wird. Der obere Teller liegt über einem Viton O-Ring auf dem unteren auf und kann mit drei Feinjustierschrauben ausgetaumelt und mit drei Feingewindeschrauben fixiert werden.

Mit einem xy-Verschiebetisch mit zentralen freiem Durchgang (OWIS) kann die Symmetrieachse der Küvette auf die Rotationsachse des Goniometers gebracht werden. Dieser xy-Tisch ist auf die obere Platte der Taumelbasis geschraubt und trägt den oberen Rotationsmeßtisch (Newport) mit integrierter Küvettenhalterung (Eigenkonstruktion). Der computergesteuerte Drehtisch dient dazu, die Probe schrittweise oder kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit zu drehen. Im zentralen Durchgang des Rotationstisches ist die Probenhalterung so eingepaßt, daß die Figurenchse der Probenhalterung mit der Rotationsachse des Rotationstisches zusammenfällt (keine Abweichung im  $\mu\text{m}$ -Bereich meßbar). Die Probenhalterung ist so konstruiert, daß die Küvette mit einem Teflonkonus zentriert wird und durch eine Kugellagerung unabhängig vom Drehtisch rotiert werden kann (Rotationsschwingung mittels Lautsprecher). Auch beim Ausrichten der Probe kann eine Justagegenauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Bereich erreicht werden.

### Der Laser

In Lichtstreuexperimenten wird meist ein Laser als Lichtquelle verwendet. An die Lichtquelle werden in diesem Aufbau verschiedene Anforderungen gestellt:

- Die Lichtleistung muß groß genug sein, damit im DLS-Experiment genügend hohe Zählraten erreicht werden können, um kurze Meßzeiten für die IAKF zu erzielen.
- Der Laserstrahl sollte nur die transversale Grundmode ( $\text{TEM}_{00}$ -Mode) propagieren. Beimischung anderer Moden reduzieren den Kohärenzfaktor im DLS-Experiment ([181], vgl Abschnitt 5.2.2).
- Die Lichtleistung muß regelbar sein, um sie dem jeweiligen Experiment anzupassen und muß innerhalb der Meßzeit konstant bleiben.
- Die Beleuchtung muß kohärent sein.
- Um die Apparatur breitbandig nutzen zu können, soll ein breites Wellenlängenspektrum zur Verfügung stehen (kleine  $\lambda \rightarrow$  großer q-Bereich; großes  $\lambda \rightarrow$  geringe Turbidität).
- Die Polarisationsrichtung soll definiert sein.

Als Quelle für den Laserstrahl wird hier ein  $\text{Ar}^+$ - $\text{Kr}^+$ -Ionenlaser (Coherent, Innova 70 Spectrum) verwendet. Die Laserleistung ist regelbar und wird über einen Regelkreis auf der gewählten Leistung konstant gehalten. Die Tabelle gibt Übersicht über die verfügbaren Wellenlängen und deren Lichtleistung bei größter Apertur.

Farbe	Wellenlänge	Lichtleistung
rot	647,1 nm	>500 mW
gelb	568,2 nm	>200 mW
grün	530,9 nm	>150 mW
grün	520,8 nm	>150 mW
grün	514,5 nm	>500 mW
blau	488,0 nm	>500 mW
blau	457,9 nm	>50 mW
multiline		>3,5 W

Tabelle 5.1: Experimentell ermittelte Lichtleistung bei verschiedenen Wellenlängen.

Die transversale Lichtmode entspricht jedoch in allen Fällen nicht der  $TEM_{00}$ -Mode. So ist beispielsweise für die rote ( $\lambda = 647,1$  nm) eine  $TEM_{10}$ - und für die blaue Linie ( $\lambda = 488$  nm) eine  $TEM_{21^*}$ -Mode zu finden. Durch geeignete Wahl der Apertur kann in allen Fällen ein nahezu ideales gaußförmiges Strahlprofil erreicht werden, was jedoch Lichtleistungsverlust zur Folge hat.

### Die Rotationsmeßtische

Die Rotationsmeßtische dienen zur Drehung der Goniometerarme bzw. der Probe. Die computergesteuerten Tische müssen über

- eine hohe Winkelauflösung
- eine hohe Reproduzierbarkeit
- eine hohe Stabilität
- eine Drehbarkeit um  $360^\circ$
- eine genügend große Apertur
- eine sehr gute Konzentrität
- einen geringen Taumelfehler

verfügen. Bei diesem Aufbau kommen zwei Rotationsmeßtische vom Typ RTM80 der Firma Newport mit einer Winkelauflösung von  $0,001^\circ$  zum Einsatz. Sie besitzen einen freien Durchgang von 50 mm Durchmesser und werden mit einer PC-Einsteckkarte über ein selbstgeschriebenes C-Programm angesteuert. Der Taumelfehler liegt bei  $50 \mu\text{rad}$  und die Konzentrität ist kleiner  $5 \mu\text{m}$ .

### Das Indexmatchbad

Das Indexmatchbad dient dazu den Brechungsindexunterschied zwischen Luft und Probe auszugleichen, um so statische Reflexe zu minimieren. Das verwendete Matchbad wurde bei der Firma Hellma gefertigt und besteht aus Quarzglas (Suprasil,  $n_d^{20} = 1,458$ ). Als Matchflüssigkeit wird in diesem Aufbau Reinstwasser ( $n_d^{20} = 1,333$ ) oder Silikonöl (Fluka,  $n_d^{20} = 1,453$ ) verwendet. Es ist 70 mm hoch, hat einen Innendurchmesser von 80 mm und einen Außendurchmesser von 85 mm. Die äußere Zylinderfläche besitzen eine Ovalität von  $5 \mu\text{m}$ ; die innere hat eine Konzentrität von 0,04 mm auf die äußere bezogen. Es resultiert so ein maximaler Fehler im Streuwinkel von ca.  $0,01^\circ$  (Wasser als Matchflüssigkeit). Um den Glaskörper einfacher in der Anlage zu justieren, ist der obere Rand des Bades mit einer Genauigkeit von  $5 \mu\text{m}$  orthogonal zur Figurenachse gefertigt. Das Bad verfügt über zwei planparallele Eintrittsfenster. Dies hat den Vorteil, daß die beleuchtenden Laserstrahlen keine astigmatische Verzerrung erfahren und die Eingangsoptik weitgehend unabhängig von der verwendeten Indexflüssigkeit ist. Die

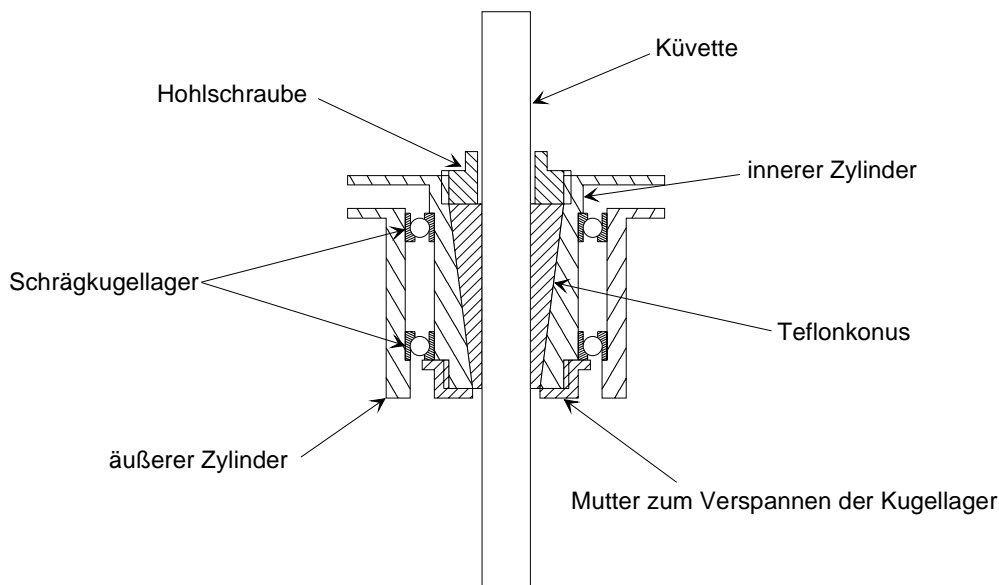


Abbildung 5.3: Schnitt durch die Probenhalterung.

Fenster besitzen eine Parallelität von  $0,25$  mrad zueinander sowie zur Symmetrieachse des Gefäßes. Es kann so zu einer maximalen Strahlabweichung von ca.  $25 \mu\text{m}$  in der Mitte des Bades kommen (Wasser als Matchflüssigkeit).

### Die Probenhalterung

Um die Probe mit einem Motor definiert drehen zu können, als auch mit einem Lautsprecher in eine Rotationsschwingung zu versetzen, wurde eine kugellagerte Probenhalterung konstruiert, die in einem Rotationsmeßtisch eingepaßt ist. Eine solche Probenhalterung muß

- einen einfachen und schnellen Probenwechsel
- bei einem Probenwechsel eine im  $\mu\text{m}$ -Bereich reproduzierbare Position in der Streuebene
- sowohl beim Rotieren mit dem Rotationsmeßtisch als auch mit dem Lautsprecher die Konzentrität in der Goniometerachse

gewährleisten. Abbildung 5.3 zeigt einen Schnitt durch die Probenhalterung mit Küvette. Um die Probe ohne Radialspiel drehen zu können, werden Schrägkugellager verwendet, die mit einer Mutter axial verspannt werden können. Der Konus aus Teflon wird über die Küvette geschoben und sorgt dafür, daß ihre Figurenachse mit der Drehachse der Halterung nach dem Einbau übereinstimmt. Mit der Hohl- und Mutter wird der Konus im inneren Zylinder fixiert. Der äußere Zylinder ist an die Apertur des Rotationsmeßtisches angepaßt, so daß die Küvettenachse mit dessen Rotationsachse übereinstimmt. Man erreicht so eine Gesamtkonzentrität kleiner  $5 \mu\text{m}$ .

### Die Küvetten

Die verwendeten Probengefäße müssen dicht gegenüber  $\text{CO}_2$ -Eintrag aus der Luft sein und folgende chemische sowie optische Kriterien erfüllen:

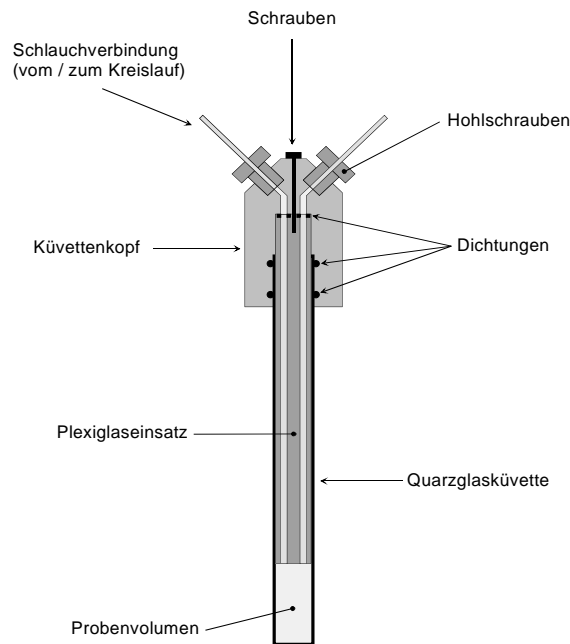


Abbildung 5.4: Durchflußküvette im Schnitt.

- Das Glas der Gefäße darf keine Fremdionen in die Suspension abgeben.
- Die Küvetten fungieren als optisches Element mit großer Brechkraft (Brechungsindexverhältnis 0,91, Küvetteninnenradius 4-5 mm) und dürfen daher nur geringe Ovalität aufweisen, um Meßfehler gering zu halten.
- Küvettenboden und Deckel müssen flach und orthogonal zur Küvettenwand sein, um in TRS-Experimenten korrekte Anschlußbedingungen für die longitudinalen Moden zu erhalten.
- Die Küvettenwände müssen über ihre Länge bestmögliche Konzentrizität zur idealisierten Figurenachse aufweisen, so daß in Höhe der Streuebene die Küvette im Zentrum des Goniometers plaziert ist.
- Das Glas muß optische Qualität besitzen.

Je nach Präparationsmethode und Experimentanforderung kommen unterschiedliche Probengefäße zum Einsatz. Standardgemäß werden Quarzglasküvetten mit 10 mm Außen- und 8 mm Innendurchmesser verwendet. Die Außenfläche besitzt eine Antireflexbeschichtung. Die Küvetten wurden nach Absprache mit der Firma Hellma bzw. der Firma Starna angefertigt. Die beste Charge der Firma Hellma verfügt über sehr geringe Fertigungstoleranzen: Der Fehler aufgrund von Konzentrizität und Ovalität beträgt maximal  $50 \mu\text{m}$  über eine Länge von 170 mm. Diese speziell angefertigten Lichtstreuküvetten können sowohl für Standpräparation als auch für Umlaufpräparation verwendet werden. Für die Umlaufpräparation wurde ein spezieller Küvetteneinsatz und ein Kuvettenkopf aus Plexiglas konstruiert (siehe Abbildung 5.4). Der Kreislauf zur Probenpräparation (siehe Kap. 6) wird über Schläuche mit dem Kuvettenkopf verbunden. Die Suspension fließt durch die Bohrungen im Kuvettenkopf und im Einsatz in das Probenvolumen und wieder hinaus. Kuvettenkopf und -einsatz sind über zwei Schrauben miteinander verbunden und an ihrer Schnittstelle mit vier Viton O-Ringen gedichtet. Zwei weitere



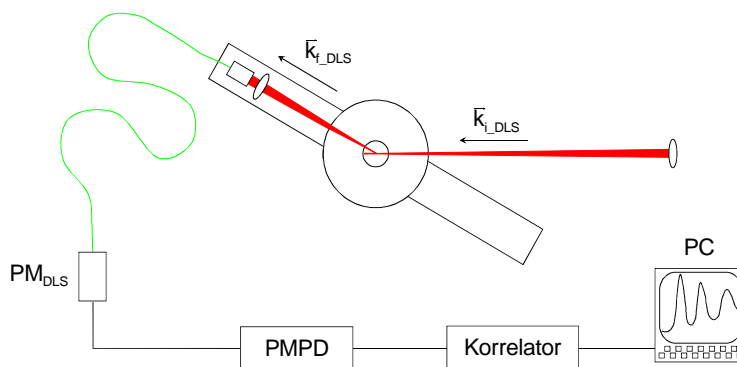


Abbildung 5.5: Prinzipieller Aufbau des DLS-Experiments.

O-Ringe dichten den Übergang Küvette-Küvettenkopf. Vorteile dieser Konstruktion sind neben einem wohldefinierten Probenvolumen mit geraden Wänden eine gute Durchmischung desselben.

Alternativ können für Standpräparationen kleine Gefäße mit Schraubdeckel (Supelco) in Kombination mit einem Adapter aus VA-Stahl verwendet werden. Diese haben einen Außendurchmesser von 11,7 mm, einen Innendurchmesser von 10 mm und ein Probenvolumen von 2 ml. Der Adapter hat einen Außendurchmesser von 10 bzw. 13,6 mm. Die Ovalität und Konzentrität liegt bei  $1 \mu\text{m}$ . Am unteren Ende besitzt er eine Bohrung, die auf den durchschnittlichen Außendurchmesser der Supelco-Küvetten angepaßt ist. Durch Heraussuchen der geeigneten Gläschen, können diese "saugend" in die Bohrung eingeführt werden, ohne sie weiter zu befestigen.

### 5.1.3 Das DLS-Experiment

Im experimentellen Aufbau für die DLS wird die Probe mit einem fokussierten Laserstrahl beleuchtet und das gestreute Licht unter einem definierten Streuwinkel detektiert (Abbildung 5.5). Als Empfänger dient eine Monomode-Faser in Verbindung mit einer Empfangslinse. Die Photonen werden mit einem Photomultiplier detektiert und das Meßsignal durchläuft eine Diskriminator-Pulswandler-Einheit. Die Rechteckpulse werden von einem digitalen Korrelator verarbeitet. Zur Experimentsteuerung wird ein PC verwendet.

#### Eingangsoptik

Die Sendeoptik hat die Aufgabe den Laserstrahl in die Probe zu fokussieren, um so eine hohe Lichtintensität auf einem kleinen Volumen zu bündeln. Dies ist nötig, um auch bei stark verdünnten Proben (hydrodynamische Radienbestimmung) adäquate Zählraten zu erzielen. Als Sendeoptik kommt hier eine plankonvexe Sammellinse (Spindler & Hoyer) mit einer Brennweite  $f_S = 400 \text{ mm}$  zum Einsatz. Man erhält so in Probenmitte einen Gaußschen Strahldurchmesser von ca.  $100 \mu\text{m}$  und eine Rayleigh-Länge von ca. 50 mm [182, 183]. Bei konzentrierten nichtergodischen Proben kann wahlweise auch mit einem aufgeweiteten Strahl gearbeitet werden. Dazu kann ein einfacher Beamexpander aus zwei Sammellinsen verwendet werden, dessen Brennweitenverhältnis speziell an das jeweilige Experiment angepaßt wird.

#### Detektionsoptik

Die Anforderungen an eine faseroptische Detektion in DLS-Experimenten, ihre Funktions-

weise und ihre Vorteile gegenüber dem klassischen Pinhole-Pinhole-Aufbau wurde in Kapitel 4 beschrieben. In diesem Aufbau kommt eine Monomode-Faser (OZ Optics Ltd.) in Kombination mit einer plankonvexen Sammellinse mit Brennweite  $f_E = 250$  mm (Spindler&Hoyer), dem Indexmatchbad und der Küvette zum Einsatz. Die Faser besitzt an einer Seite einen aufgesetzten Faserkollimator, am anderen Ende einen FC-Stecker; sie ist 3 m lang und hat einen Kerndurchmesser von  $3,5 \mu\text{m}$ . Der Kollimator ist mit einer achromatischen Sammellinse mit einer Brennweite  $f = 10$  mm ausgestattet. Die Faser akzeptiert so einen Strahldurchmesser von 2 mm bei einem Divergenzwinkel von  $0,35$  mrad. Der Faserkollimator ist auf einem xy-Kreuztisch (OWIS, 40mm-System) mit Hilfe eines Adapters (Eigenkonstruktion) montiert und kann so auf einem Viton O-Ring aufliegend in der Strahlachse ausgetaumelt werden. Auf der gegenüberliegenden Seite des Kreuztisches ist die Halterung für den Interferenzfilter angebracht (Eigenkonstruktion). Die Faser kann über den FC-Stecker mit einem Faserkoppler (OZ Optics Ltd., HPUC) verbunden werden, um für Justagezwecke rückwärtig zu beleuchten (siehe Kap. 5.2.2). Man erhält so einen Strahldurchmesser von ca.  $100 \mu\text{m}$  und eine Rayleigh-Länge von ca. 25 mm. Es resultiert in dieser Geometrie ein Probenvolumen von  $4,92 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  unter einem Streuwinkel von  $90^\circ$ . Für nichtergodische Proben kann wahlweise auch eine Detektionsoptik mit größerem Strahldurchmesser analog der SLS-Empfangsoptik verwendet werden.

### Photomultiplier und Diskriminator

Da die gestreuten Lichtintensitäten sehr klein sein können, müssen einzelne Photonen gezählt werden können. Als Detektor wird daher ein Photomultiplier eingesetzt (Hamamatsu; H5783P), der speziell für Single Photon Counting verwendet werden kann. Der Detektor ist sehr kompakt ( $5 \times 2,2 \times 2,2 \text{ cm}^3$ ). Grund hierfür ist eine neuartige Bauweise, in der keine einzelnen Dynoden mehr sondern Dynodengitter verwendet werden. Er wird mit einem FC-Stecker mit der Faser verbunden und über eine externe Spannungsversorgung (E-Werkstatt) versorgt. Um die Dunkelzählrate auf ein Minimum zu reduzieren, ist er in einem lichtdichten Kästchen untergebracht (Eigenbau).

Die Strompulse werden mit einer Diskriminator-Pulswandler-Einheit (ALV, PMPD) weiterverarbeitet. Sie werden verstärkt, durchlaufen einen Diskriminator und werden dann in TTL-Pulse verwandelt. Die Diskriminatorschwelle ist frei wählbar. Die Einheit zeichnet sich durch eine hohe Einzelpulsauflösung von 20 ns aus.

### Korrelator

Als Korrelator wird ein digitaler Korrelator (ALV, ALV 5000) verwendet, der als Steckkarte ausgeführt ist. Der Korrelator wird über eine Software (ALV) angesteuert. Auf die prinzipielle Funktionsweise soll hier nicht eingegangen werden, zur detaillierten Beschreibung empfiehlt sich [184, 185, 186].

### Monomode-Faser

Eine Monomode-Faser ist eine Lichtleitfaser mit Stufenprofil und sehr kleinem Kerndurchmesser. Sie funktioniert als optischer Wellenleiter, der für Wellenlängen größer als die Grenzwellenlänge  $\lambda_c$  nur die fundamentale transversale Grundmode ( $\text{TEM}_{00}$  bzw.  $\text{LP}_{01}$ ) propagieren kann. Die Grenzwellenlänge ist mit den Fasereigenschaften wie folgt verknüpft [187]:

$$\lambda_c = 2,613 \frac{d}{2} \sqrt{n_k^2 - n_m^2} \quad (5.1)$$

$d$  bezeichnet hier den Kerndurchmesser,  $n_k$  den Brechungsindex des Faserkerns und  $n_m$  des Fasermantels. Wird die Wellenlänge kleiner als die Grenzwellenlänge, können höhere Moden propagiert werden (Abbildung 5.6). Die Anzahl der möglichen Moden in einem Wellenleiter kann man mit folgendem Bild qualitativ leicht verstehen. Jedem Lichtstrahl, der den Wellenleiter durchläuft, kann man eine transversale elektromagnetische Planwelle zuordnen. Die totale Feldverteilung im Wellenleiter ist die Summe all dieser Planwellen. Damit eine Welle beim

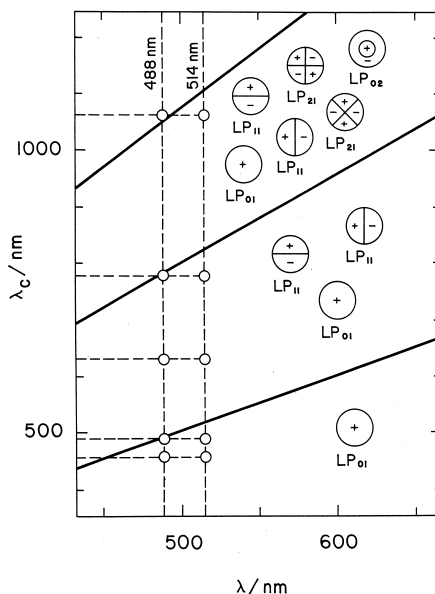


Abbildung 5.6: Verschiedene Moden, die von einer Monomode-Faser übertragen werden können in Abhängigkeit von der Grenzwellenlänge und der verwendeten Lichtwellenlänge.

Durchlaufen des Wellenleiters überleben kann, muß sie sich selbst reproduzieren. Abbildung 5.7 zeigt die Bedingung für die Selbstreproduktion einer 2-mal reflektierten Welle. Die im Punkt A reflektierte Welle durchläuft bis zu Punkt C einen optischen Weg  $n_k \overline{AC}$ . Die Originalwelle durchläuft den Weg  $n_k \overline{AB}$ . Damit sich die Welle in C reproduzieren kann, muß dort die Phasendifferenz zwischen der originalen und der reflektierten Welle ein Vielfaches von  $2\pi$  sein. Man kann daraus folgende Beziehung für die Selbstreproduktion ableiten:

$$\sin \theta_m = m \frac{\lambda}{2d} \tag{5.2}$$

Diese Bedingung ist nur für bestimmte Reflexionswinkel erfüllt. Jedes m steht für einen möglichen Reflexionswinkel, das zugehörige Feld entspricht der m-ten Mode des Wellenleiters. Zur detaillierten Betrachtung empfiehlt sich [187, 188, 189, 190].

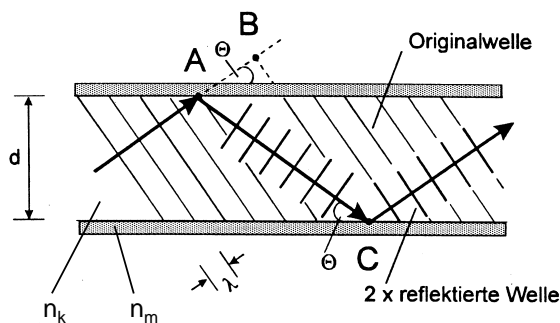


Abbildung 5.7: Selbstreproduktionsbedingung im Wellenleiter.

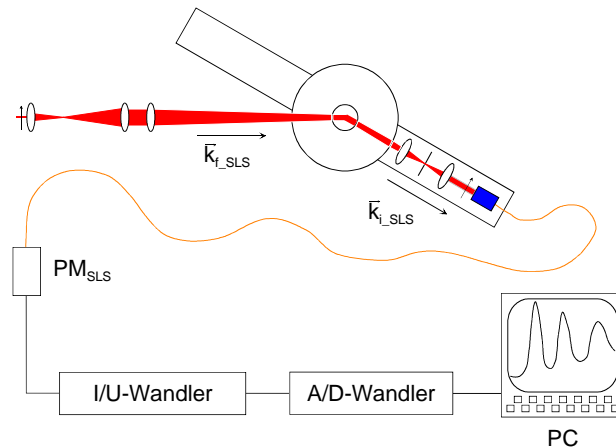


Abbildung 5.8: Prinzipieller Aufbau des SLS-Experiments.

### 5.1.4 Das SLS-Experiment

Zur Strukturbestimmung der kolloidalen Proben wird die Meßmethode der SLS verwendet. Dazu wird die Probe mit einem breiten parallelen Laserstrahl beleuchtet. Das Streulicht wird in der Streuebene mit einer geeigneten Detektionsoptik auf den Detektor abgebildet und winkelabhängig detektiert (Abbildung 5.8). Das Meßsignal wird mit einer Meßelektronik weiterverarbeitet und kann mit einem PC ausgelesen werden.

#### Eingangsoptik

Als Eingangsoptik kommt hier ein System aus drei bikonvexen Sammellinsen (OWIS) mit den Brennweiten  $f_{S1} = 20$  mm,  $f_{S2} = 100$  mm,  $f_{S3} = 500$  mm und der Küvette zum Einsatz. Die ersten beiden Linsen fungieren als Strahlaufweiter, die dritte Linse fokussiert den Strahl in das Matchbad. Mit der defokussierenden Eigenschaft der Küvette erhält man so einen parallelen Strahl von 4 mm Durchmesser. Der Strahldurchmesser ist aufgrund von Totalreflexion an den Küvetteninnenwänden auf 7 mm begrenzt. Durch Variation der idealen (berechneten) Linsenpositionen kann der Strahldurchmesser variiert werden. Um die Polarisationsrichtung des Laserstrahls nach der Umlenkung über drei Spiegel wieder genau senkrecht zur Streuebene zu definieren, wird ein Glan-Thomson-Prisma verwendet.

#### Detektionsoptik

Die Detektionsoptik für die SLS soll möglichst viel Licht mit geringer Winkeldivergenz einsammeln. Dazu wird ein System aus Küvette, Matchbad, zwei bikonvexen Sammellinsen (OWIS) mit  $f_{E1} = f_{E2} = 15$  mm, einem  $10 \mu\text{m}$  Pinhole und einer Multimodefaser mit aufgesetztem Faserkollimator (OZ Optics Ltd.) verwendet. Die Faser besitzt einen Kerndurchmesser von  $125 \mu\text{m}$  und ist 3 m lang. Der Faserkollimator ist mit einer achromatischen Sammellinse ( $f = 10$  mm) bestückt. Die Faser akzeptiert so einen Strahldurchmesser von 4 mm bei einem Divergenzwinkel von 5 mrad. Der Faserkollimator ist auf einem xy-Kreuztisch (OWIS, 40mm-System) mit Hilfe eines Adapters (Eigenkonstruktion) montiert und kann so auf einem Viton O-Ring aufliegend in der Strahlachse ausgetaumelt werden. Auf der gegenüberliegenden Seite des Kreuztisches ist die Halterung für den Interferenzfilter angebracht (Eigenkonstruktion). Das betrachtete Probenvolumen beträgt unter einem Streuwinkel von  $90^\circ$  bei der vorgestellten Geometrie  $31,5 \text{ mm}^3$ . Die Polarisationsrichtung des detektierten Lichts wird mittels eines Folienpolarisators vorgegeben. Der detektierte Strahldurchmesser von 4 mm kann über Variation des Brennweitenverhältnisses  $f_{E1} : f_{E2}$  und die Strahldivergenz von ca. 1 mrad über die Größe des Pinholes verändert werden. Das hintere Ende der Faser ist mit einem FC-Stecker bestückt,

der zu Justagezwecken mit einem Faserkoppler (OZ Optics Ltd., HPUC) verbunden werden kann, um rückwärtig zu beleuchten (siehe auch Kapitel 5.2.2).

### Detektor und Auswertelektronik

Das von der Probe gestreute und auf diese Weise eingesammelte Licht wird mit einem Photomultiplier (Hamamatsu, H5738; siehe auch Kap. 5.1.3) detektiert. Der Photomultiplierstrom wird mit einer Stromspannungswandlereinheit (E-Werkstatt) verstärkt und in eine Spannung konvertiert. Die Elektronik besteht aus einem rauscharmen Verstärker und einem Stromspannungswandler (Schaltplan im Anhang). Sie liefert pro  $1 \mu\text{A}$  Eingangsstrom  $90 \text{ mV}$  Ausgangsspannung. Diese Spannung wird mit einer kommerziellen A/D-Wandlerkarte (Decision Computer) über das Meßprogramm ausgelesen. Die Zeitkonstante der Digitalisierung kann über das Meßprogramm eingestellt werden, die untere Grenze liegt bei  $60 \mu\text{s}$ .

### Meßprogramm

Das in der Programmiersprache C erstellte Meßprogramm (Anhang) dient zum Ansteuern der Rotationsmeßtische in allen drei Experimenten und zur Datenaufnahme im SLS-Experiment. Der Programmteil zur Datenaufnahme arbeitet wie folgt: Zuerst wird der Anfangswinkel der Messung angefahren. Bei eingestelltem Streuwinkel werden die Meßwerte aus der A/D-Wandlerkarte in äquidistanten Zeitintervallen ausgelesen und deren Mittelwert gebildet. Anschließend wird die nächste Winkelposition angefahren und der Meßvorgang wiederholt, solange bis der Endwinkel der Messung erreicht ist. Die Mittelwerte der detektierten Lichtintensität werden zusammen mit den Streuwinkeln in einem ASCII-File abgelegt. Der Benutzer kann Anfangs- und Endwinkel der Messung, die äquidistanten Schrittweiten zwischen den Streuwinkeln, die Anzahl der zu mittelnden Meßwerte pro Winkel, die Zeitintervalle zwischen den Meßwerten und den Namen des Datenfiles frei wählen. Das Datenformat des erzeugten ASCII-Files ist so angepaßt, daß es mit kommerziellen Datenanalyseprogrammen (z.B. Microcal Origin) optimal verarbeitet werden kann.

### 5.1.5 Das TRS-Experiment

Um den Schermodul kolloidaler Festkörper zu bestimmen, wird die Probe in eine harmonische Torsionsschwingung versetzt. Hierzu wird ein tieftontauglicher Lautsprecher verwendet, der vom internen Frequenzgenerator des Lock-in-Verstärkers angesteuert wird (siehe Abbildung 5.9 a)). Der Streuwinkel des an der kristallinen Probe braggreflektierten Laserstrahls ( $\vec{k}_{f\_TRS}$ ) verändert sich aufgrund der durch die Torsionsschwingung erzeugten Variation der Gitterkonstante periodisch. Die sinusförmige Ortsänderung des unter der Braggbedingung gestreuten Lichts kann mit einem orts aufgelösten Photodetektor (position sensitive detector; PSD) erfaßt werden. Der PSD kann bei Proben, die einzelne Braggreflexe erzeugen, genauso verwendet werden wie bei Proben, die scharf definierte Debye-Scherrer Ringe zeigen. Bei der Detektion von Debye-Scherrer Ringen muß der Detektor weit genug von der Probe positioniert werden, so daß das den Detektor beleuchtende Ringelement eine im Verhältnis zur Detektorfläche sehr geringe Krümmung aufweist. Das Stromsignal des PSD wird verstärkt, mittels eines Differenzverstärkers verarbeitet und in eine Spannung umgewandelt. Das Signal läßt sich zu Justagezwecken mit dem Erregersignal auf einem Oszilloskop vergleichen. Ein Lock-in-Verstärker filtert aus dem verrauschten Signal die Komponente heraus, die mit der Anregungsfrequenz moduliert ist. Man erhält so Amplitude und Phasenverschiebung des Meßsignals. Um ein Resonanzspektrum zu erhalten, durchfährt man ein definiertes Frequenzintervall mit der Erregersfrequenz und liest den Lock-in-Verstärker gleichzeitig aus. Der Lock-in-Verstärker wird über eine RS232-Schnittstelle von einem PC aus angesteuert und ausgelesen. Hierzu wird ein in Basic geschriebenes Programm verwendet (Anhang).

Bei nanokristallinen und glasigen Proben werden die Debye-Scherrer Ringe sehr diffus, so daß ein anderes Detektionsverfahren verwendet werden muß (siehe Abbildung 5.9 b)). Die Schwin-

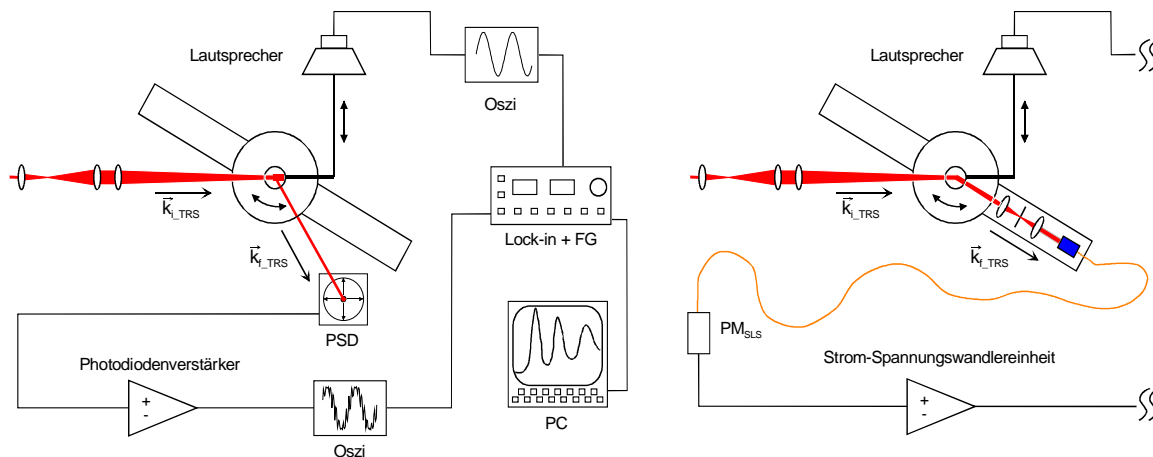


Abbildung 5.9: Prinzipieller Aufbau des TRS-Experiments: a) Detektion mit PSD b) Detektion mit PM.

gung des unscharfen Maximums des Debye-Scherrer Rings kann nicht mehr mit einem PSD detektiert werden. Man betrachtet deshalb mit einer konventionellen Detektionsoptik für die SLS die Flanke des ersten Strukturfaktorpeaks. Eine sinusförmige Veränderung des Streuwinkels des Strukturfaktormaximums erzeugt eine sinusförmige Variation in der detektierten Streuintensität, was in Abbildung 5.10 illustriert ist. Der resultierende Photomultiplierstrom besteht aus einem Gleichstrom und einem sehr kleinen Wechselstromanteil. Der Wechselstrom wird mit einem RC-Glied herausgefiltert, verstärkt und in eine Spannung konvertiert, bevor er mit Lock-in-Technik weiterverarbeitet wird.

### Lautsprecher und Gestänge

Der typische Frequenzbereich zur Schermodulmessung liegt zwischen 0,5 und 20 Hz. Um bei diesen Frequenzen eine reine Sinusschwingung mit konstanter Amplitude zu erhalten, wird ein Tiefton-Lautsprecher (Tonsil) eingesetzt. Der Lautsprecher ist mit vier Stativstangen gehalten, die gegeneinander verspannt sind, um so eine möglichst starre Konstruktion mit geringem Eigenschwingverhalten zu erhalten. Damit die lineare Bewegung der Lautsprechermembran in eine Rotationsbewegung der Probe umgewandelt werden kann, ist auf der Membran eine M3 Gewindestange angebracht, die über eine Kugelkopfverbindung die Probe exzentrisch ansteuert.

### PSD und Verstärkereinheit

Um die Schwingung des braggreflektierten Laserstrahls zu erfassen, kommt ein ortsaufgelöster Photodetektor der Firma Silicon Sensor (duo-lateral PSD; SSO-DL100-7) in Verbindung mit einer in Zusammenarbeit mit der hauseigenen E-Werkstatt entwickelten Verstärkereinheit zum Einsatz. Der verwendete PSD hat eine aktive Detektorfläche von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und verfügt über

- eine sehr gute Ortsauflösung (Rauschbegrenzte Ortsauflösung  $0,15 \mu\text{m}$  bei  $0,5 \mu\text{W}$  Lichtleistung, Strahldurchmesser  $d = 0,5 \text{ mm}$ , Wellenlänge  $632 \text{ nm}$ ).
- eine hohe Empfindlichkeit ( $0,4 \text{ A/W}$  bei  $632 \text{ nm}$ ).
- ein geringes Rauschen ( $50 \text{ nA}$  Dunkelstrom).
- eine hohe Linearität (Linearitätsfehler ca. 1%).

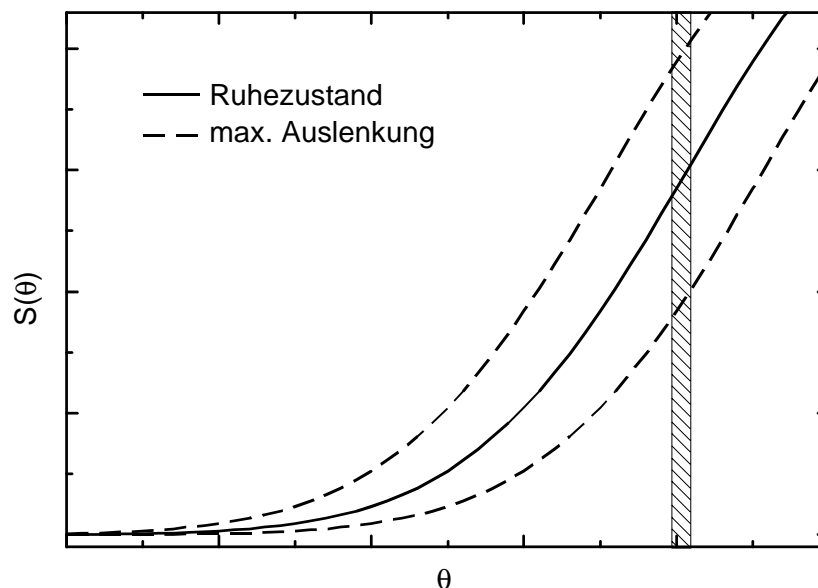


Abbildung 5.10: Schwingung der Flanke eines Strukturfaktormaximums bei Rotationsschwingung der Probe. Der Detektor erfasst einen festen Winkelbereich (Schraffur) und detektiert eine sich periodisch ändernde Intensität.

Ein PSD funktioniert ähnlich einer konventionellen Photodiode. Ein duo-lateral PSD besitzt jedoch zwei Kontakte am P-Leiter, auf die sich der vom einfallenden Licht generierte Photostrom aufteilt (Abbildung 5.11 a). Das Verhältnis der beiden Ströme wird durch die Abstände zwischen dem Lichtpunkt und den Kontakten bestimmt:

$$\frac{I_{x1}}{I_{x2}} = \frac{x_2}{x_1} \quad (5.3)$$

Hieraus kann man die absolute Position des Lichtpunktes auf der Photodiode berechnen ( $L = x_1 + x_2 =$  Abstand der Kontakte, Ursprung in der Mitte der Detektorfläche):

$$x = \frac{L I_{x2} - I_{x1}}{2 I_{x2} + I_{x1}} \quad (5.4)$$

Die Auslenkung  $x$  ist bei konstanter Gesamtintensität proportional zur Differenz beider Ströme. Um die Auslenkung in Y-Richtung zu bestimmen, besitzt der N-Leiter ebenfalls zwei Kontakte, aber um  $90^\circ$  versetzt (Abbildung 5.11 b). Die erzeugten Photoströme können bei manchen Proben nur wenige Nanoampere betragen. Um die Photoströme zu verstärken, das Differenzsignal zu bilden und in eine Spannung umzuwandeln, wird eine speziell angefertigte Elektronik verwendet. Je nach Lichtleistung kommen zwei verschiedene Vorverstärker zum Einsatz. Am ersten Vorverstärker können PSDs bis maximal 100 nA Ausgangsstrom angeschlossen werden, für höhere Ströme von bis zu 100  $\mu$ A beziehungsweise 100 mA kann ein umschaltbarer Vorverstärker verwendet werden. Die Vorverstärker sind getrennt von den Netzteilen und der Auswerteelektronik untergebracht, um eine kurze Verbindung zum PSD zu ermöglichen (Rauschminimierung). Im Niedrigstrom-Vorverstärker werden die Ströme  $I_{x1}$ ,  $I_{x2}$ ,  $I_{y1}$ ,  $I_{y2}$  zuerst mit vier rauscharmen Verstärkern verstärkt und dann mit vier low Offset Operationsverstärkern in die Spannungen  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  umgewandelt. Die vier Zweige können mittels Potentiometer aufeinander abgeglichen werden. Ein Eingangsstrom von  $\pm 100$  nA liefert so  $\pm 10$  V Ausgangsspannung. Im Vorverstärker für hohe Photoströme werden die Ströme

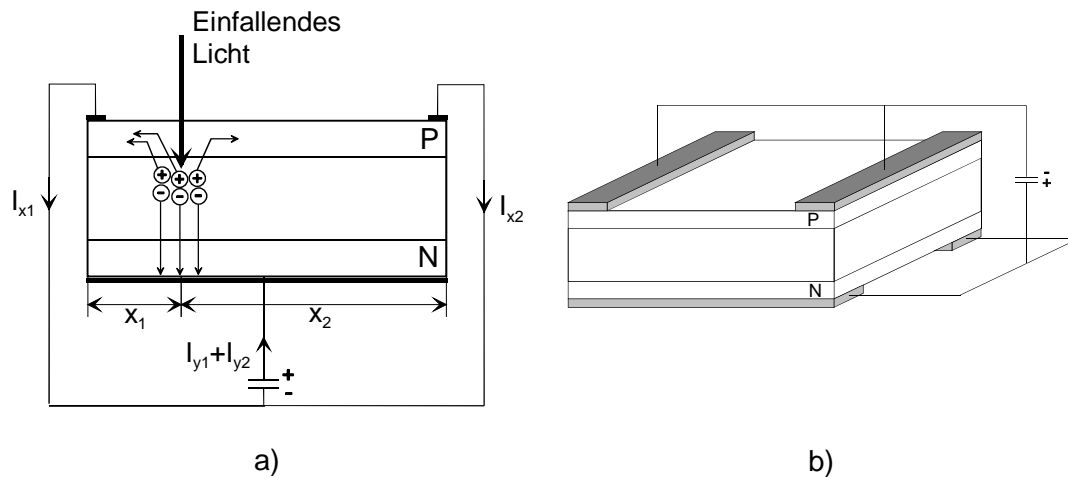


Abbildung 5.11: Aufbau und Funktionsweise eines PSDs.

direkt mit vier low Offset OPs in Spannungen konvertiert.  $\pm 100 \mu\text{A}$  bzw.  $\pm 100 \text{mA}$  erzeugen so  $\pm 10 \text{V}$ . Die Auswerteelektronik besteht aus einem Summen- und Differenzenverstärker, an dem die Differenzspannungen  $X_1 - X_2$  und  $Y_1 - Y_2$  oder die Summe aller Spannungen  $X_1 + X_2 + Y_1 + Y_2$  abgenommen werden können. Die jeweiligen Schaltpläne befinden sich im Anhang.

### Stromspannungswandlereinheit

Der Photomultiplierstrom im TRS-Experiment ist typischerweise in der Größenordnung von  $0,5\text{-}50 \mu\text{A}$ , in dem ein Wechselstromanteil von  $1\text{-}500 \text{nA}$  vorhanden ist. Um den Wechselstrom vom Gleichstrom zu trennen und diesen für die Weiterverarbeitung mit dem Lock-in-Verstärker aufzubereiten, kommt eine mit der E-Werkstatt entwickelte Stromspannungswandlereinheit zum Einsatz. Der Wechselstromanteil des Photomultiplierstrom wird mit einem RC-Glied herausgefiltert und durchläuft eine zweistufige Verstärkereinheit mit Strom-Spannungswandler. Am Gerät sind drei verschiedenen Meßbereiche je nach Größe des Wechselstromanteils wählbar. Man erhält so am Ausgang je nach Schalterstellung eine Wechselspannung von  $100 \text{mV}$  pro  $100 \text{nA}$ ,  $10 \text{nA}$ ,  $1 \text{nA}$  Wechselstrom am Eingang. Ein Schaltplan des Geräts befindet sich im Anhang.

### Lock-in-Verstärker

In diesem Experiment wird ein digitaler Zweikanal-Lock-in-Verstärker der Firma Stanford Research Systems (Modell SR830) verwendet. Der Lock-in-Verstärker dient dazu, aus dem verrauschten Meßsignal den Anteil herauszufiltern, der mit der gleichen Frequenz der Küvette schwingt. Rauschen und Anteile anderer Frequenz können unter Umständen größer sein als die zu messende Komponente.

Der Filterprozeß beruht darauf, daß die Multiplikation zweier Schwingungen immer nur dann eine konstante Komponente liefert, wenn die beiden Frequenzen exakt übereinstimmen. Der Betrag dieser konstanten Komponente wird durch die Amplituden der beiden Schwingungen und die Phasenverschiebung bestimmt.

Der Lock-in-Verstärker nutzt dies aus, indem er das Meßsignal mit einem Referenzsignal der zu betrachtenden Frequenz multipliziert und durch einen Tiefpaßfilter den konstanten Anteil des Ergebnisses abspaltet. Man erhält so die Amplitude einer beliebigen Fourierkomponente des Meßsignals, deren Frequenz man durch das Referenzsignal vorgibt, sowie die Phasenverschie-



bung zwischen diesen beiden Signalen. In diesem Experiment wird das Anregungssignal des Funktionsgenerators oder die Schwingung des Probengefäßes als Referenzsignal benutzt.

## 5.2 Justage der Lichtstreuapparatur

In der Grundjustage müssen die optischen Schienen der Goniometerarme kollinear aufeinander ausgerichtet werden und die Grundeinstellung der Justiernadeln bestimmt werden. Die Grundjustage sollte ca. einmal pro Jahr erfolgen. In der eigentlichen Justageprozedur werden die einzelnen optischen Komponenten des Aufbaus aufeinander ausgerichtet.

### 5.2.1 Grundjustage

Zuerst werden die beiden optischen Schienen der Goniometerarme (ab hier nur noch als SLS- bzw. DLS-Schiene bezeichnet) mit einer Schiebelehre mittig auf den Goniometerarmen positioniert, montiert und die Arme in die  $0^\circ$  bzw. in die  $180^\circ$ -Position gefahren. Danach setzt man eine Irisblende auf das äußere Ende der SLS-Schiene und verändert die Strahlage des SLS-Sendestrahls so, daß die Blende mittig getroffen wird. Man montiert auf das Ende der DLS-Schiene eine weitere Irisblende und dreht die Goniometerarme um  $180^\circ$ . Diese Blende wird zentrisch im Strahl positioniert. Durch Verstellen der Umlenkspiegel kann die Strahlage nun so einjustiert werden, daß beide Blenden mittig getroffen werden. Der Laserstrahl verläuft nun in der yz-Ebene (Abbildung 5.2) parallel zu den beiden optischen Schienen und trifft das Symmetriezentrum der Apparatur. Um die Symmetrieachse der Schienen in die yz-Ebene zu bringen, werden zuerst auf das eine Ende der SLS-Schiene nacheinander 2 Irisblenden montiert und zentrisch zum Laserstrahl ausgerichtet. Die Blenden setzt man nun auf das vordere und hintere Ende der Schiene und verschiebt diese mit den Feinjustierschrauben, bis beide Blenden wieder mittig durchstrahlt werden. Anschließend wird die Schiene mit dem Goniometerarm fest verschraubt. Mit der DLS-Schiene verfährt man analog.

Im nächsten Schritt wird die Position der Justiernadeln (Eigenkonstruktion) bestimmt. Als Justiernadeln werden von der feinmechanischen Werkstatt angeschliffene Mikrometerschrauben (Mitutoyo) verwendet, von denen jeweils zwei auf je einem Miniaturkreuztisch (OWIS, 40mm-System) montiert sind (Abbildung 5.12). Die Kreuztische sind um Verwechslungen zu vermeiden mit DLS bzw. SLS beschriftet. Die SLS-Schiene wird in die  $0^\circ$ -Position gefahren und auf das hintere Ende wird das SLS-Nadelpaar montiert. Die senkrechtstehende Nadel (z-Achse Abb. 5.2) wird in den Strahlengang gebracht. Mittels eines Spiegels und einer kurzbrennweitigen Linse wird das Beugungsbild der Nadel auf einen wenige Meter entfernten Schirm abgebildet. Mit der waagrechten Mikrometerschraube des Miniaturkreuztisches wird die Nadel nun so positioniert, daß ein symmetrisches Beugungsbild beobachtet werden kann. Der Goniometerarm wird um  $180^\circ$  gedreht und das Beugungsbild überprüft. Liegt keine Symmetrie vor, muß die Strahlage solange nachjustiert werden, bis in  $0^\circ$ - und in  $180^\circ$ -Position symmetrische Beugungsbilder entstehen. Die Position der waagrechten Mikrometerschraube wird notiert. Anschließend verfährt man den Miniaturkreuztisch so, daß die waagrechte Nadel (x-Achse Abb. 5.2) mittig im Strahl positioniert ist. Die Strahlage wird in der  $180^\circ$ -Stellung überprüft und wenn nötig wie beschrieben korrigiert. Die Position der senkrechten Mikrometerschraube des Miniaturkreuztisches wird notiert. Man hat nun den Laserstrahl optimal in der Streuebene und zum Drehzentrum des Goniometers ausgerichtet. Man montiert nun das Justiernadelpaar für die DLS-Schiene auf dem hinteren Ende derselben und bestimmt die Mikrometerschraubenpositionen des Miniaturkreuztisches, bei denen die Nadeln mittig im Strahl liegen. Bei Drehung des Goniometerarms um  $180^\circ$  darf nun keine Veränderung der Symmetrie des Beugungsbildes mehr sichtbar sein. Die Positionen der Mikrometerschrauben werden notiert.

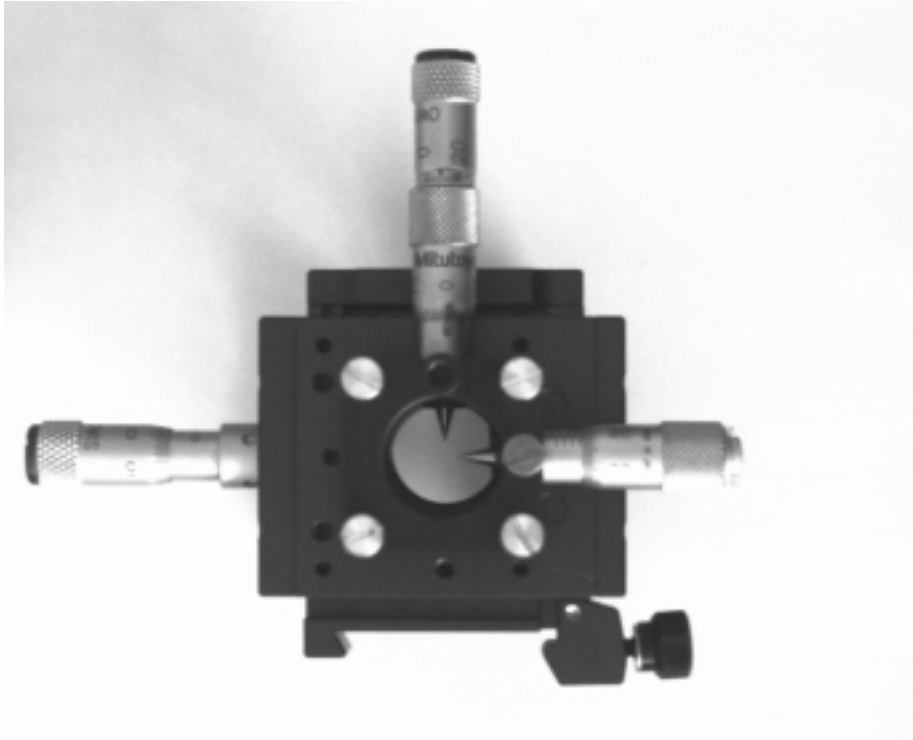


Abbildung 5.12: Justiernadeln zur Strahljustage.

### 5.2.2 Justage

Zuerst wird die benötigte Laserwellenlänge am Laser eingestellt und die Apertur des Lasers auf die neue Strahlposition angepaßt. Im ersten eigentlichen Justageschritt werden die beiden Laserstrahlen der SLS- und der DLS-Sendeseite kollinear so aufeinander ausgerichtet, daß sie die Drehachse des Goniometers schneiden und in der späteren Streuebene liegen. Dazu werden die Justiernadeln auf das Ende der jeweiligen Schiene montiert und die Goniometerarme in die  $0^\circ$ - bzw.  $180^\circ$ -Position gebracht. Die senkrechten Justiernadeln werden in ihre vorher bestimmte Position gebracht und die Laserstrahlen nacheinander so justiert, daß die Beugungsbilder beider Nadeln die selbe Symmetrieachse besitzen. Danach werden die waagerechten Justiernadeln verwendet und die Strahlen waagerecht justiert.

Im zweiten Schritt werden die optischen Schienen der Sendeoptiken parallel zum Strahl mit Hilfe von Irisblenden ausgerichtet. Die Sendeoptikschienen sind jeweils auf einem Dreh-Taumel-Tisch (Eigenkonstruktion) montiert, der auf einem Linearverschiebetisch (Feinmechanische Werkstatt) geschraubt ist, so daß die optischen Schienen optimal ausgerichtet werden können. Die Sendelinse der DLS-Eingangsoptik wird auf ihrer Position montiert und mittels Rückreflex orthogonal zur Strahlachse ausgerichtet. Die Strahlage wird mit den Justiernadeln überprüft und durch Verschieben der Linse orthogonal zum Strahl korrigiert.

Als nächstes wird das Indexmatchbad eingesetzt, mit einer Schiebelehre grob positioniert und in der Halterung fixiert. Auf einem Goniometerarm wird eine Meßuhr (Mitutoyo) angebracht, die den oberen Rand des Bades abtastet. Das Bad kann nun ausgetaumelt werden. Danach wird die Position der Fenster mittels Rückreflex justiert. Vertikal ist keine Justage mehr erforderlich, horizontal erfolgt sie mit der Drehfunktion der Dreh-Taumelbasis. Um die Symmetrieachse des Bades kollinear zur Rotationsachse des Goniometers auszurichten, wird eine weitere Meßuhr (Mitutoyo) auf einem Goniometerarm montiert, die die Außenfläche des zylindrischen Gefäßes

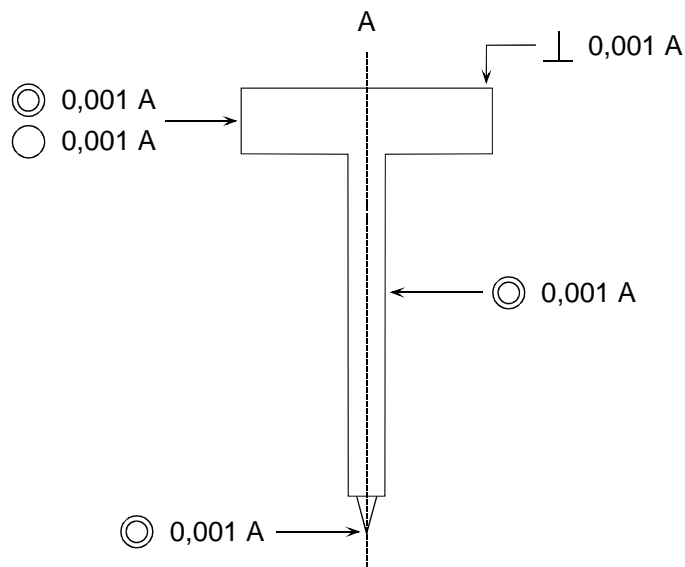


Abbildung 5.13: Präzisionsstahl zur Justage der Probenhalterung.

abtastet. Mit dem unteren xy-Tisch wird das Bad ins Drehzentrum gebracht. Anschließend wird die Strahlage der DLS-Sendeseite mit den Justiernadeln überprüft. Sollten Abweichungen auftreten, ist das Bad erneut zu justieren.

Der Deckel des Matchbades mit Probenhalterung wird im vierten Schritt montiert. Ein Präzisionsstahl (Eigenkonstruktion in Zusammenarbeit mit feinmechanischer Werkstatt, Abbildung 5.13) mit Justiernadel am unteren Ende wird in die Probenhalterung eingesetzt und fixiert. Mit zwei Meßuhren (Mitutoyo), die auf einem Goniometerarm montiert sind wird der obere Rand und die Seitenfläche des Tellers des Präzisionsstahls abgetastet. Mit dem oberen xy-Tisch und der Taumelbasis wird die Achse des Justierstahls in die Rotationsachse des Goniometers gelegt.

Im fünften Schritt wird die Eingangsoptik der SLS justiert. Hierzu müssen zuerst zwei Irisblenden auf den beiden Goniometerarmen zentrisch zum Laserstrahl ausgerichtet werden. Die Linsen werden zuerst einzeln mittels Rückreflex, Irisblenden und Beugungsbild der Zentralnadel einjustiert. Anschließend werden sie auf ihre einzelnen Positionen montiert und die Strahlage mit den Blenden und der Zentralnadel überprüft und wenn nötig korrigiert. Die Zentralnadel wird aus dem Strahlengang entfernt.

Die Empfangsoptik der SLS wird im nächsten Schritt vorjustiert. Zuerst werden die beiden Sammellinsen einzeln und dann in Kombination justiert, so daß sie zentrisch und orthogonal zum Strahl liegen und nach der zweiten Linse ein konstant bleibender Strahldurchmesser vorhanden ist. Der Faserkoppler der Multimodefaser wird montiert und so positioniert, daß maximale Transmission durch die Faser erreicht wird. Anschließend werden die Komponenten wieder abgebaut.

Für die Detektionsoptik der DLS ist der Abstand der Empfangslinse von der Probenmitte von entscheidender Bedeutung. Die Linse wird zuerst zentrisch und orthogonal zum Sendestrahle ausgerichtet. Dann wird die Zentralnadel in den Strahlengang gebracht und mit einem Spiegel hinter der Empfangslinse das Bild der Nadel auf einen mehrere Meter entfernten Schirm geworfen. Die Empfangslinse wird nun so positioniert, daß ein scharfes Abbild der Nadel ent-

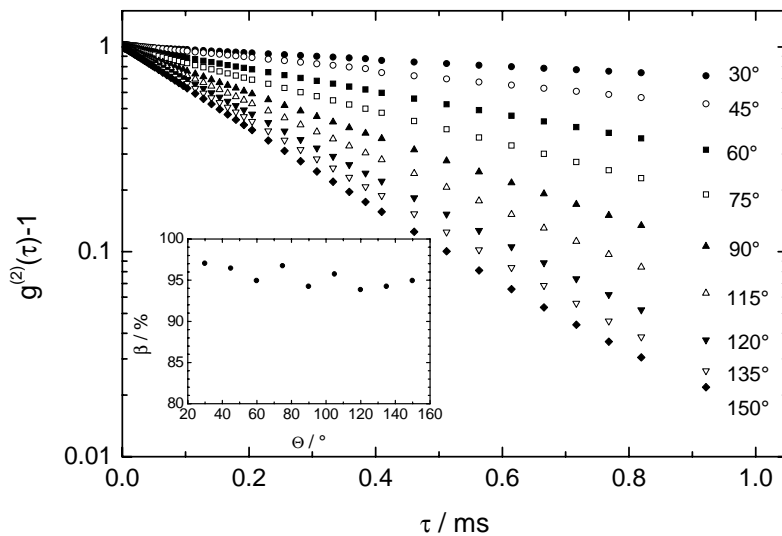


Abbildung 5.14: Gemessene IAKF an einer hochverdünnten Polystyrol-Suspension (IDC, Nr. 10-202-66.3,  $2a = 120 \text{ nm}$ ,  $c_s = 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $n_p = 1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ) bei  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$  für verschiedene Streuwinkel. Der kleine Graph zeigt den Kohärenzfaktor der einzelnen Messungen.

steht. Die Zentralnadel wird entfernt, der Faserkoppler der Monomodefaser montiert und auf maximale Transmission durch die Faser justiert.

Im letzten Schritt werden die Komponenten der SLS-Detektionsoptik wieder montiert und Licht mit dem HPUC-Faserkoppler rückwärts in die Faser eingekoppelt. Der Goniometerarm wird in die  $90^\circ$ -Position gefahren und eine Küvette mit stark verdünnter Suspension wird ohne Deckel in die Probenhalterung eingesetzt, so daß der Strahlengang in der Küvette von oben beobachtet werden kann. Die erste Empfangslinse der SLS-Detektionsoptik wird nun so positioniert, daß der Strahlengang in der Küvette parallel ist und ca. 4 mm Durchmesser besitzt. Die anderen Strahlengänge können auf diese Weise auch überprüft werden.

## 5.3 Charakterisierung des apparativen Aufbaus

### 5.3.1 Eigenschaften des DLS-Experiments

Mit der DLS können die dynamischen Eigenschaften eines kolloidalen Systems untersucht werden. Der zugängliche Zeitbereich ist sehr groß und reicht etwa von 10 ns bis einigen Stunden. Fluide als auch kristalline und glasartige Proben können vermessen werden. Zur Überprüfung der Justage und der optischen und mechanischen Qualität der einzelnen Komponenten im DLS-Experiment wird eine Probe hochverdünnter Suspension von geladenen Polystyrolkugeln (IDC, Nr. 10-202-66.3,  $2a = 120 \text{ nm}$ ) verwendet. Diese Partikelsorte ist sehr gut charakterisiert [156, 43, 191] und daher besonders gut geeignet. In Abbildung 5.14 sind die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen für verschiedene Streuwinkel aufgetragen. Man erkennt, daß die Autokorrelationsfunktionen monoexponentiell zerfallen und über den gesamten Winkelbereich ein konstant hoher Kohärenzfaktor  $\beta$  von ca. 95 % erreicht wird. Aus der Abklingkonstanten  $2D_0q^2$  der Exponentialfunktionen erhält man einen hydrodynamischen Radius  $a_h$  von  $64,4 \pm 0,4 \text{ nm}$  (Abbildung 5.15). Die erhaltenen Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit

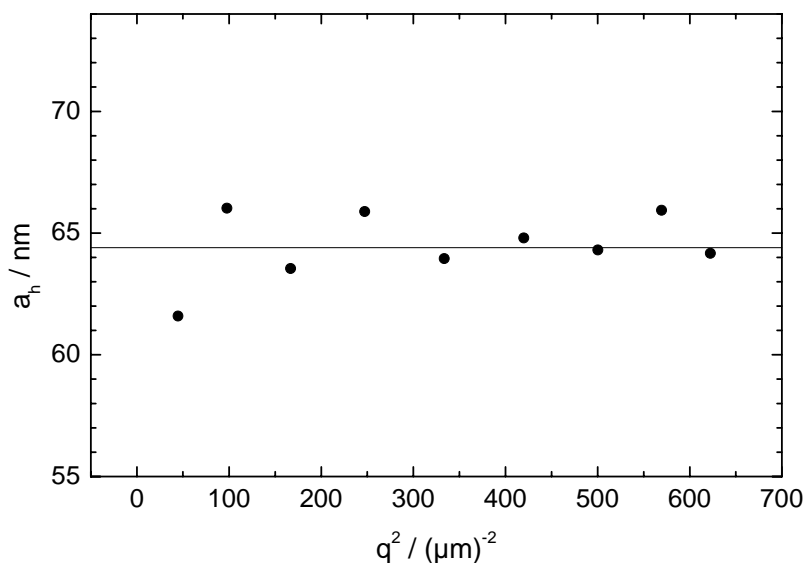


Abbildung 5.15: Hydrodynamischer Radius bestimmt aus den Daten der vorherigen Abbildung.

früheren DLS-Experimenten in Kreuzkorrelation ( $a_h = 64,8$  nm für 2Farben-Kreuzkorrelation;  $a_h = 65,1$  nm für 2D-Kreuzkorrelation) [156].

Um glasartige Proben messen zu können, muß eine Langzeitstabilität der Apparatur gewährleistet sein. Die Lichtleistung des Lasers wird über einen internen Regelkreis konstant gehalten. Eine zeitabhängige Messung der Lichtleistung mit einem Powermeter über einen Zeitraum von 18 Stunden ergab eine maximale Schwankung von 0,4 %. Die mechanische Stabilität des Aufbaus und die Stabilität der Auswerteelektronik testet man durch Messen der IAKF einer statischen Probe. Abbildung 5.16 zeigt die normierte AKF eines Quarzglasgranulats. Das Granulat wurde in eine Küvette gefüllt und zentrifugiert, um Sedimentationseffekte während der Messung zu minimieren. Die Abweichungen bei sehr kurzen Zeiten vom Wert 1 sind wahrscheinlich auf Totzeiteffekte des Photomultipliers zurückzuführen. Laut Hersteller liegt die Puls-Paar-Auflösung des verwendeten Photomultipliers bei 70 ns. Der Abfall im Bereich von  $10^{-1} - 10^0$  ms könnte durch Staub im Matchbad hervorgerufen werden. Bei längeren Zeiten ist die Ursache des Abfalls der AKF in der Instabilität des Quarzglasgranulats und in mechanischer Instabilität der Apparatur (beispielsweise Lösung von Spannungen im Konus zur Küvettenhalterung) zu suchen. Die Abweichungen von 1 in dieser Messung sind jedoch im Vergleich zu den Meßsignalen kolloidaler Proben vernachlässigbar.

Bei glasartigen nichtergodischen Proben muß ein geeignetes nichtergodisches Mittelungsverfahren verwendet werden. Hierzu muß die IAKF über eine Vielzahl von Ensembles gemittelt werden. In Kapitel 4 wurden verschiedene Methoden vorgestellt. Der einfachen Realisierung wegen wird hier die PvM-Mittelungsmethode verwendet. Zum Test wird eine HK-Probe mit glasartiger Struktur verwendet. Das verwendete System besteht aus sterisch stabilisierten PMMA-Kügelchen ( $2a = 890$  nm) in einem Dekalin-Tetalin-Gemisch dispergiert bei Volumenbruch von  $\Phi = 59$  %. Abbildung 5.17 zeigt die winkelkorrigierte Streuintensität der Probe. Man sieht eine amorphe, flüssigkeitsartige Struktur. Abbildung 5.18 zeigt den dynamischen Strukturfaktor  $f(q, \tau)$  bei  $q = q_{Max}$  des Systems. Man sieht das bekannte Verhalten von Hartkugelgläsern [192] (siehe Kapitel 3).

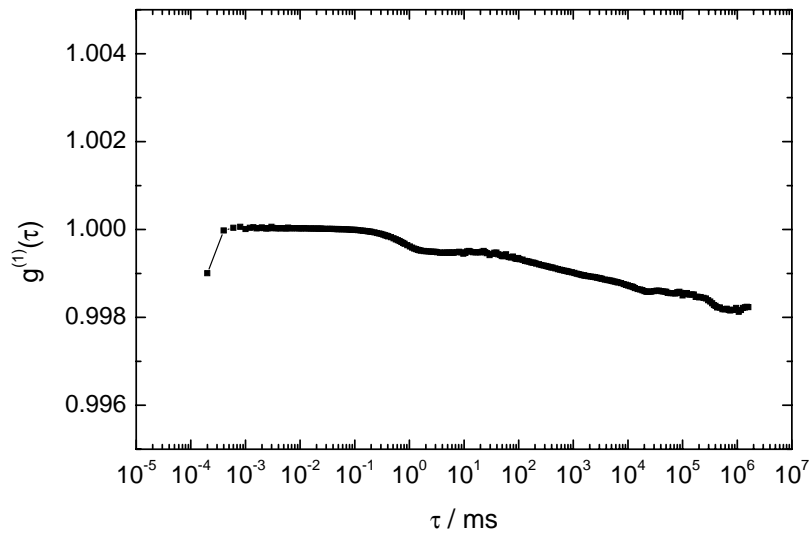


Abbildung 5.16: Autokorrelationsfunktion einer statischen Probe aus Quarzglasgranulat bei einem Streuwinkel von  $\theta = 90^\circ$ .

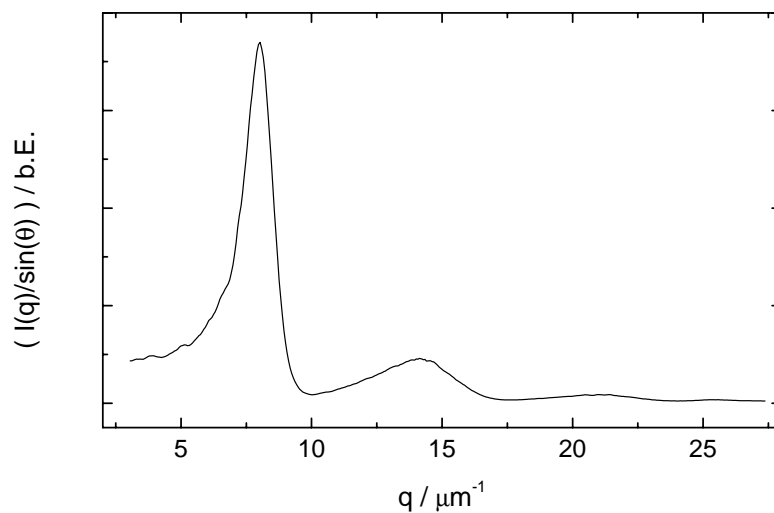


Abbildung 5.17: Winkelkorrigierte Streuintensitaet eines HK-Glases aus PMMA-Kuegelchen ( $2a = 890 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 59 \%$ ,  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ ) dispergiert in einem Dekalin-Tetalin-Gemisch.

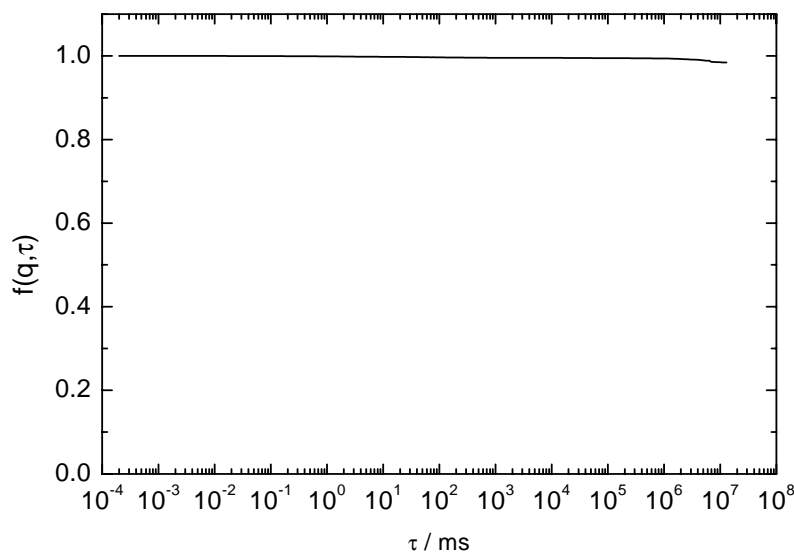


Abbildung 5.18: Dynamischer Strukturfaktor eines HK-Glases aus PMMA-Kügelchen ( $2a = 890 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 59 \%$ ,  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ ) gemessen am Strukturfaktormaximum.

Es ist somit gezeigt, daß der apparative Aufbau den Anforderungen an ein DLS-Experiment gerecht wird.

### 5.3.2 Eigenschaften des SLS-Experiments

Im SLS-Experiment sollen sowohl die strukturelle Ordnung der kolloidalen Suspension als auch die Form und Größe der Kolloidteilchen erfaßt werden. Die im Experiment gemessene Streuintensität ist über folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \frac{V_s^{90^\circ} I_i k_i^4 (\vec{p}_i \vec{p}_f)^2 N}{r_D^2 (4\pi)^2} \frac{1}{V_s} b(0)^2 \frac{1}{\sin(\Theta)} A(q) P(q) S(q) + B(q) A(q) \\
 &= I_0^{App} n_p b(0)^2 \frac{1}{\sin(\Theta)} A(q) P(q) S(q) + B(q) A(q) \quad (5.5) \\
 &= I_0^P A_{Exp}(q) P(q) S(q) + B_{Exp}(q)
 \end{aligned}$$

Wobei hier  $V_s^{90^\circ}$  das Probenvolumen bei einem Streuwinkel  $\Theta$  von  $90^\circ$ ,  $I_i$  die in der Probenmitte eingestrahlte Lichtintensität,  $k_i$  der Betrag des einfallende Wellenvektors,  $\vec{p}_i$  der Polarisationsvektor des einfallenden und  $\vec{p}_f$  des gestreuten Licht,  $r_D^2$  der Abstand des Detektors von der Probe,  $V_s$  das Probenvolumen,  $N$  die Anzahl der streuenden Partikel im Probenvolumen,  $b(0)$  das Streuvermögen des Teilchens  $A(q)$  die Apparatefunktion und  $B(q)$  einen additiven Untergrund bezeichnet. Für die bessere Handhabung im Experiment können die Größen zu einer probenspezifischen Intensität  $I_0^P$ , einer Apparatefunktion  $A_{Exp}(q)$  und einem additiven Untergrund  $B_{Exp}(q)$  zusammengefaßt werden.

Die Eigenschaften der Probe ergeben sich somit im Experiment über den Zusammenhang:

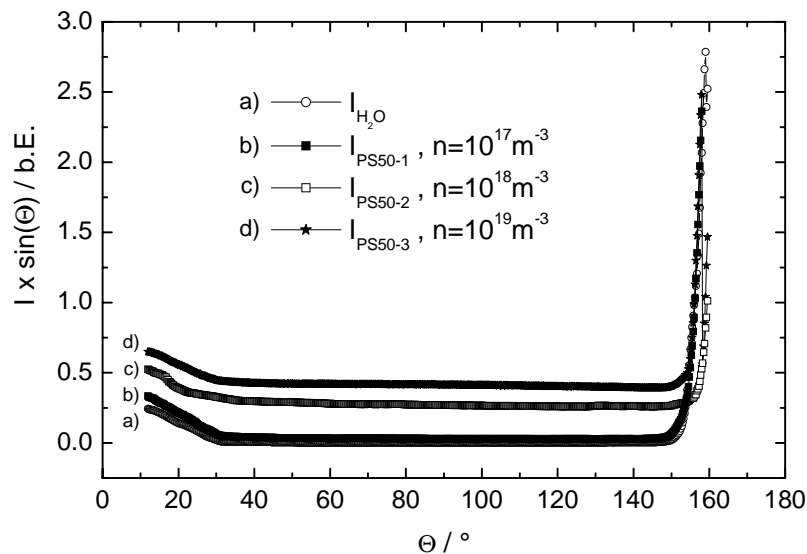


Abbildung 5.19: Streuintensität einer Wasserprobe und Proben mit PS-Teilchen mit  $2a = 50$  nm (Serva, Unisphere Latex 10,  $c_s = 10^{-3}$  mol/l) unterschiedlicher Partikelanzahldichten im Vergleich. Die verwendete Wellenlänge beträgt  $\lambda = 488$  nm.

$$P(q)S(q) = \frac{I(q) - B_{Exp}(q)}{A_{Exp}(q)} \frac{1}{I_0^P} \quad (5.6)$$

Im folgenden werden mit  $I(q)$  unkorrigierte, mit  $I(q) \sin(\Theta)$  mit Sinus des Streuwinkels korrigierte und mit  $I(q)_{kor}$  mit  $A_{Exp}(q)$  und  $B_{Exp}(q)$  korrigierte Streuintensitäten bezeichnet.

Zur Überprüfung der Justage und der Bestimmung des additiven Untergrunds wird eine Probe mit gefiltertem Reinstwasser ( $0,2 \mu\text{m}$  Filter) verwendet. Von der Probe selber wird, wenn überhaupt nur eine sehr geringe Streuintensität erwartet. Man sieht in Abbildung 5.19, daß die Streuintensität in einem Winkelbereich von  $ca. 30^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$  annähernd konstant ist. Findet man hier einen ansteigenden oder abfallenden Kurvenverlauf muß die Apparatur nachjustiert werden. Für kleinere und größere Streuwinkel steigt die detektierte Intensität stark bzw. sehr stark an. Grund hierfür sind statische Reflexe an den Küvetteninnenseiten.

Zur Bestimmung der Apparatfunktion wird ein System aus geladenen Polystyrolkugeln mit  $2a = 50$  nm Durchmesser verwendet (Serva, Unisphere Latex 10). Abbildung 5.19 zeigt Messungen dieser Partikelsorte bei verschiedenen Partikelanzahldichten im Vergleich zur Wasserprobe. Die niedrigkonzentrierte Probe zeigt ähnlich wie die Wasserprobe einen starken bzw. sehr starken Anstieg der Streuintensitäten bei kleinen bzw. großen Winkeln. Der Intensitätsanstieg ist in diesem Winkelbereich jedoch nicht für alle Proben von gleicher Charakteristik. Gründe hierfür könnten zum einen in den Fertigungstoleranzen der Küvetten zum anderen in der Veränderung der Strahlqualität bei turbider werdenden Proben liegen. Die Intensität und Schärfe der Reflexe hängen u.a. vom Einfallswinkel des Laserstrahls auf die Grenzfläche Suspension-Küvetteninnenwand und somit von der Ovalität des verwendeten Glasrohres und von der Strahldivergenz ab.



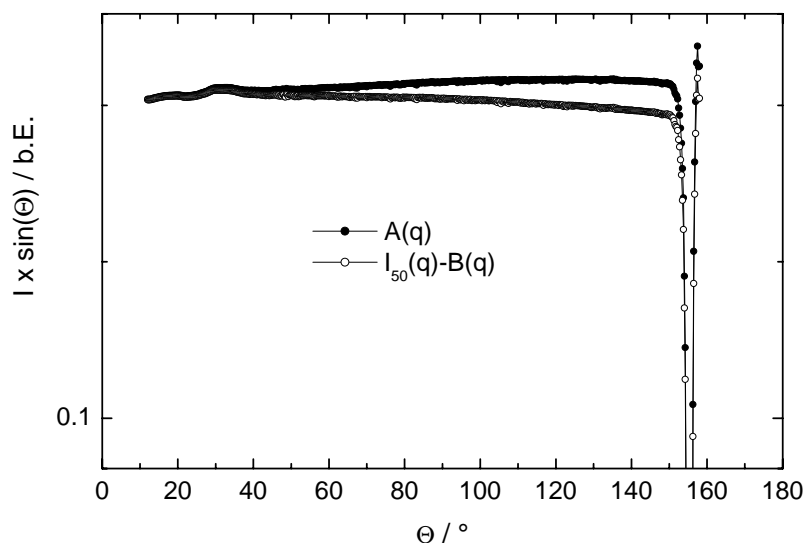


Abbildung 5.20: Aus den Meßdaten der vorherigen Abbildung ermittelte Apparatefunktion  $A(q)$ .

Ist die Streuintensität der Probe jedoch in der Größenordnung der Reflexe des additiven Untergrunds, kann aus den Meßkurven eine Apparatefunktion  $A_{Exp}(q)$  gewonnen werden. Abbildung 5.20 zeigt eine solche Apparatefunktion. Hierzu wurde die untergrundkorrigierte Intensität der Messung  $I_{50-3}$  mit Partikelanzahldichte  $n_p = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  durch den entsprechenden RDG-Formfaktor dividiert. Der Meßbereich der aufgebauten Apparatur ist somit bei sehr stark verdünnten Proben prinzipiell auf einen Winkelbereich von  $\text{ca. } 30^\circ \leq \Theta \leq 150^\circ$  begrenzt. Mit erheblichem rechnerischem Aufwand könnte auch hier der komplette Winkelbereich zugänglich gemacht werden [193]. Für Proben, deren Streusignal in der Größenordnung der statischen Reflexe liegen, kann ein Winkelbereich von ungefähr  $15^\circ \leq \Theta \leq 155^\circ$  genutzt werden.

Abbildung 5.21 zeigt Formfaktormessungen für Polystyrolkugeln mit den Durchmessern  $2a = 120 \text{ nm}$  (IDC, Nr. 10-202-66.3) und  $2a = 650 \text{ nm}$  (Duke Sc. Corp., Nr. 5065B) und Polydispersitäten<sup>2</sup> von  $P_{120} = 4,7 \%$  und  $P_{650} = 3,1 \%$ , die mit Apparatefunktion und additivem Untergrund korrigiert sind. An die Daten sind monodisperse Formfaktoren nach RDG- bzw. Mie-Rechnung angepaßt. Man erkennt eine sehr gute bis gute Übereinstimmung der Kurven und der ermittelten Formfaktorradien von  $2a_{SLS} = 120 \text{ nm}$  und  $2a_{SLS} = 650 \text{ nm}$ . Das Ausschmieren der Minima des gemessenen Formfaktors in der PS650-Kurve ist auf Polydispersität zurückzuführen. Zum Vergleich hierzu ist eine Messung von P. Schurtenberger an Polystyrolpartikeln mit  $2a = 519 \text{ nm}$  Durchmesser in Abbildung 5.22 zu sehen [194]. An die Messdaten wurden Kurvenverläufe mit unterschiedlicher Polydispersität angepasst. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit gemessenen Daten fällt eine größere Streuung der Meßdaten und ein kleiner Meßbereich auf.

Eine Vergleichsmessung einer fluiden Probe (Höchst, PTFE Kugeln  $2a = 180 \text{ nm}$ ) mit einer kommerziell erhältlichen Lichtstreuanlage (ALV sp81) zeigt Abbildung 5.23. Die Unterschiede zwischen beiden Kurven sind sehr gering. Vorteil der neu aufgebauten Anlage liegt in der deutlich bis zu einem Faktor 5 kürzeren Meßzeit.

<sup>2</sup>Herstellerangaben; determiniert mit TEM-Messungen

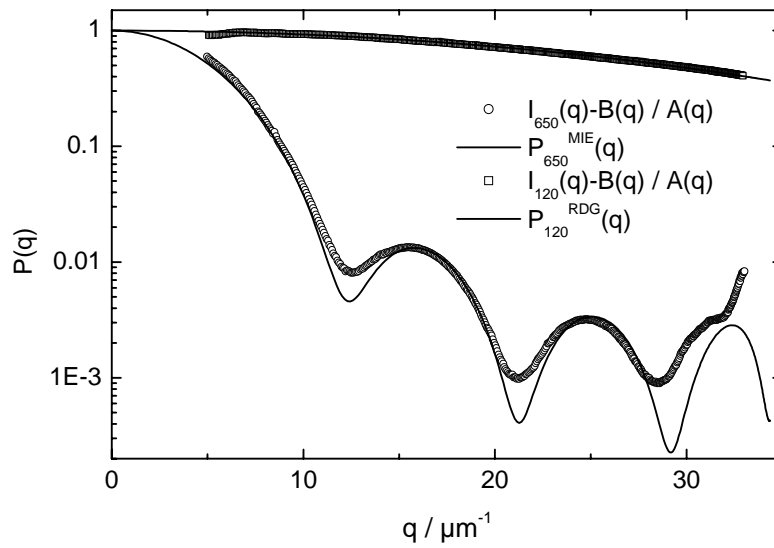


Abbildung 5.21: Gemessene Formfaktoren für PS-Suspensionen mit Partikeln mit  $2a = 120$  nm (IDC, Nr. 10-202-66.3,  $c_s = 10^{-3}$  mol/l,  $n_p = 1 \cdot 10^{16}$  m $^{-3}$ ) und  $2a = 650$  nm (Duke Sc. Corp., Nr. 5065B,  $c_s = 10^{-3}$  mol/l,  $n_p = 1 \cdot 10^{15}$  m $^{-3}$ ) Durchmesser bei  $\lambda = 488$  nm in einem Winkelbereich von  $15^\circ \leq \Theta \leq 155^\circ$ . An die Daten sind theoretische, monodisperse Formfaktoren angepasst.

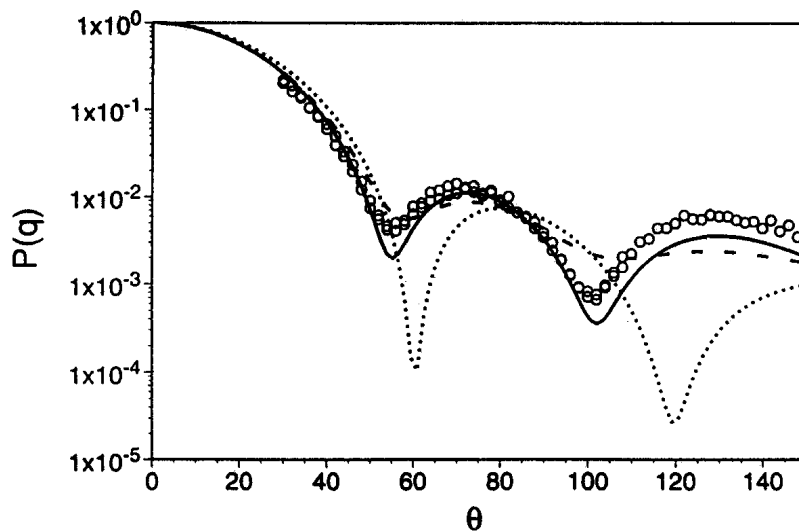


Abbildung 5.22: Gemessener Formfaktor für PS-Partikel mit  $2a = 519$  nm Durchmesser ( $\circ$ ). An die Datenpunkte ist ein Mie-Formfaktor mit  $2a = 519$  nm und einer Polydispersität von 1,3 % angepasst (—). Weiter ist ein RDG-Formfaktor für eine Polydispersität von 1,3 % ( $\cdots$ ) und ein Mie-Formfaktor für eine Polydispersität von 10 % ( $- -$ ) eingezeichnet [194].

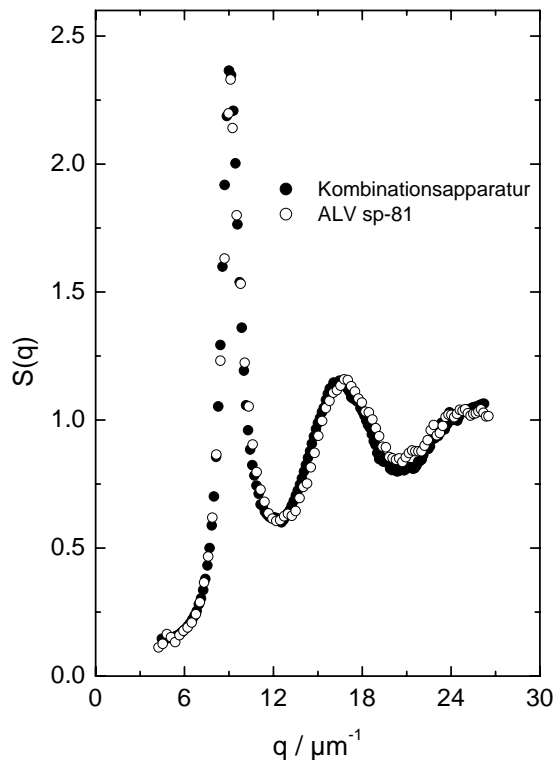


Abbildung 5.23: Vergleich des statischen Strukturfaktors einer fluiden PTFE-Probe (Hoechst, TF9201,  $2a = 180 \text{ nm}$ ,  $n_p = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) im vollentsalzten Zustand bestimmt mit der Kombinationsapparatur ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) und mit einem kommerziell erhältlichen Goniometer (ALV sp-81,  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ).

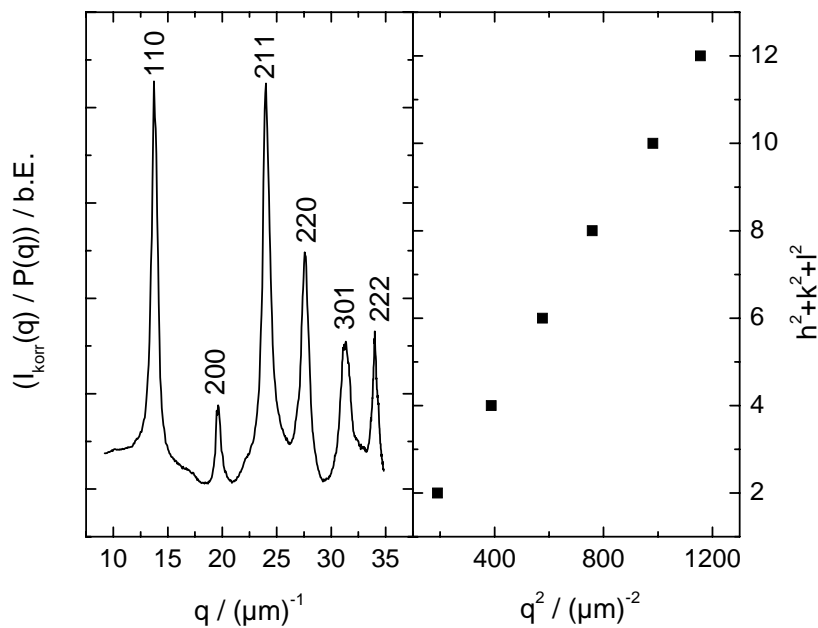


Abbildung 5.24: Korrigierte Streuintensität und Reflexabfolge einer kristallinen PTFE-Probe mit bcc-Struktur (Hoechst, TF9201,  $2a = 180 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) im vollentsalzten Zustand bei einer Partikelanzahldichte von  $n_p = 7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ .

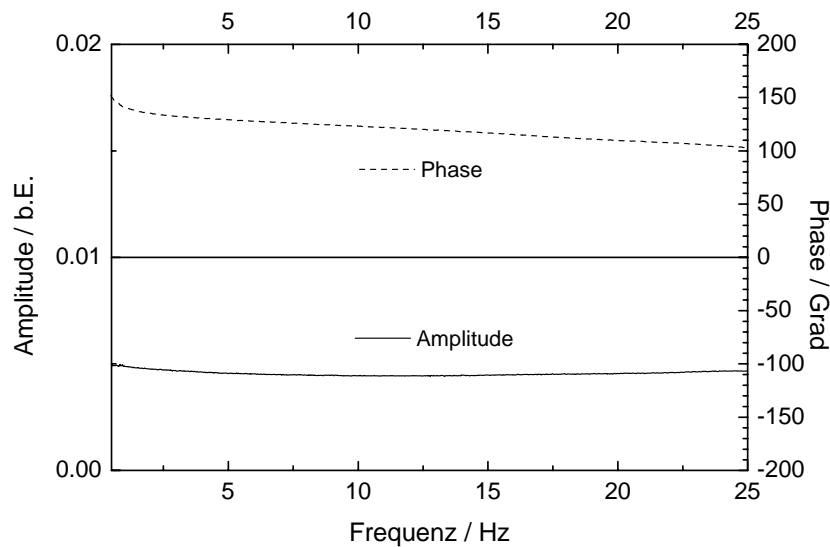


Abbildung 5.25: *Eigenresonanz der Apparatur.*

Neben fluiden Ordnungen sollen auch kristalline Strukturen untersucht werden können. Abbildung 5.24 links zeigt die winkelabhängige Streuintensität einer kristallinen Probe aus PTFE-Kügelchen. Man erkennt 6 Peaks, die einer bcc-Struktur zugeordnet werden können (Abbildung 5.24 rechts). Hierzu wurde die Summe der Quadrate der den Peaks zugeordneten Millerschen Indices gegenüber dem Quadrat des Streuvektors aufgetragen (vgl Gleichung 4.21). Man erkennt den linearen Zusammenhang.

Das aufgebaute SLS-Experiment eignet sich somit sowohl zur Formfaktorbestimmung, als auch zur Strukturanalyse fluiden und kristalliner Proben.

### 5.3.3 Eigenschaften des TRS-Experiments

Mit der TRS können die elastischen Eigenschaften von kolloidalen Festkörpern bestimmt werden. Hierzu wird die Resonanzkurve der Probe bei Torsionsschwingung bestimmt. Damit die gemessene Resonanzkurve die Eigenschaften der Probe widerspiegelt, muß gewährleistet sein, daß der verwendete Aufbau keine Eigenresonanzen im Meßbereich besitzt. Um dies zu überprüfen, wurde ein Spiegel an die Küvette geklebt und die Schwingung des reflektierten Laserstrahls mit dem PSD detektiert. Die Schwingungsamplitude des Gefäßes bleibt über einen Frequenzbereich von 0,5-25 Hz annähernd konstant (Abbildung 5.25). Auch die Phasenbeziehung ändert sich über den beobachteten Frequenzbereich nur sehr langsam und gering, so daß keine Untergrundkorrekturen vorgenommen werden müssen [191]. Abbildung 5.26 zeigt rechts ein Resonanzspektrum einer Polystyrolprobe (Bangs,  $2a = 90$  nm). In diesem Spektrum sind ausschließlich die drei Grundmoden  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{20}$  und  $\nu_{30}$  zu sehen. An die Peaks können Resonanzkurven der Form

$$\frac{A_0}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2/T_0^2} \quad (5.7)$$

angefittet werden (Abbildung 5.26 links). Der Phasenverlauf kann mit dem theoretischen Kur-

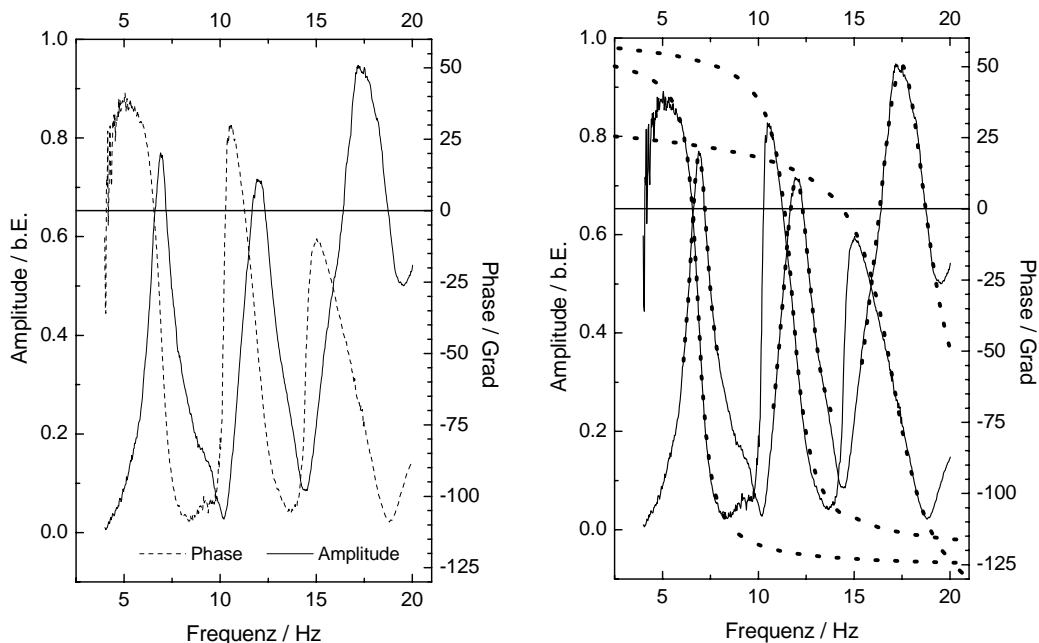


Abbildung 5.26: Resonanzspektrum einer PS-Probe (Bangs Lab., Nr. 3012,  $2a = 90 \text{ nm}$ ) im vollentsalzten Zustand bei einer Partikelanzahldichte von  $n_p = 2,19 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  (links). An die Resonanzen und an den Phasenverlauf können Kurven nach der Theorie des harmonischen Oszillators angefitet werden (rechts, gestrichelte Kurven).

verlauf einer erzwungenen Schwingung der Form

$$\arctan\left(\frac{\nu}{T_0(\nu_0^2 - \nu^2)}\right) \quad (5.8)$$

beschrieben werden. Aus den Fitdaten können so Speichermodul und Verlustmodul bestimmt werden:

$$G^p = \frac{(2\pi\nu_{jm})^2 \rho R^2}{\mu_j^2 + (m+1)^2 \pi^2 \alpha^2} \quad (5.9)$$

$$G^q = G^p \tan(\varphi(\nu_R) - \varphi(\nu_0)) \quad (5.10)$$

$\nu_R$  bezeichnet hier die Resonanzfrequenz und  $\nu_0$  die Eigenfrequenz des Systems. Die Tabelle zeigt die für die in Abbildung 5.26 gezeigte Messung gewonnenen Daten.

	$\nu_0$	$\nu_R$	$\Delta\varphi$	$G^p$	$G^q$
$\nu_{10}$	$6,88 \pm 0,03 \text{ Hz}$	$6,95 \pm 0,01 \text{ Hz}$	$9,5 \pm 4,0^\circ$	$1,74 \pm 0,09 \text{ Pa}$	$0,29 \pm 0,13 \text{ Pa}$
$\nu_{20}$	$11,78 \pm 0,1 \text{ Hz}$	$12,04 \pm 0,05 \text{ Hz}$	$17,0 \pm 7,0^\circ$	$1,69 \pm 0,10 \text{ Pa}$	$0,53 \pm 0,23 \text{ Pa}$
$\nu_{30}$	$17,10 \pm 0,15 \text{ Hz}$	$17,61 \pm 0,10 \text{ Hz}$	$20,2 \pm 10,0^\circ$	$1,75 \pm 0,10 \text{ Pa}$	$0,64 \pm 0,35 \text{ Pa}$

Tabelle 5.2: Daten aus der Auswertung eines beispielhaften Resonanzspektrums.

Es resultiert ein Speichermodul von  $1,73 \pm 0,02 \text{ Pa}$ . Im weiteren Verlauf der Arbeit wird nur noch der Realteil  $G^p$  des Schermoduls betrachtet. Welche Schwingungsmoden in einem

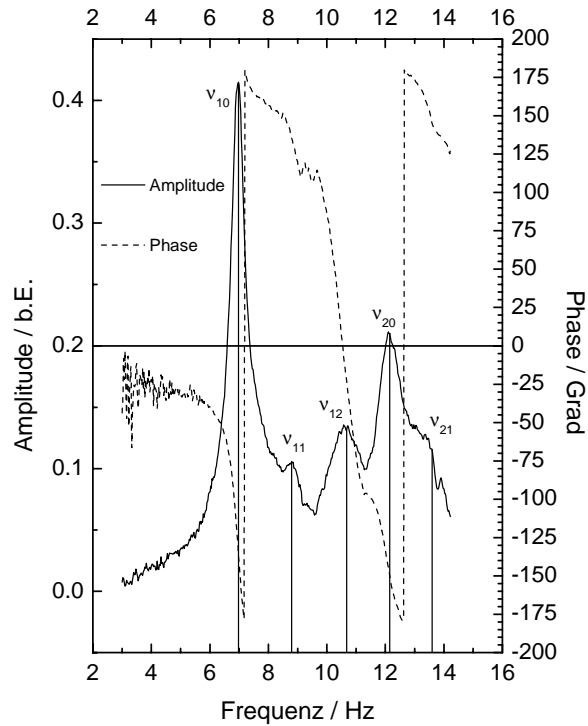


Abbildung 5.27: Resonanzspektrum einer PS-Probe (Bangs Lab., Nr. 3012,  $2a = 90 \text{ nm}$ ) im vollentsalzten Zustand bei einer Partikelanzahldichte von  $n_p = 2,25 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

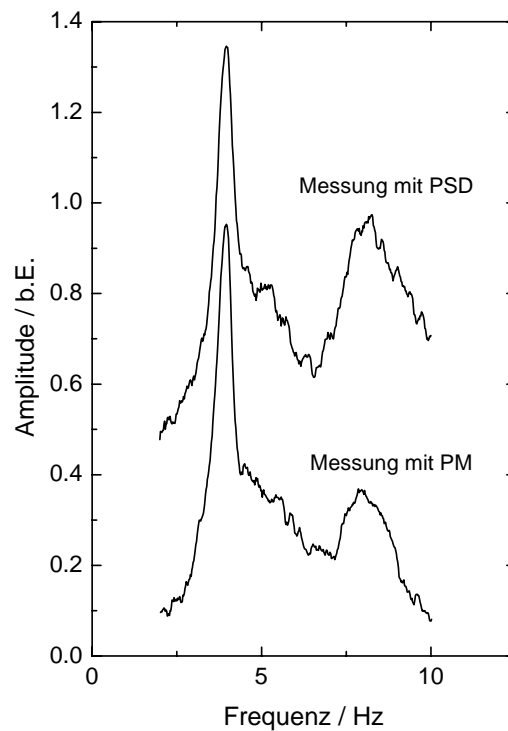


Abbildung 5.28: Vergleich der verwendeten Detektionsmethoden bei TRS-Messungen an einer nanokristallinen PTFE-Probe (Hoechst, TF9201,  $2a = 180 \text{ nm}$ ) im vollentsalzten Zustand bei einer Partikelanzahldichte von  $n_p = 1,05 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

Resonanzspektrum detektiert werden, ist von der Position des beobachteten Kristallits in der Küvette abhängig. Joanicot et al. haben hierzu systematische Messungen durchgeführt [195]. Abbildung 5.27 zeigt ein weiteres Resonanzspektrum einer PS-Probe (Bangs,  $2a = 90$  nm), in dem neben den ersten beiden Grundmoden weitere Schwingungsmoden zugeordnet werden können. Es resultiert hier ein Schermodul von  $1,80 \pm 0,025$  Pa.

Bei glasartigen Proben wird die Schwingung des kolloidalen Festkörpers nicht mehr mit dem PSD, sondern mit der Empfangsoptik der SLS detektiert. Um beide Detektionsmethoden zu vergleichen, wurde eine Probe gewählt, die in der SLS leicht diffuse Debye-Scherrer-Ringe zeigt, so daß sowohl der PSD als auch die SLS-Optik zur Detektion verwendet werden kann. Die so gewonnenen Resonanzspektren zeigen die gleichen Resonanzfrequenzen (Abbildung 5.28). Für die verwendete Probe resultiert ein Schermodul von  $G = 0,68 \pm 0,03$  Pa. Die vorgestellte Apparatur ist somit geeignet Scher- und Verlustmodul kristalliner und glasartiger kolloidaler Festkörper zu bestimmen.

Im nächsten Kapitel werden die verwendeten kolloidalen Systeme, deren Probenpräparation und Charakterisierung kurz vorgestellt.





## Kapitel 6

# Präparation und Charakterisierung der verwendeten Modellsysteme

### 6.1 Verwendete Modellsysteme

Die in dieser Arbeit verwendeten kolloidalen Suspensionen bestehen aus Polystyrol (PS)- oder aus Polytetrafluorethylen (PTFE)-Partikeln, die in Wasser dispergiert sind. Die verwendeten PS-Teilchen sind kommerziell bei unten aufgeführten Herstellern erhältlich (siehe Tabelle 6.1), die PTFE-Partikel wurde freundlicherweise von Hoechst (Gendorf) zur Verfügung gestellt. Die PS-Partikel tragen Sulfatgruppen oder Carboxylgruppen auf der Oberfläche, die in Wasser leicht dissoziieren. Es resultiert so eine negative Ladung der Makroionen. Auch die PTFE-Teilchen sind ladungsstabilisiert, über die Art der funktionellen Oberflächengruppen liegen jedoch keinerlei Informationen vor. Die Modellsysteme sind zunächst als wäßrige Suspension mit einem hohen Volumenanteil von ca. 8 - 22% vorhanden. Die PS-Partikel sind sphärisch, von den Herstellern wird meist eine Radienbestimmung mittels Elektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Auch die verwendeten PTFE-Teilchen sind laut Hersteller kugelförmig, aus hochkristallinen PTFE und besitzen einen Durchmesser von 180 nm. Partikel aus diesem Material weisen üblicherweise eine deutliche Anisotropie auf [196, 157], in AFM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß dies bei den hier verwendeten Partikeln nicht der Fall ist.

Material	Durchmesser (TEM)	Hersteller	Batch-Nr.	Bezeichnung
PS	50 nm	Serva	Unisphere Latex 10	PS50
PS	85 nm	IDC Spheres	767,1	PS85
PS	90 nm	Bangs Laboratories	3012	PS90
PS	100 nm	Bangs Laboratories	3512	PS100/1
PS	100 nm	Bangs Laboratories	3067	PS100/2
PS	120 nm	IDC Spheres	10-202-66.3	PS120
PS	156 nm	IDC Spheres	2-179-4	PS156
PS	650 nm	Duke Sc. Corp.	5065B	PS650
PTFE	180 nm	Hoechst	TF9201	PTFE180

Tabelle 6.1: Übersicht über die verwendeten Modellsysteme.

Polystyrol besitzt bei 20°C und einer Wellenlänge von 590 nm einen Brechungsindex von 1,59 [197], Wasser hingegen von 1,33. Die Suspensionen werden daher bei höheren Konzentrationen trübe. Die Dichte von Polystyrol beträgt 1,05 g/cm<sup>3</sup> [197], so daß Sedimentationseffekte nur sehr langsam auftreten und praktisch vernachlässigbar sind. Bei 20°C und einer Wellenlänge von 590 nm beträgt der Brechungsindex von PTFE 1,37 [197] und liegt damit nahe beim Brechungsindex von Wasser. Mehrfachstreuungseffekte sind daher erst bei wesentlich höheren Volumenbrüchen zu beobachten. Die Dichte von kristallinen PTFE-Teilchen beträgt 2,3 g/cm<sup>3</sup> [197], so daß langsame Sedimentation auftritt. Durch Verwendung eines Wasser-Glycerin-Gemisches als Dispersionsmittel kann der Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Lösungsmittel noch weiter reduziert werden (siehe Tabelle 6.2), so daß höhere Konzentrationen mit Lichtstreuungsmethoden mehrfachstreuungsfrei untersucht werden können. Desweiteren reduzieren sich die Sedimentationseffekte aufgrund der höheren Dichte und Viskosität des Lösungsmittels

(Tabelle 6.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden PTFE-Proben neben Wasser als Dispersionsmittel mit einem Glycerin-Wasser-Gemisch bei einem Glyzeringewichtsanteil von 40 % präpariert. Um einen idealen Brechungsindexmatch zu erhalten, ist zwar ein anderes Mischungsverhältnis notwendig, die Viskositätsdaten lagen jedoch nur für die aufgeführten Mischungsverhältnisse vor [198]. Da die Viskosität direkt in die quantitative Auswertung von TRS- und DLS-Daten eingeht, wurde sich für das verwendete Mischungsverhältnis entschieden. Die verwendeten PTFE-Partikel sind jedoch instabil gegenüber größeren Scherkräften, so daß sie bei der Probenpräparation gesondert behandelt werden müssen [191].

Glycerin	Temperatur	n(633 nm)	n(589 nm)	n(532 nm)	n(515 nm)	n(488 nm)
0 Gew%	22°C	1,331	1,333	1,335	1,336	1,337
10 Gew%	22°C	1,338	1,341	1,343	1,344	1,345
20 Gew%	22°C	1,352	1,354	1,356	1,357	1,358
40 Gew%	22°C	1,374	1,376	1,378	1,380	1,381
60 Gew%	22°C	1,399	1,401	1,404	1,405	1,406
80 Gew%	22°C	1,425	1,427	1,429	1,430	1,432
100 Gew%	22°C	1,451	1,454	1,457	1,458	1,459

Tabelle 6.2: Mit einem Refraktometer bestimmte Brechungsindices von Wasser-Glycerin-Gemischen.

Glycerin	Temperatur	Viskosität	Dichte
0 Gew%	25°C	0,89 mPas	0,997 g/ml
10 Gew%	25°C	1,15 mPas	1,023 g/ml
20 Gew%	25°C	1,54 mPas	1,049 g/ml
40 Gew%	25°C	3,18 mPas	1,101 g/ml
60 Gew%	25°C	8,82 mPas	1,153 g/ml
80 Gew%	25°C	45,9 mPas	1,205 g/ml
100 Gew%	25°C	934 mPas	1,257 g/ml

Tabelle 6.3: Viskosität und Dichte von Wasser-Glycerin-Gemischen.

## 6.2 Probenpräparation

### 6.2.1 Vorbehandlung der Partikel

Um eine koagulatfreie PS-Suspension zu erhalten, setzt man zunächst eine Stammsuspension an. Dazu verdünnt man die Ursuspension mit Reinstwasser auf einen dem Experiment abgestimmten Volumenbruch und gibt Mischbettionenaustauscher (Amberlite UP 604, Rohm und Haas) hinzu. Diese Suspension wird in einem verschlossenen Borsilikatglasbehälter unter Ar-Schutzgasatmosphäre in einem Kühlschrank gelagert. Die Teilchen wandern anfangs zum Ionenaustauscher hin, und es kann sich Koagulat bilden. Nach einigen Tagen ist dieser Prozeß abgeschlossen: Es entsteht kein weiteres Koagulat mehr, und die Teilchen haben sich wieder vom Ionenaustauscher gelöst. Die Ursachen der Koagulatbildung, die nur bei Erstkontakt mit Ionenaustauscher auftritt, sind nicht verstanden. Um die Koagulate zu entfernen, filtert man die Suspension mit einem Cellulosenitrat-Filter (Porengröße  $5\mu\text{m}$ , Schleicher & Schuell), der auf eine Spritze aufgesetzt wird.

Die beschriebene Vorbehandlung von PS-Partikeln kann aufgrund der Scherinstabilität von PTFE-Suspensionen nicht ohne weiteres auf letztere Systeme übertragen werden. Problema-

tisch ist vor allem die Anwendung von Filtern und Spritzen, da hierbei starke Scherkräfte auftreten, die zu ausgeprägter irreversibler Koagulation führen. Anstelle von Spritzen können Pipetten verwendet werden, sofern der Innendurchmesser der Pipettenspitze so groß ist, daß die Scherkräfte unter der Koagulationsgrenze bleiben. Auch aufgrund der schlechten Benetzungseigenschaften von PTFE sollten möglichst große Pipettenspitzen verwendet werden, da ein genaues Abmessen definierter Volumina sonst nicht möglich ist. Um die Suspension von Koagulat zu befreien, kann anstelle von Spritzenfiltern Filtergewebe mit einer Maschenweite von  $50\ \mu\text{m}$  (Neolab) verwendet werden, welches man zu einem Trichter faltet und frei hängend einsetzt. Der Filter wird mit Reinstwasser gespült und im feuchten Zustand eingesetzt, da trockenes Gewebe nur unzureichend von der Suspension benetzt wird. Diesen Trichter kann die Suspension ohne größere Scherkräfte passieren. Setzt man eine Stammsuspension auf die beschriebene Weise an, so ist sofort eine starke Wanderung der PTFE-Teilchen zu den Ionenaustauscherkügelchen beobachtbar. Der Prozeß verläuft schneller und umfassender, als dies bei PS-Suspensionen der Fall ist. Während letztere Teilchen sich nach einigen Tagen wieder selbständig vom Ionenaustauscher lösen, verbleiben PTFE-Partikel am Ionenaustauscher und lösen sich erst durch mechanisches Durchmischen der Probe wieder ab. Der Effekt der Teilchenkonzentration am Ionenaustauscher tritt auch bei diesen Teilchen nur bei Erstkontakt auf, so daß die Suspension danach gefiltert und problemlos erneut mit Ionenaustauscher in Kontakt gebracht werden kann. Die auf diese Weise gewonnenen koagulatfreien Stammsuspensionen mit geringer Fremdionenkonzentration können nun zur Probenpräparation verwendet werden.

### 6.2.2 Standpräparation

Bei der Standpräparation wird die Suspension mit einer wohldefinierten Partikelanzahldichte zusammen mit Ionenaustauscher in ein Probengefäß gefüllt und unter Ar-Schutzgasatmosphäre gasdicht verschlossen. Die Suspension wird durch Schütteln mehrmals täglich durchmischt, so daß sie nach ca. 3-4 Wochen vollständig entionisiert ist [7]. Man kann den Entionisierungsprozeß verbessern, indem man die Probe auf ein langsam rotierendes Rad montiert, so daß die Suspension kontinuierlich deionisiert wird. Nach 3-5 Tagen kann so vollständige Fremdionenfreiheit erreicht werden. Möchte man eine Salzkonzentration außerhalb des vollentsalzten Zustandes einstellen, so entfernt man im vollentsalzten Zustand den Ionenaustauscher aus der Probe und gibt eine definierte Menge Salz in Form einer NaCl-Lösung zu. Hierbei können jedoch nur Fremdionenkonzentrationen eingestellt werden, die größer sind als der Salzeintrag, der durch das Öffnen/Umfüllen der Proben verursacht wird. Weiter kann der Fehler im Salzgehalt bei niedrigen Salzkonzentrationen nur schwer abgeschätzt werden - ein Kontrolle über Leitfähigkeitsmessungen ist meist unmöglich. Ein weiterer Nachteil ist die nicht fest definierte Küvettengeometrie bei Schermodulmessungen aufgrund des auf dem Küvettenboden liegenden Ionenaustauschers in der Probe. Aufgrund der Scherinstabilität des PTFE-Systems wurde für PTFE-Proben fast ausschließlich die Standpräparation verwendet.

### 6.2.3 Präparation im Umpumpkreislauf

Die für die Wechselwirkung zwischen den Partikeln wichtigen Parameter Partikelanzahldichte  $n_p$  und Fremdionenanzahldichte  $n_s$  lassen sich in der Standpräparation nur schwer gezielt einstellen, kontrollieren und gegebenenfalls korrigieren. Eine wesentliche Verbesserung bietet die Probenpräparation in einem Umpumpkreislauf [199]. Hierbei wird die Suspension mittels einer Peristaltikpumpe durch verschiedene Behältnisse gepumpt, in denen die Suspensionsparameter eingestellt und überwacht werden. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung eines Umpumpkreislaufes. Die Schlauchpumpe (KBL) saugt die Suspension aus dem Vorratsgefäß durch ein Leitfähigkeitsmeßgefäß und die Lichtstreuöküvette an und pumpt sie zurück durch ein Ionenaustauschergefäß in das Vorratsgefäß. Als Pumpschlauch wird ein kompressibler gasdichter Schlauch aus Tygon (Norton) mit einer Wandstärke von 1,6 mm und einem Außen-

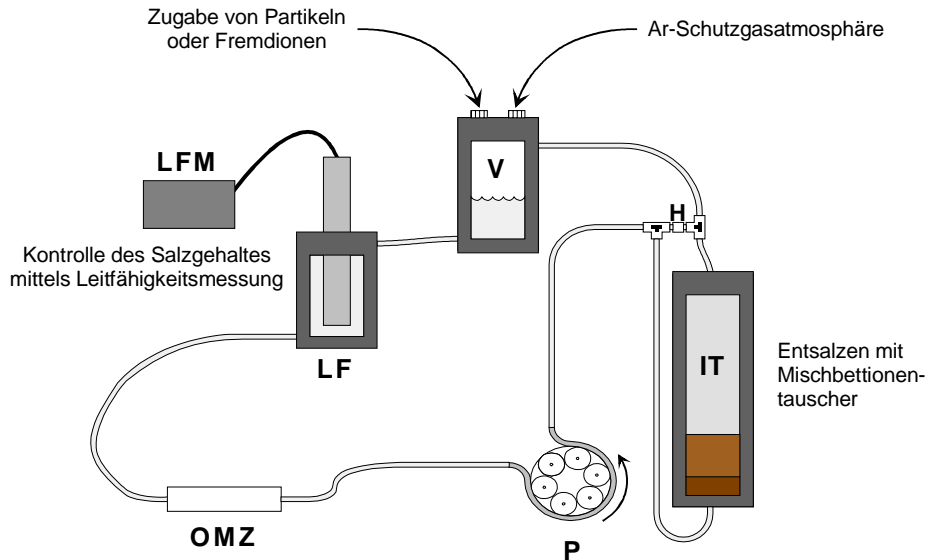


Abbildung 6.1: Kreislauf zur Probenpräparation: P-Pumpe, IT-Ionenaustauschergefäß, V-Vorratsgefäß, LF-Leitfähigkeitszelle, LFM-Leitfähigkeitsmeßgerät, OMZ-Optische Meßzelle.

durchmesser von 7 mm eingesetzt. Über das Vorratsgefäß können Suspension, Reinstwasser oder Salzlösung in den Kreislauf gefüllt oder Suspension entnommen werden. Die Teilchenanzahldichte und die Fremdionenkonzentration können so gezielt eingestellt werden. Auf der Suspension liegt im Vorratsgefäß eine Schutzgasatmosphäre aus Argon, um Fremdioneneintrag aus der Luft in die Suspension zu verhindern. Durch Durchströmen des Ionenaustauschergefäßes werden Fremdionen aus der Suspension entfernt. Das Behältnis enthält Mischbettionenaustauscher (Rohm und Haas), der durch feines Netzgewebe im Boden und im Deckel des Gefäßes in diesem gehalten wird. Es können so innerhalb weniger Minuten bis Stunden (je nach Fremdionengehalt) alle Salzionen gegen  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen ausgetauscht werden: Ein mit Wasser befüllter Kreislauf kann einen minimalen Wert für die Leitfähigkeit erreichen, der nur noch von der Autoprotolyse des Wassers bestimmt wird. Dieser beträgt 55 nS/cm bei 25°C, was einer Salzkonzentration von  $10^{-7}$  mol/l  $H^+$  und  $10^{-7}$  mol/l  $OH^-$  entspricht. Im Leitfähigkeitsmeßgefäß ist eine Leitfähigkeitsmeßzelle (WTW LTA01 oder LR325/01) installiert, die speziell für sehr geringe Leitfähigkeiten geeignet ist. Die Meßzelle wird über ein Leitfähigkeitsmeßgerät (WTW LF 538) mit interner Temperaturkorrektur ausgelesen. Mit der Leitfähigkeitsmeßzelle kann der Tauschvorgang überwacht, die zugegebene Salzkonzentration kontrolliert und die Güte des Kreislaufs bestimmt werden. Als optische Meßzelle können je nach Anwendung verschiedene Durchflußküvetten aus Quarzglas verwendet werden. Die Kreislaufbehältnisse bestehen aus Plexi- oder Borsilikatglas und sind mit Viton O-Ringen gegen die Luft gedichtet. Verbunden sind die Gefäße mit Teflonschlauch mit einem Außendurchmesser von 3,2 mm und einer Wandstärke von 0,8 mm (Bolender). Dieser wird an den Enden mit Hilfe eines Heißformverfahrens umgebördelt und mit Hohlschrauben an die Gefäßschnittstelle angebracht. Alle Kreislaufgefäße wurden konstruiert und in der hauseigenen Werkstatt angefertigt.

Um zu überprüfen, ob das Kreislaufsystem sauber und leckfrei zusammengefügt worden ist, muß dessen Tauschverhalten zunächst charakterisiert werden. Zur Charakterisierung des Kreislaufs wird dieser mit Reinstwasser befüllt und unter Aufnahme der Leitfähigkeit betrieben. In Abbildung 6.2 ist das Tauschverhalten eines guten Kreislaufsystems dargestellt. Die Leitfähigkeit nimmt während des Tauschprozesses kontinuierlich ab, bis ein Minimalwert kleiner 60 nS/cm erreicht wird. Die niedrigste erreichbare Leitfähigkeit darf nicht deutlich mehr als 70

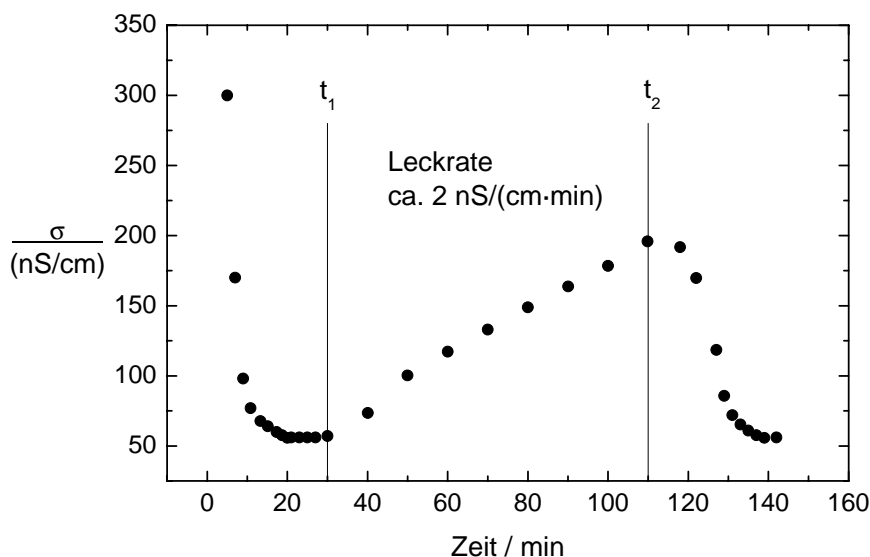


Abbildung 6.2: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit von Reinstwasser im verwendeten Kreislauf zur Probenpräparation. Zur Zeit  $t_1 < t < t_2$  wird das Wasser nicht durch die Ionenaustauscherzelle gepumpt.

nS/cm betragen, sonst müssen Undichtigkeiten beziehungsweise Verunreinigungen im System gesucht und beseitigt werden. Ausgehend von diesem vollentsalzten Zustand wird zum Zeitpunkt  $t_1$  die Ionenaustauscherzelle mit Hilfe der Drei-Wege-Hähne aus dem Kreislauf entfernt und die Änderung der Leitfähigkeit bei ausgeschalteter Pumpe aufgezeichnet. Es wird ein direkter Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet, der nach ungefähr 10 Minuten als linear genähert werden kann. Man ermittelt im gezeigten Beispiel einen Anstieg der Leitfähigkeit von ca. 2 nS/(cm min). Dies entspricht einer Leckrate von ungefähr  $1 \cdot 10^{-6}$  M/h NaCl-äquivalent. Grund hierfür ist der Salzeintrag durch Verunreinigungen in den Kreislaufkomponenten und bei starkem Anstieg der Leitfähigkeit zusätzlich der  $\text{CO}_2$ -Eintrag aus der Luft. Liegt die Leckrate oberhalb 10 nS/(cm min), ist der Kreislauf für die Probenpräparation ungeeignet. Zur Zeit  $t_2$  wird der Ionenaustauscher wieder in den Kreislauf integriert, die Pumpe eingeschaltet und die Fremdionen werden aus dem Wasser entfernt. Die minimale Leitfähigkeit kann nach kurzer Zeit wieder erreicht werden.

## 6.3 Charakterisierung der Proben

### 6.3.1 Bestimmung der Partikelanzahldichte

Um die Partikelanzahldichte  $n_p$  oder auch den Volumenbruch  $\phi$  ( $\phi = n_p V_p$ ,  $V_p$ -Partikelvolumen) nun genau einzustellen und zu kontrollieren, hat man verschiedene Möglichkeiten. Es kann aus dem Verdünnungsverhältnis der Orginalsuspension die Partikelanzahldichte der angesetzten Proben berechnet werden. Hier begeht man jedoch mehrere systematische Fehler: Durch das Filtern der Orginalsuspension und den Erstkontakt mit Ionenaustauscher verliert man eine ungewisse Anzahl Partikel. Desweiteren muß die Herstellerangabe nicht hinreichend genau sein und durch das Einbringen von feuchten Ionenaustauscher in Standproben wird die angesetzte

Probe unkontrolliert verdünnt. Man kann diese Fehler empirisch auf ca. 10-20 % abschätzen.

Eine weitere Methode ist das Auswiegen eingetrockneter Suspension. Hierbei werden aus der zu untersuchenden Suspension mehrere Proben entnommen, auf Objektträger aufgebracht und in einem Trockenschrank eingetrocknet. Die eingetrockneten Proben werden mit einer Präzisionswaage ausgewogen. Aus dem Volumen der auf dem Objektträger aufgetragenen Suspension, dem Differenzgewicht der Objektträger mit und ohne Partikel, der Dichte der Partikel und dem Partikelvolumen kann die Partikelanzahldichte bestimmt werden. Durch Auswiegen von 10-20 Proben erhält man eine Unsicherheit von ca. 10 %.

An feinkristallinen Proben kann die Partikelanzahldichte mit hoher Genauigkeit aus Bestimmung der Gitterkonstante mittels Lichtstreuung gewonnen werden. Aus der Lage der Braggreflexe kann die Gitterkonstante bei bekannter Wellenlänge und bekanntem Brechungsindex der Probe bestimmt werden (siehe Kapitel 4). Für kubische Gitter erhält man folgenden Zusammenhang zwischen Streuwinkel und Gitterkonstante:

$$g = \frac{\lambda}{2n_{med} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6.1)$$

Unter Berücksichtigung der Partikelanzahl pro Einheitszelle ergibt sich die Partikelanzahldichte für die kubisch-raumzentrierte und kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur als:

$$n_{p,bcc} = \frac{2}{g^3} \quad (6.2)$$

$$n_{p,fcc} = \frac{4}{g^3} \quad (6.3)$$

Über Lichtstreuung an kristallinen Strukturen kann so die Partikelanzahldichte mit einer Genauigkeit je nach Anzahl der beobachtbaren Peaks zwischen 1 und 5 % bestimmt werden. Die Partikelanzahl fluider Proben kann dann über das Verdünnungsverhältnis oder über die Leitfähigkeit bestimmt werden.

Über die Leitfähigkeit der Suspension im vollentsalzten Zustand kann die Partikelanzahldichte errechnet werden, wenn die Leitfähigkeitsladung der Partikel bekannt ist (siehe nächster Abschnitt). Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt bei ungefähr 5 bis 10 %.

### 6.3.2 Bestimmung der effektiven Leitfähigkeitsladung

Die Leitfähigkeit einer Suspension ist wie in Kapitel 4 gezeigt über folgende Relation gegeben:

$$\sigma = e Z_{\sigma}^* n_p (\mu_p + \bar{\mu}_+) + e n_s (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) + \sigma_0 + \sigma_B \quad (6.4)$$

Erfasst man nun die Leitfähigkeit einer vollentionisierten Suspension in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte, die über Lichtstreuung bestimmt wird, kann die Leitfähigkeitsladung bestimmt werden, wenn die elektrophoretische Mobilität der Partikel und der  $H^+$ -Ionen ( $\mu_{H^+} = 36,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$  [133]) bekannt ist. Abbildung 6.3 zeigt ein Beispiel einer solchen Meßreihe für die Partikelsorte PS120. Die Partikelmobilität  $\mu_p = 7,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$  wurde mit elektrophoretischer Lichtstreuung bestimmt [170]. Aus dem linearen Fit an die Datenpunkte resultiert hier eine Leitfähigkeitsladung von  $Z_{\sigma}^* = 685 \pm 10$ . Im gezeigten Beispiel sind die Phasengrenzen des verwendeten Systems eingezeichnet. Man sieht, daß die effektive Leitfähigkeitsladung unabhängig von der jeweiligen Phase ist.

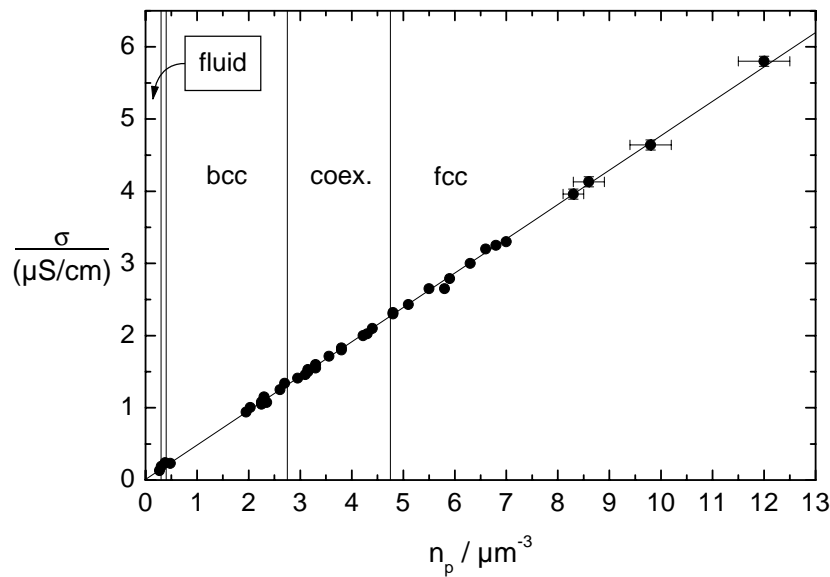


Abbildung 6.3: Leitfähigkeit der PS120-Partikel im vollentsalzten Zustand bei Variation der Partikelanzahldichte.

### 6.3.3 Bestimmung des Salzgehaltes

Mit dem Kreislaufsystem kann man die Salzkonzentration sehr gezielt einstellen und kontrollieren, während in Standpräparation in der Regel nur vollentsalzte oder hochversalzte Proben präpariert werden können. Die Darstellung versalzter Standproben erfolgt wie oben beschrieben. Die Einstellung eines definierten Salzgehaltes im Umpumpkreislauf erfolgt nach Erreichen des vollentsalzten Zustandes. Im vollentsalzten Zustand wird die Suspension mittels Dreiweghähnen am Ionentauschergefäß vorbeigeleitet und es wird eine bekannte Salzmenge zugegeben. Die Suspension wird umgepumpt und die Durchmischung mittels Leitfähigkeit kontrolliert. Die Leitfähigkeit oszilliert zunächst stark, bis sich nach homogener Verteilung der Salzlösung in der Suspension ein konstanter Wert einstellt. Bei bekannten Mobilitäten der Salzionen ( $\mu_{Na^+} = 5,19 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{Cl^-} = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$  [133]) kann die eingestellte Salzkonzentration mit dem Leitfähigkeitswert kontrolliert werden.

### 6.3.4 Radienbestimmung

Bei eingetrockneten Proben kann der Partikelradius mittels TEM-Messungen bestimmt werden. Die gewonnenen Bilder werden mit einem Bildanalyseverfahren ausgewertet und so der mittlere Radius der Partikel  $a_{TEM}$  und die Polydispersität bestimmt. TEM-Messungen werden in der Regel von Partikelherstellern zur Größenanalyse verwendet.

Mit der SLS kann der geometrische Radius  $a_{SLS}$  in situ über Formfaktormessung an einer wechselwirkungsfreien Probe bestimmt werden (siehe Kapitel 4 und 5). An die Meßdaten wird hierzu eine Theoriekurve nach Rayleigh-Debye- beziehungsweise Mie-Theorie angepaßt. Für eine monodisperse Suspension ist der Partikelformfaktor in RDG-Näherung wie folgt gegeben:

$$P_{RDG}(q) = \frac{9}{(qa_{SLS})^6} (\sin(qa_{SLS}) - qa_{SLS} \cos(qa_{SLS}))^2 \quad (6.5)$$

Auch mit Turbiditätsmessungen kann der geometrische Radius der Teilchen erfaßt werden, wenn der Brechungsindex des Lösungsmittels und der Partikel genau bekannt ist [124, 156]. Hierzu bestimmt man den Extinktionskoeffizienten  $\tau$  der Suspension in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und der durchleuchteten Wegstrecke  $l$  der Suspension. Aus dem Zusammenhang des Extinktionskoeffizienten mit dem Streuquerschnitt der Teilchen kann der Radius berechnet werden:

$$I(l) = I_0 e^{-\tau l}, \quad \tau = n_p C_{sca} = n_p \pi a_{SLS}^2 Q_{sca} \quad (6.6)$$

hierbei bezeichnet  $C_{sca}$  den Partikelstreuquerschnitt und  $Q_{sca}$  den normierten Streuquerschnitt. Der Partikelstreuquerschnitt kann nach Rayleigh-Debye- beziehungsweise Mie-Theorie berechnet werden. Nach Rayleigh-Debye ergibt sich für ein sphärisches Teilchen mit homogen verteiltem Brechungsindex:

$$C_{sca} = \frac{24\pi^3 V_p^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2} \right)^2 = \frac{128\pi^5 a_{SLS}^6}{3\lambda^4} \left( \frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2} \right)^2 \quad (6.7)$$

$V_p$  bezeichnet das Partikelvolumen,  $\lambda$  die Wellenlänge im Medium und  $n_{rel}$  den relativen Brechungsindex  $n_{Partikel}/n_{Medium}$ .

Über die Messung der IAKF mittels DLS kann an wechselwirkungsfreien Proben der hydrodynamische Radius  $a_h$  bestimmt werden (siehe Kapitel 4 und 5). Der hydrodynamische Radius ergibt sich aus der Zeitkonstanten der abfallenden e-Funktion der IAKF:

$$g^{(2)}(\vec{q}, \tau) = e^{-2\vec{q}D_0\tau} + 1, \quad D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_h} \quad (6.8)$$

Der hydrodynamische Radius ist in der Regel 5-10 % größer als der geometrische Radius. Als Ursache hierfür kommen verschiedene Effekte in Betracht: Zum einen vergrößern durch den Fertigungsprozeß bedingte Polymerfäden auf der Oberfläche der Partikel den Partikelradius bei Diffusion [200]. Eine weitere Möglichkeit die Variation von geometrischen und hydrodynamischen Radius zu erklären, ist der elektroviskose Effekt [201]. Als dritte Möglichkeit kann die laminare Grenzschicht um das Partikel in Verbindung mit einer auf der Partikeloberfläche kondensierten Gegenionenschicht bei Diffusion durch das Lösungsmittel einen vergrößerten hydrodynamischen Radius erklären [202].

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Modellsysteme sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Partikel	$2a_{TEM}$	$2a_{SLS}$	$2a_{DLS}$	$Z_\sigma^*$
PS50	50 nm	–	$62,6 \pm 0,8$ nm	–
PS85	85 nm	–	–	$530 \pm 32$
PS90	90 nm	–	$99,0 \pm 2,3$ nm	$504 \pm 35$
PS100/1	100 nm	–	$112,2 \pm 3,1$ nm	$527 \pm 30$
PS100/2	100 nm	–	$111,8 \pm 2,7$ nm	$530 \pm 38$
PS120	120 nm	$121,2 \pm 1,0$ nm	$128,8 \pm 0,8$ nm	$685 \pm 10$
PS156	156 nm	–	–	$945 \pm 70$
PS650	650 nm	$650 \pm 5,0$ nm	–	$1467 \pm 105$
PTFE180	180 nm	$193 \pm 2,0$ nm	$194,8 \pm 8,4$ nm	$520 \pm 50$

Tabelle 6.4: Charakteristische Parameter der verwendeten Modellsysteme.



## Kapitel 7

### Meßergebnisse und Diskussion

#### 7.1 fluid-bcc und bcc-fcc Phasenübergänge in geladenen Systemen

Elektrostatisch stabilisierte kolloidale Systeme kristallisieren schon bei sehr geringen Packungsdichten, wenn die Fremdsalzkonzentration in der Suspension sehr gering ist. Dabei können von verschiedenen Autoren bcc- und fcc-Kristallstrukturen in der kristallinen Phase identifiziert werden [42, 45, 50]. Eine bemerkenswerte Eigenschaft kolloidaler Kristalle bei niedrigen Partikelanzahldichten ist ihre geringe Schersteifigkeit. Kristalline Proben können durch einfaches Schütteln aufgeschmolzen werden. Der Schermodul liegt bei diesen Systemen in der Größenordnung weniger Pa. In atomaren Systemen ist die Schersteifigkeit hingegen um ca. 10-11 Größenordnungen größer.  $\alpha$ -Eisen beispielsweise besitzt einen Schermodul von  $8,4 \cdot 10^{10}$  Pa. Grund hierfür ist in erster Linie die sehr geringe Partikelanzahldichte in kolloidalen Systemen  $n_p \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$  im Vergleich zu atomaren Festkörpern  $n_p \approx 10^{29} \text{ m}^{-3}$ . Da die Wechselwirkungsenergie zwischen den Kolloidpartikeln direkt mit dem Schermodul verknüpft ist, ist eine genaue Kenntnis der Suspensionsparameter nötig, um aussagekräftige Messungen durchzuführen. Diese Bedingung ist in dieser Arbeit erstmalig erfüllt. Durch die Verwendung der in Kapitel 6 beschriebenen Präparationsmethode ist es möglich Proben mit sehr genau definierter Partikelanzahldichte ( $\Delta n_p \leq 2\%$ ) und Fremdionenkonzentration ( $\Delta c_s \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ) zu präparieren. Desweiteren können die untersuchten Systeme bezüglich ihrer effektiven Leitfähigkeitsladung und ihrer Radien sehr genau charakterisiert werden. Es liegt daher ein exaktes Wissen der Suspensionsparameter der jeweiligen Probe vor. In früheren Untersuchungen zum Phasenverhalten und zur Elastik elektrostatisch stabilisierter Systeme ist dies jedoch nicht der Fall [42, 45, 7, 5]. Die Fremdionenkonzentrationen und die Partikelanzahldichten und deren Variation sind höher als in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten. Systematische Untersuchungen zum Phasenverhalten und Schermodul mit großer Genauigkeit in Abhängigkeit der Parameter  $n_p$ ,  $c_s$ ,  $a$  und  $Z^*$  liegen derzeit noch nicht vor. Das beobachtete Phasenverhalten kann nur dann mit der Theorie in Einklang gebracht werden, wenn die gemessene effektive Ladung als "Fitparameter" zugelassen wird. In dieser Arbeit können erstmals systematische Messungen des Phasenverhaltens an verschiedenen elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Systemen mit sauber definierter Wechselwirkung bei niedrigen Partikelanzahldichten durchgeführt und mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Messungen des Schermoduls für verschiedene Partikelsorten bei sehr niedrigem Fremdionengehalt und niedrigen Partikelanzahldichten können erstmals mit sehr hoher Genauigkeit präsentiert werden, so daß eine Wechselwirkungsenergie bestimmt werden kann.

##### 7.1.1 Phasenverhalten und Schermodul ausgesuchter Systeme

Zur genauen Strukturbestimmung einer Phase bietet sich eine simultane Messung der winkelabhängigen Streulichtintensität und des Schermoduls an. Phasenübergänge lassen sich am besten im vollentsalzten Zustand identifizieren, da dieser erstens am genauesten (reproduzierbarsten) präpariert werden kann, zweitens die Phasenübergänge fluid-bcc und bcc-fcc aufgrund der maximal erreichbaren Wechselwirkung im vollentsalzten Zustand für das jeweilige betrachtete System bei geringstmöglicher Partikelanzahldichte beobachtet werden können. Konzentrier-

te Suspensionen sind aufgrund von Mehrfachstreuungseffekten in Lichtstreuexperimenten - und so auch in TRS-Messungen - schwerer zugänglich als verdünnte Suspensionen. Durch die Verwendung vollentsalzter Suspensionen hat man so in der SLS einen großen  $q$ -Bereich zur Datenaufnahme zu Verfügung. Die Breite des Koexistenzbereiches steigt bei Zunahme der Fremdionkonzentration und gleichzeitig verschiebt sich der Koexistenzbereich zu höheren Partikelanzahldichten, was eine Bestimmung der Phasengrenzen über Lichtstreuung erschwert. Nachteil eines schmalen Koexistenzbereiches im vollentsalzten Zustand ist hingegen, daß dieser aufgrund seiner sehr geringen Breite nur schwer zu präparieren und zu erfassen ist. Deshalb wird häufig die Phasengrenze fluid-bcc über den Gefrierpunkt angegeben, der durch optische Beobachtung einfach zu bestimmen ist. Die folgenden Messungen wurden aus obigen Gründen im vollentsalzten Zustand durchgeführt.

In Abbildung 7.1 sind partikelanzahldichteabhängige Strukturfaktormessungen, Schermodulmessungen und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt an den PS90-Partikeln dargestellt. Die Suspension wurde im Umpumpkreislauf im vollentsalzten Zustand präpariert. In diesem System kann nur der fluid-bcc Phasenübergang beobachtet werden. Der zu erwartende bcc-fcc Übergang liegt außerhalb des zugänglichen Meßbereiches, der durch die hohe Turbidität der Suspension bei hohen Partikelanzahldichten begrenzt wird.

Die Abbildung 7.1 A) zeigt einige ausgewählte SLS-Daten dieser Meßreihe. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Daten auf die Höhe des ersten Maximums normiert und mit einem vertikalen Offset versehen. Bei niedrigen Partikelanzahldichten findet man eine fluide Struktur (Kurve a)). Durch Erhöhung der Partikelanzahldichte geht das System in eine kristalline Phase über, die mit einer bcc-Struktur identifiziert werden kann (Kurve b),c); Tabelle 7.1). Bei weiterer Erhöhung der Packungsdichte wandern die höheren Peaks aus dem zugänglichen  $q$ -Bereich heraus und die Mehrfachstreuung nimmt zu. Aus den Lichtstreudaten ist bei hohen Partikelanzahldichten keine Zuordnung der Kristallstruktur möglich, da zu wenig Peaks im Meßbereich liegen.

Probe	Peak	Position experimentell	$n_p$ bcc-Struktur
b)	110	$18,36 \mu\text{m}^{-1}$	$1,76 \cdot 10^{19} \text{m}^{-3}$
b)	200	$25,82 \mu\text{m}^{-1}$	$1,74 \cdot 10^{19} \text{m}^{-3}$
c)	110	$19,15 \mu\text{m}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{19} \text{m}^{-3}$
c)	200	$27,12 \mu\text{m}^{-1}$	$2,01 \cdot 10^{19} \text{m}^{-3}$

Tabelle 7.1: Beobachtete Peakpositionen für die Proben b) und c) in Abbildung 7.1 und die daraus resultierenden Partikelanzahldichten bei Annahme einer bcc-Struktur.

Betrachtet man die Schermoduldaten (Abbildung 7.1 B)), so können die Meßdaten sehr gut durch eine theoretische Kurve für eine bcc-Struktur für eine absolut entsalzte Suspension beschrieben werden. Als einziger freier Fitparameter wird die effektive Schermodulladung  $Z_G^*$  verwendet. Es resultiert hier eine effektive Ladung von  $Z_G^* = 315 \pm 10$ . Zum Vergleich ist ein Kurvenverlauf mit unterliegendem Fremdsalz ( $c_s = 3 \cdot 10^{-7} \text{mol/l}$ ) eingezeichnet. Man sieht, daß die Datenpunkte nicht mit dem Kurvenverlauf in Einklang zu bringen sind. Diese Tatsache bestätigt die ausgezeichnete Qualität der Probenpräparation. Bei einer Partikelanzahldichte von  $n_p = (7,0 \pm 0,1) \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$  kann kein Schermodul mehr bestimmt werden, die Probe liegt hier im fluiden Zustand vor. Man kann so die Lage des Phasenübergangs fluid-bcc in Schermodulmessungen bestimmen. Vergleicht man die Qualität der Daten mit denen früherer Arbeiten ([5, 6], siehe Kap. 3), so fällt eine wesentlich geringere Streuung der Datenpunkte auf. Dies liegt zum einen an der Verbesserung des experimentellen Aufbaus (Mechanik, Detektor, Probengefäß) und zum anderen an der Probenpräparation im Umpumpkreislauf.

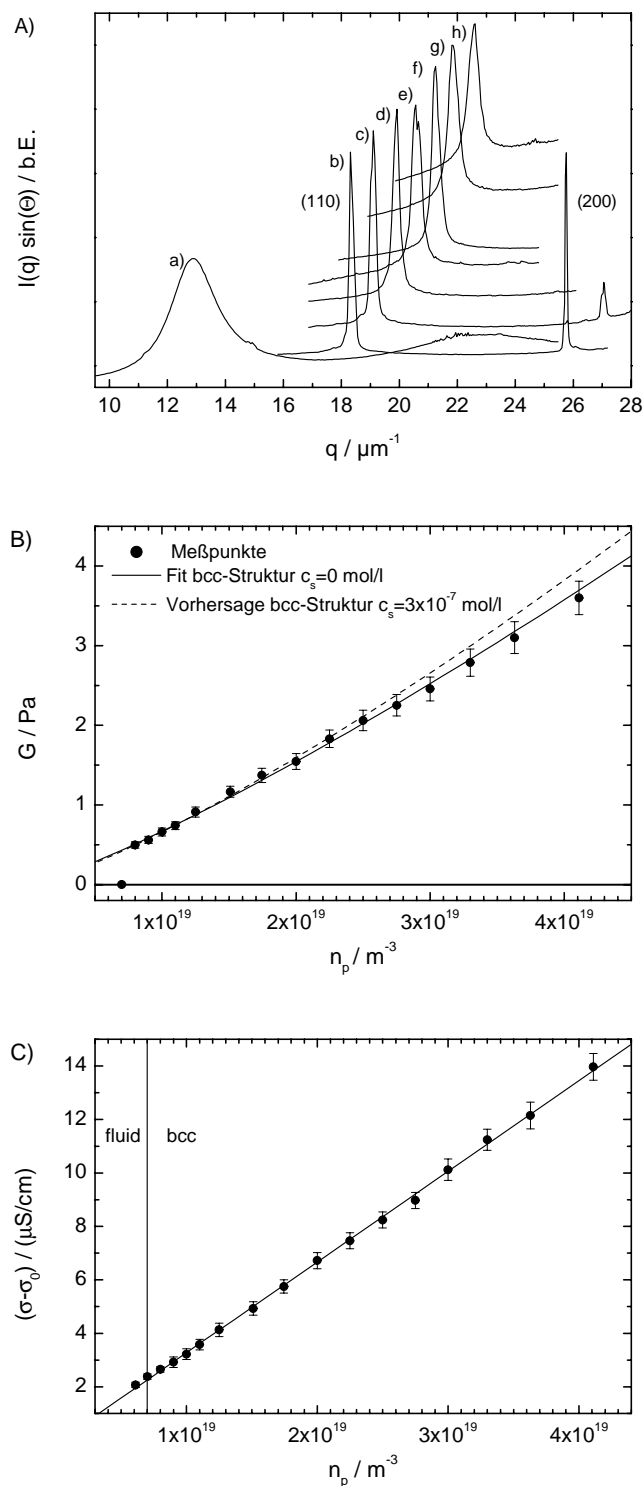


Abbildung 7.1: Statische Lichtstreu-, Schermodul- und Leitfähigkeitsmessungen an PS90-Partikeln. A) Winkelkorrigierte Streuintensitäten für vollentsalzte Proben verschiedener Partikelanzahldichten: a)  $6,1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , b)  $1,75 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , c)  $2,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , d)  $2,27 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , e)  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , f)  $2,76 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , g)  $3,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , h)  $3,32 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ . Die Spektren wurden bei einer Wellenlänge  $\lambda = 568,2 \text{ nm}$  aufgenommen. B) Schermodul als Funktion der Partikelanzahldichte. An die Daten kann ein theoretischer Kurvenverlauf für eine bcc-Struktur ( $Z_G^* = 315 \pm 10$ ,  $c_s = 0 \text{ mol/l}$ ) angepaßt werden. Zum Vergleich ist ein Kurvenverlauf für eine bcc-Struktur mit unterliegendem Fremdsalz eingezeichnet ( $c_s = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ). C) Vollentsalzte Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. Die Packungsdichte wurde aus den Lichtstreuendaten unter Annahme einer bcc-Struktur bestimmt. Aus dem linearen Zusammenhang resultiert eine Leitfähigkeitsladung von  $Z_\sigma^* = 504 \pm 35$ .

Die Leitfähigkeitsmessung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Partikelanzahldichte und der vollentsalzten Leitfähigkeit über die Phasengrenze fluid-bcc hinweg (Abbildung 7.1 C)). Die Partikelanzahldichte wurde aus den statischen Lichtstreuendaten unter Annahme einer bcc-Struktur bestimmt. Aus dem linearen Zusammenhang resultiert eine Leitfähigkeitsladung von  $Z_{\sigma}^* = 504 \pm 35$ . Zusammenfassend ist das Phasenverhalten im vollentsalzten Zustand dieses Systems wie folgt zu charakterisieren. Man findet einen Koexistenzbereich fluid-kristallin bei  $(4, 0 \pm 0, 5) \cdot 10^{18} \leq n_p \leq (7, 0 \pm 0, 5) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , die kristalline Phase im Bereich  $(7, 0 \pm 0, 5) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \leq n_p \leq (4, 1 \pm 0, 1) \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  kann einer bcc-Struktur zugeordnet werden.

Um einen Phasenübergang bcc-fcc beobachten zu können, muß ein System mit stärkerer Wechselwirkung verwendet werden. Die PS120-Partikel weisen eine höhere effektive Ladung ( $Z_{\sigma}^* = 685 \pm 10$ ) und einen größeren Radius auf, so daß die Paarwechselwirkungsenergie bei einer Partikelanzahldichte  $n_p = 1 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  um einen Faktor 1,3 größer ist als bei den PS90. Abbildung 7.2 zeigt die partikelanzahlabhängigen SLS-Messungen für dieses System. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Daten auf die Höhe des ersten Maximums normiert und mit einem vertikalen Offset versehen. In einem Bereich von  $(3, 1 \pm 0, 2) \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3} \leq n_p \leq (2, 5 \pm 0, 2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  kann eindeutig eine bcc-Struktur identifiziert werden (Kurven a), b), c); Tabelle 7.2). Oberhalb von  $n_p = 2, 3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  tritt ein zusätzlicher Peak auf, dessen Streuintensität mit zunehmender Partikelanzahldichte anwächst (Kurven d), e), f)). Eine genaue Zuordnung der Peaks ist hier nicht möglich (Tabelle 7.2). Bei weiterer Steigerung der Partikelanzahldichte nimmt die Mehrfachstreuung stark zu und es liegen zu wenige Peaks im Meßbereich, um eine genaue Identifizierung der Kristallstruktur zu ermöglichen (Kurven g), h), i)). Ein Übergang in eine fcc-Struktur liegt nahe (Tabelle 7.2), ist jedoch nicht hinreichend eindeutig genug zu erkennen.

Probe	b)		f)			g)		
	Peakpos. [ $\mu\text{m}^{-1}$ ]							
Peak	Exp.	Theo.bcc $n_p=1,15 \mu\text{m}^{-3}$	Exp.	Theo.bcc $n_p=3,07 \mu\text{m}^{-3}$	Theo.fcc $n_p=4,58 \mu\text{m}^{-3}$	Exp.	Theo.bcc $n_p=4,0 \mu\text{m}^{-3}$	Theo.fcc $n_p=5,2 \mu\text{m}^{-3}$
110	7,24	7,30	10,17	10,26		11,0	11,20	
111			11,35		11,39	11,8		11,87
200	10,22	10,32	14,48	14,49		15,58	15,83	
211	12,70	12,65	17,82	17,75		19,40	19,40	
220			18,74		18,60	19,40		19,40
220	14,57	14,62	20,61	20,51		22,96	22,41	
301	16,58	16,34						
311			21,71		21,80	22,96		22,70
222	18,6	17,90				23,60		23,70
321	19,5	19,30						

Tabelle 7.2: Beobachtete und theoretische Peakpositionen für die Probe b), f) und g) aus Abbildung 7.2. Für die Proben f) und g) kann keine eindeutige Strukturidentifikation erfolgen.

Um dennoch eine genaue Strukturbestimmung auch bei hohen Partikelanzahldichten durchführen zu können, wurde zusätzlich eine flache Rechteckküvette (Micro Life, 10 mm x 40 mm x 200  $\mu\text{m}$ ) in den Umpumpkreislauf installiert. Die dünne Flachzelle wird mit einem Ar<sup>+</sup>-Kr<sup>+</sup>-Ionenlaser senkrecht zur Küvettenwand (xy-Ebene) und zur Flußrichtung (x-Richtung) beleuchtet (Abbildung 7.3). Das Streulicht fällt auf einen transparenten Schirm hinter der Probe und das Streubild wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Man hat so die Möglichkeit an hochkonzentrierten Suspensionen das zweidimensionale Streubild von orientierten, verzwilligten Einkristallen zu untersuchen. Die Kristalle wachsen mit der dichtest gepackten Ebene ((110)-Ebene für bcc, (111)-Ebene) für fcc) an der Wand auf. Weiter besitzen sie eine Vorzugsrichtung (<111>-Richtung parallel zur Strömungsrichtung), die durch die Strömungsrichtung der Sus-

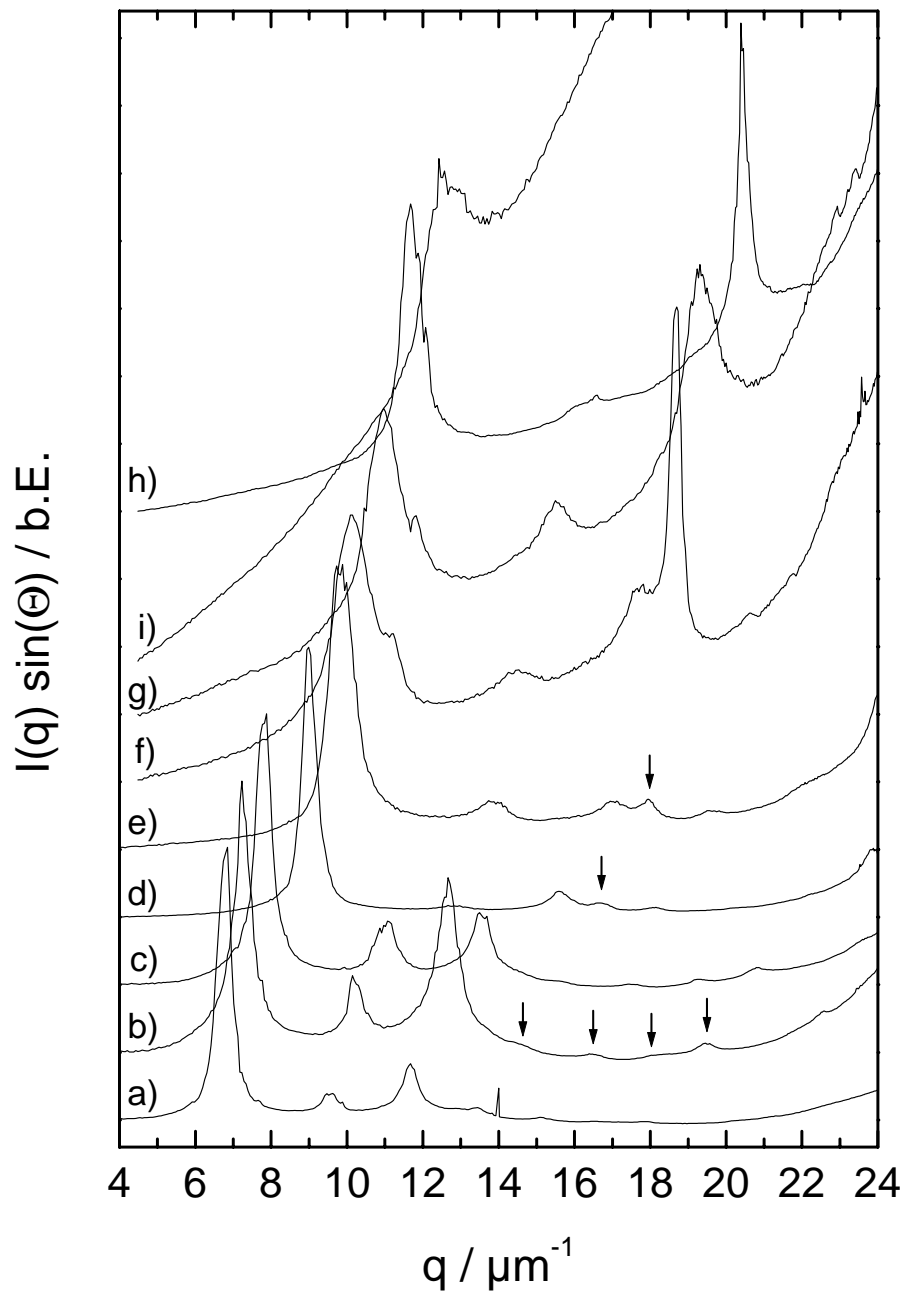


Abbildung 7.2: Winkelkorrigierte Streuintensität für die PS120-Partikel als Funktion der Partikelanzahldichte im vollentsalzten Zustand (a)  $0,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , b)  $1,15 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , c)  $1,35 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , d)  $2,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , e)  $2,7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , f)  $3,07 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , g)  $4,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , h)  $4,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , i)  $6,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ). Im niederkonzentrierten Bereich wird eine bcc-Struktur gefunden (b). Die Pfeile zeigen die Position höherzahliger Peaks. Bei höheren Partikelanzahldichten tritt ein Phasenübergang auf (d, e, f), der Pfeil deutet auf einen neu entstehenden Peak) und es deutet sich eine Phasenumwandlung von bcc nach fcc an. Die verwendete Wellenlänge beträgt  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ .

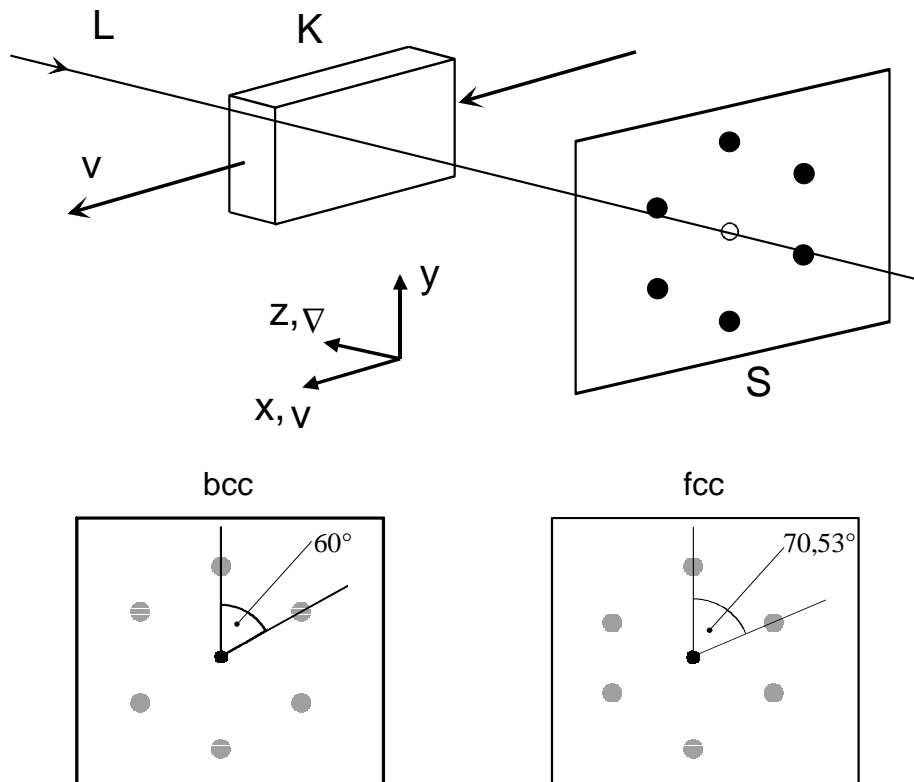


Abbildung 7.3: Aufbau zur Strukturanalyse an orientierten Einkristallen. Mit den Bezeichnungen L: Laserstrahl, K: flache Rechteckküvette,  $\vec{v}$  Strömungsrichtung,  $\vec{\nabla}$  Schergradient und S: Schirm mit Streumuster. Die dichtest gepackten Ebenen bilden sich in der xy-Ebene. Schematische Streumuster eines verzwilligten Einkristalls für bcc und fcc sind unten dargestellt. Es ergeben sich verschiedene Winkel für beide Strukturen.

pension während der Präparation vorgegeben wird. Trifft der beleuchtende Laserstrahl orthogonal auf die dichtest gepackten Ebenen des Kristalls, resultieren so typische zweidimensionale Streumuster für verzwilligte bcc- und fcc-Einkristalle, die in Abbildung 7.3 schematisch dargestellt sind.

In Abbildung 7.4 sind aus dem Experiment gewonnene Streubilder zu sehen. Es sind exemplarisch vier Streubilder bei verschiedenen Partikelanzahldichten gezeigt. Anhand dieser Daten kann ein Phasenübergang von einer bcc-Struktur (a) in eine Koexistenzphase bcc-fcc (b) und schließlich in eine fcc-Struktur (c, d) identifiziert werden. Bei sehr hohen Partikelanzahldichten nimmt die Turbidität der Probe sehr stark zu, so daß Kossellinien im Streubild auftreten (d). Im 2d-Streuxperiment findet man einen Koexistenzbereich für  $(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \leq n_p \leq (4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ .

Bei der Verfestigung der Suspension konnte man im 2d-Streuxperiment folgende bemerkenswerte, qualitative Beobachtungen machen. Im Koexistenzbereich bildet sich nach Beendigung der Scherung immer zuerst ein Streumuster mit bcc-Geometrie. Das fcc-Streumuster bildet sich später und wächst an Intensität, während die bcc-Reflexe an Intensität verlieren. Dieses Verhalten sieht man auch oberhalb des Koexistenzbereiches, wo ausschließlich fcc-Kristalle gebildet werden. Während der Kristallisation kann eine radiale Verschiebung der Reflexe beobachtet werden. Die entstehenden fcc-Reflexe wandern nach außen, während die bcc-Reflexe nach innen wandern. Die Kristalle scheinen aus einer komprimierten bcc-Phase zu entstehen.

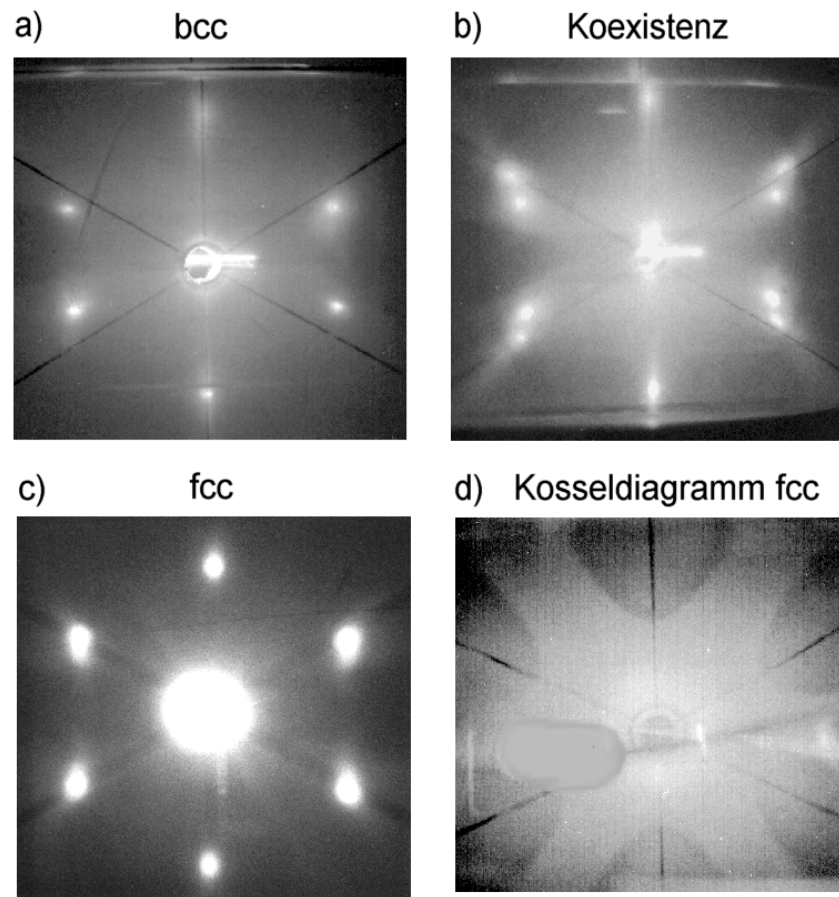


Abbildung 7.4: Zweidimensionale Streubilder aus dem Streuexperiment an dünnen, verzwilligten Einkristallen aus PS120-Partikeln. Man findet einen Übergang von bcc (a)  $n_p = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  über eine Koexistenzregion (b)  $n_p = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  nach fcc (c)  $n_p = 6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , d)  $n_p = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

Für den vorliegenden Fall der heterogenen Nukleation werden die fcc-Kristalle somit aus einer bcc-Phase gebildet. Dieses Verhalten kann auch in Computersimulationen [203] gefunden werden.

Auch in den Schermoduldaten kann der bcc-fcc-Phasenübergang identifiziert werden. Die Meßdaten sind in Abbildung 7.5 aufgetragen. An die Datenpunkte wurde im Bereich zwischen  $n_p = 5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$  und  $n_p = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  eine theoretische Kurve für eine bcc-Struktur mit effektiver Ladung als Fitparameter ( $Z_G^* = 474 \pm 8$ ) angepaßt. Die gestrichelte Linie stellt die Vorhersage für eine fcc-Struktur mit derselben effektiven Ladung dar. Die Meßdaten oberhalb von  $n_p = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  können gut durch den Kurvenverlauf beschrieben werden. Aufgrund der hohen Turbidität der Probe bei hohen Packungsdichten wird die Schermodulbestimmung schwieriger, wodurch sich die stärkere Streuung der Daten erklärt. Im Schermodulexperiment findet man einen Koexistenzbereich für  $(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \leq n_p \leq (4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ . Im Koexistenzbereich kann der Verlauf des Schermoduls gut durch eine Gerade beschrieben werden, die die bcc-Daten und die fcc-Daten verbindet. Dies legt nahe, daß die Hebel-Regel bei diesem Phasenübergang erfüllt ist.

Die Abbildungen 7.2 und 7.5 zeigen jeweils einen breiten Koexistenzbereich. Aus den SLS-Daten, dem 2d-Streuexperiment und den Schermoduldaten resultiert ein Phasenübergang von

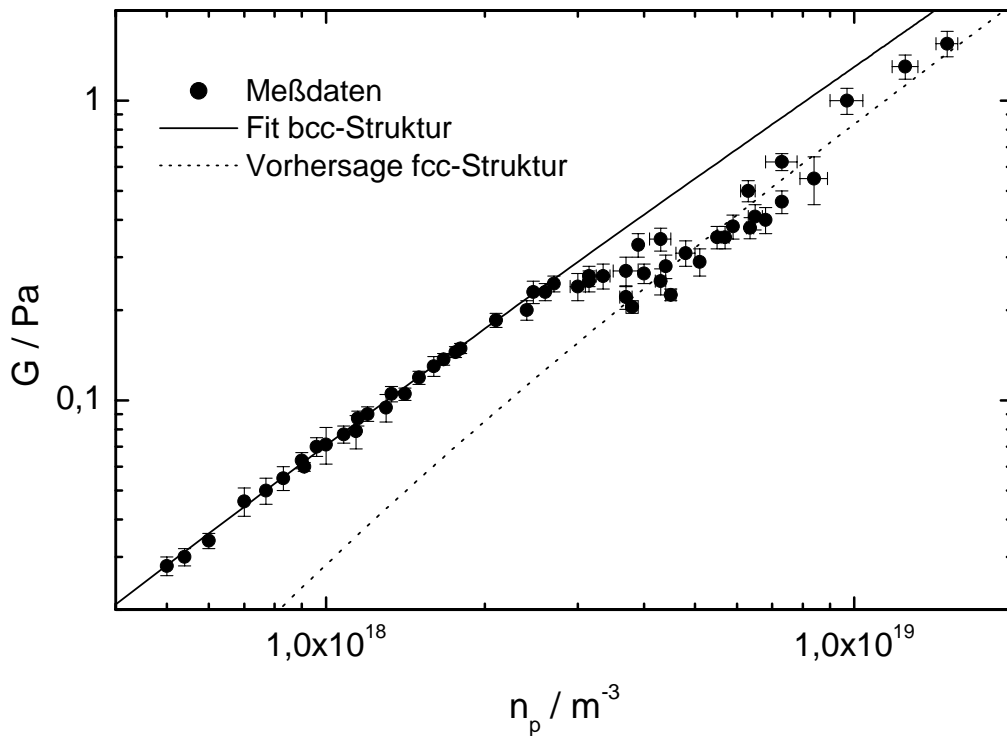


Abbildung 7.5: Schermodul der PS120-Partikel in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte in doppelloarithmischer Auftragung. An die Daten im niederkonzentrierten Bereich ist eine Kurve für eine bcc-Struktur mit  $Z_G^* = 474$  angepasst. Zusätzlich ist der theoretische Kurvenverlauf für eine fcc-Struktur für dieselbe effektive Ladung eingezeichnet.

einer bcc-Struktur in eine fcc-Struktur für Partikelanzahldichten  $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \leq n_p \leq (4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ . Es resultiert so ein Dichtesprung  $n_{p \text{ fcc}}/n_{p \text{ bcc}} \simeq 1,6$ . Der fluid-kristalline Phasenübergang an diesem System wurde von Hessinger ausgiebig untersucht [43]. Hier findet man einen Dichtesprung von  $n_{p \text{ bcc}}/n_{p \text{ fluid}} \simeq 1,4$ . In Abbildung 7.6 ist das um den bcc-fcc Phasenübergang erweiterte Phasendiagramm dargestellt.

In den SLS-Messungen können die fluid-bcc und bcc-fcc Phasenübergänge in den untersuchten Systemen sehr gut identifiziert werden. Die Bestimmung der Gitterkonstante in der kristallinen Phase via SLS erlaubt eine genaue Kenntnis der Partikelanzahldichte der jeweiligen Probe. Der Verlauf des Schermoduls in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte kann sehr gut mit dem in Kapitel 3 vorgestellten und aus der Elastizitätstheorie atomarer Festkörper stammenden Zusammenhang zwischen Schermodul und Wechselwirkungsenergie beschrieben werden, wenn das DH-Potential im Sinne des PBC-Modells für einen vollentsalzten Zustand verwendet wird. Dies spiegelt unter anderem die hohe Präzision in der Probenpräparation wieder. Im Vergleich zu früheren Schermodulmessungen (siehe Kapitel 3) ist die wesentlich bessere Qualität der Daten auffällig. Die Strukturänderungen fluid-bcc und bcc-fcc können im Schermodul eindeutig identifiziert werden. Eine Kombination von SLS und TRS eignet sich optimal, um das Phasenverhalten zu bestimmen. Die konduktometrischen Messungen sind ideal, um die eingestellten Suspensionsparameter zu überwachen und erlauben eine genaue Bestimmung der Partikelanzahldichte in der fluiden Phase. Das in Kapitel 4 vorgestellte Modell zur Leitfähigkeit kann in den gezeigten Messungen bestätigt werden. Aus den Untersuchungen resultiert ein signifikanter Unterschied der effektiven Ladungen  $Z_\sigma^*$  und  $Z_G^*$ . Dies ist ein unerwartetes Resultat, wurde doch, wie in Kapitel 2 beschrieben, häufig eine gute Übereinstimmung von  $Z_\sigma^*$  mit  $Z_{PBC}^*$  ge-



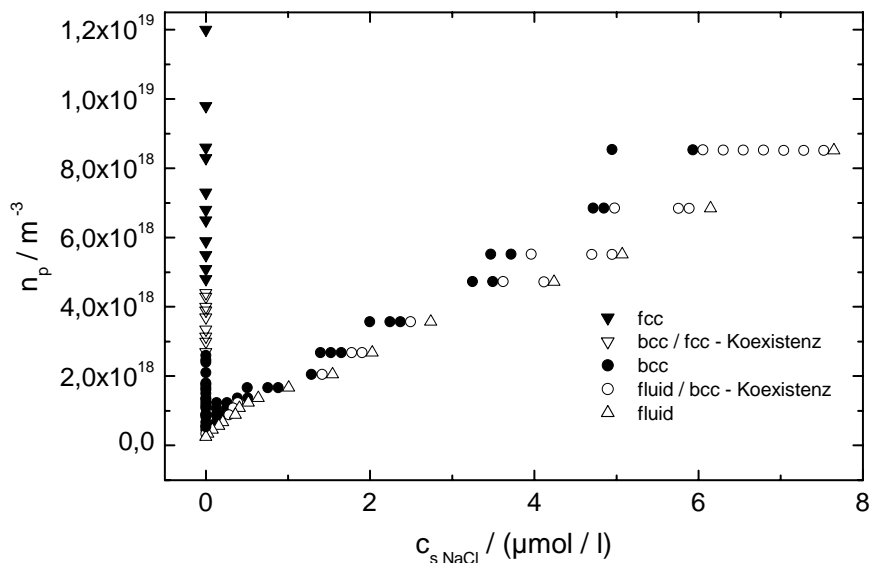


Abbildung 7.6: Phasendiagramm des PS120-Systems

funden. Um diesen Sachverhalt zu klären und das gefundene Phasenverhalten mit theoretischen Arbeiten zu vergleichen, sind systematische Messungen an verschiedenen ladungsstabilisierten Systemen notwendig, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt vorgestellt und diskutiert werden.

### 7.1.2 Detaillierte Betrachtung des Phasenverhaltens

Neben den PS90 und den PS120 wurden an weiteren Partikelsorten analoge Meßreihen mit Lichtstreuung, Torsionsresonanzspektroskopie und Konduktometrie durchgeführt, um das Phasenverhalten ladungsstabilisierter Systeme systematisch zu untersuchen. In Tabelle 7.3 sind die ermittelten Phasengrenzen und die effektiven Ladungen aus der Leitfähigkeit und dem Schermodul für die verschiedenen Systeme aufgeführt. Es fällt auf, daß die effektive Leitfähigkeits-

Partikel	$n_p$ Gefr./ $m^{-3}$	$n_p$ Schmelz / $m^{-3}$	$n_p$ koex. bcc-fcc / $m^{-3}$	$Z_{\sigma}^*$	$Z_G^*$
PS85	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$		$530 \pm 32$	$350 \pm 20$
PS90	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$		$504 \pm 35$	$315 \pm 10$
PS100/1	$(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$		$527 \pm 30$	$349 \pm 10$
PS100/2	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$		$530 \pm 38$	$327 \pm 10$
PS120	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$((2,7 - 4,4) \pm 0,2) \cdot 10^{18}$	$685 \pm 10$	$474 \pm 10$
PS156	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{17}$	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{17}$		$945 \pm 70$	$615 \pm 50$
PTFE180	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$		$520 \pm 50$	$350 \pm 20$

Tabelle 7.3: Phasengrenzen und effektive Ladungen für die untersuchten ladungsstabilisierten Modellsysteme.

ladung immer um rund einen Faktor 1,5 größer ist als die effektive Schermodulladung. Auf diesen Befund wird am Ende dieses Kapitels nochmals detailliert eingegangen. Um das Verhalten der untersuchten Systeme untereinander zu vergleichen und mit theoretischen Arbeiten in Konsens zu setzen, können die Daten in ein universelles Phasendiagramm überführt werden. Von Robbins, Kremer und Grest [25] sowie Meijer und Frenkel [49] wurde unter Verwendung der Molekulardynamik mittels Computersimulation ein universelles Phasendiagramm erstellt (Ab-

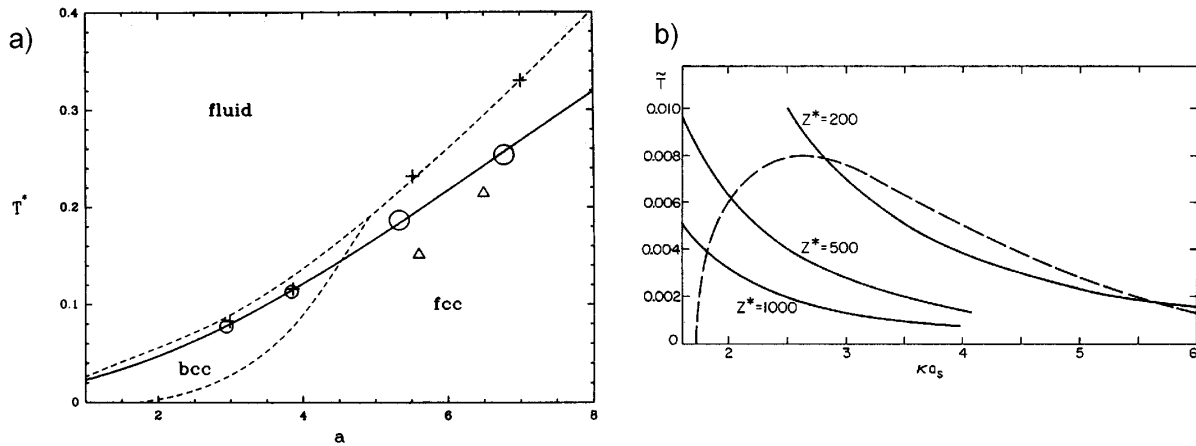


Abbildung 7.7: a) Berechnetes universelles Phasendiagramm [49, 25]. Die durchgezogene Linie stellt die fluid-kristallin-Phasengrenze von Meijer und Frenkel, die gestrichelten Linien die Phasengrenzen von Robbins und Mitarbeitern dar. b) Universelles Phasendiagramm zum bcc-fcc-Phasenübergang [34]. Oberhalb der gestrichelten Linie ist die bcc-Phase stabil, unterhalb die fcc-Phase.

bildung 7.7 a)). Hier ist  $T^* = k_B T / V(\bar{d})$  gegenüber  $a = \kappa \bar{d}$  aufgetragen;  $\bar{d} = n_p^{-3}$  bezeichnet den mittleren Teilchenabstand,  $V(\bar{d})$  die Wechselwirkungsenergie an demselben. Die theoretische Schmelzlinie wurde über das Lindemannkriterium bestimmt. Robbins und Mitarbeiter verwenden für das Lindemannkriterium einen Wert von 0,19; Meijers und Frenkel variieren hingegen je nach Packungsdichte des Kristalls den Wert von 0,16 bis 0,19. Die Phasengrenze für den bcc-fcc-Übergang erhalten Robbins und Mitarbeiter aus kristalldynamischen Rechnungen. Hone und Mitarbeiter untersuchten den bcc-fcc-Übergang mittels einer selbstkonsistenten Einstein-Näherung [34]. Das Ergebnis ihrer theoretischen Betrachtung ist in Abbildung 7.7 b) zu sehen. In diesem Phasendiagramm ist eine dimensionslose Temperatur  $\tilde{T} = k_B T \epsilon \bar{d} / e^2 Z^{*2}$  gegenüber  $\kappa a_s = \kappa \bar{d}$  im CGS-System aufgetragen. Neben der theoretischen Phasengrenze sind Zustandslinien im vollentsalzten Zustand für verschiedene effektive Ladungen im Diagramm eingetragen.

Um die experimentellen Daten zu vergleichen, wurden zunächst für alle Systeme Zustandslinien und Phasengrenzen in ein  $k_B T / V(\bar{d}) - \kappa \bar{d}$ -Diagramm eingetragen (Abbildung 7.8). Analog zu früheren Untersuchungen [45, 8, 23, 51, 52, 43] wurde hier die Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  als effektive Ladung für die Potentialbeschreibung verwendet. Die Zustandslinien geben das Verhalten der Suspensionen im vollentsalzten Zustand in Abhängigkeit von der Partikelanzahl-dichte wieder. Man sieht, daß die experimentellen Phasengrenzen fluid-bcc nicht mit den in den Simulationen gefundenen übereinstimmen. Die Phasengrenze bcc-fcc kann hingegen durch die Theorie annähernd beschrieben werden. Ähnliche Beobachtungen werden auch von anderen Autoren berichtet. Okubo [8] und Monovoukas [45] können ihre experimentellen Phasengrenzen nur dann in Übereinstimmung mit den theoretischen Phasengrenzen von Robbins, Kremer und Grest sowie Meijer und Frenkel bringen, wenn sie eine effektive Ladung ungefähr 1,36 mal kleiner der Leitfähigkeitsladung verwenden. Dies wirft natürlich die Frage auf, ob ein Potential unter Verwendung der effektiven Schermodulladung geeignet ist das Phasenverhalten zu beschreiben, da die Schermodulladungen im Schnitt rund 1,5 mal kleiner sind als die Leitfähigkeitsladungen. In Abbildung 7.9 ist ein universelles Phasendiagramm mit den experimentellen Werten unter Verwendung von  $Z_G^*$  als effektive Ladung dargestellt. Die gefundenen Phasengrenzen fluid-bcc werden hier durch die molekulardynamischen Rechnungen recht gut

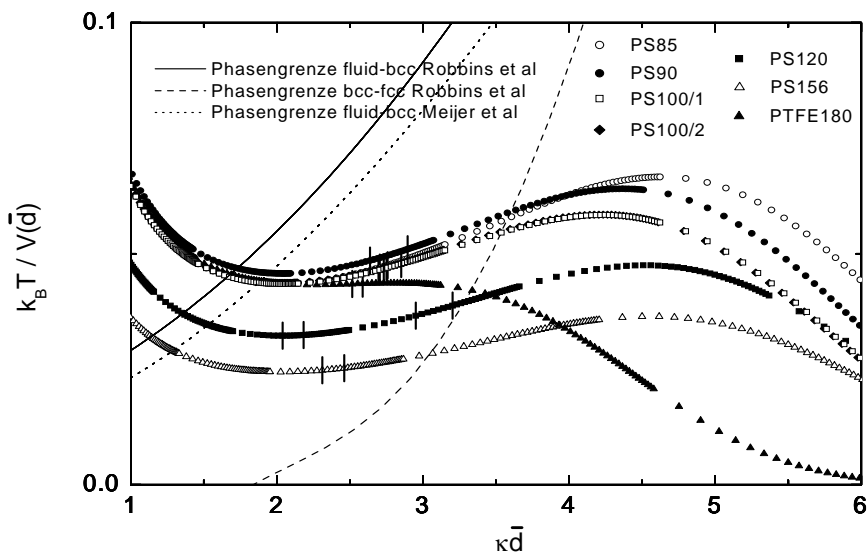


Abbildung 7.8: Zustandslinien für den vollentsalzten Zustand in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und experimentelle Phasengrenzen der untersuchten Systeme im universellen Phasendiagramm von Robbins und Mitarbeitern. Als effektive Ladung wurde hier die Leitfähigkeitsladung  $Z_{\sigma}^*$  verwendet. Die senkrechten Striche geben den experimentell gefundenen Koexistenzbereich am Phasenübergang wieder. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind die Phasengrenzen von Robbins und Mitarbeitern, die gepunktete Linie die nach Meijer und Frenkel.

beschrieben. Die Phasengrenze bcc-fcc hingegen kann nicht mit der theoretischen in Einklang gebracht werden. Der Phasenübergang wird bei höheren Partikelanzahldichten erwartet.

Vergleicht man die experimentellen Daten des bcc-fcc-Koexistenzbereichs hingegen mit den theoretischen Rechnungen von Hone und Mitarbeitern, kann der Phasenübergang sowohl bei Verwendung der Leitfähigkeitsladung als auch der Schermodulladung nicht korrekt wiedergegeben werden. In beiden Fällen wird der Phasenübergang bei kleineren Partikelanzahldichten erwartet.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Phasenübergang fluid-bcc in den verschiedenen Systemen im universellen Phasendiagramm von Robbins, Kremer und Grest gut beschrieben werden kann, wenn die effektive Schermodulladung bei der Berechnung der Zustandslinien verwendet wird. Die Daten der PS156 weichen von der theoretischen Phasengrenze leicht ab. Der Grund hierfür könnte in der Größen- und Ladungspolydispersität dieser Partikelsorte liegen. Die theoretischen Schmelzlinien sind für absolut monodisperse Systeme berechnet. Der bcc-fcc-Phasenübergang kann sowohl im universellen Phasendiagramm von Robbins, Kremer und Grest als auch im universellen Phasendiagramm von Hone und Mitarbeitern bei Verwendung der effektiven Leitfähigkeitsladung als auch der effektiven Schermodulladung nicht korrekt beschrieben werden. Im Phasendiagramm von Robbins ist die theoretische Phasengrenze zu größeren Partikelanzahldichten, im Phasendiagramm von Hone zu kleineren Partikelanzahldichten verschoben. Die theoretischen Aussagen der verschiedenen Autoren sind nicht konsistent. Eine Aussage über die Breite der Koexistenzbereiche in Abhängigkeit der Polydispersität und der effektiven Ladung kann leider nicht erfolgen, da die Polydispersitätsangaben der Hersteller nicht hinreichend genau sind und nicht für alle Partikelsorten Polydispersitätsangaben vorhanden sind.

Der Unterschied zwischen der effektiven Leitfähigkeitsladung und der effektiven Schermodul-

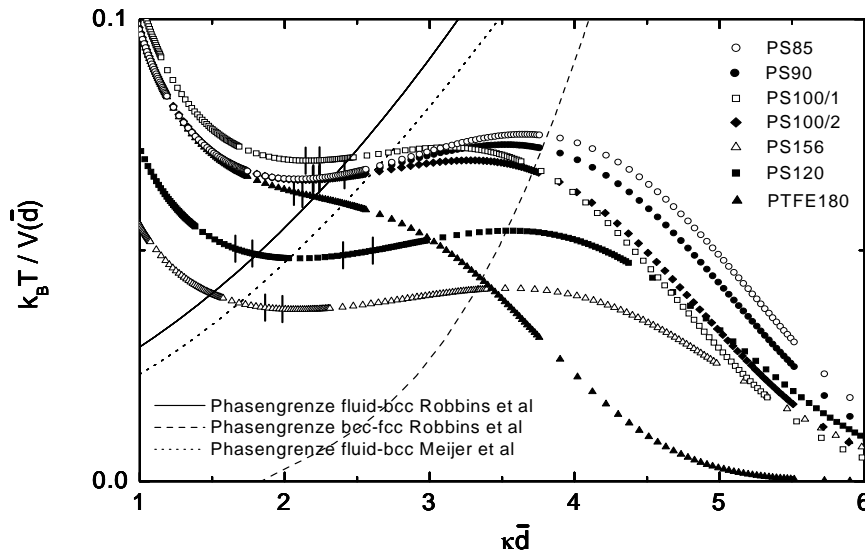


Abbildung 7.9: Zustandslinien für den vollentsalzten Zustand in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und experimentelle Phasengrenzen der untersuchten Systeme im universellen Phasendiagramm von Robbins und Mitarbeitern. Als effektive Ladung wurde hier die Schermodulladung  $Z_G^*$  verwendet. Die senkrechten Striche geben den experimentell gefundenen Koexistenzbereich am Phasenübergang wieder. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind die Phasengrenzen von Robbins und Mitarbeitern, die gepunktete Linie die nach Meijer und Frenkel.

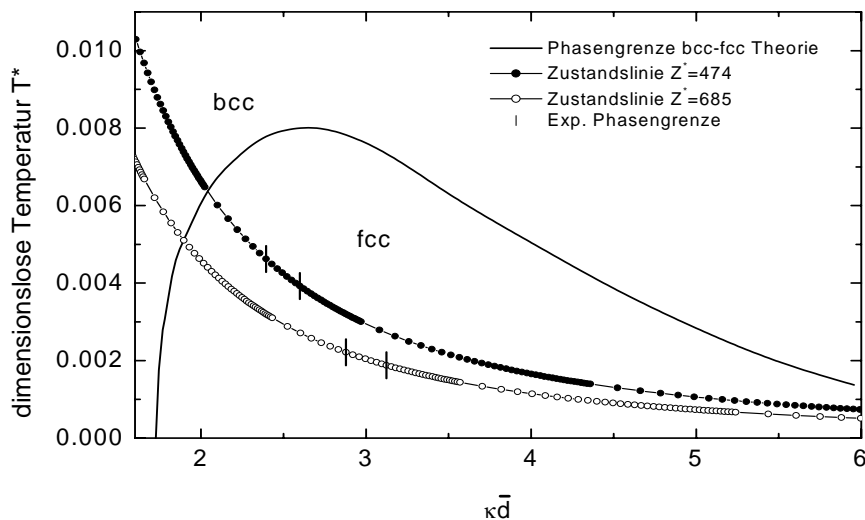


Abbildung 7.10: Experimentelle Daten der PS120-Partikel im universellen Phasendiagramm von Hone und Mitarbeitern. Gezeigt sind die Zustandslinien für den vollentsalzten Zustand für effektive Schermodul-  $Z_G^* = 474$  und Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^* = 685$ . Die Striche geben jeweils die gefundene Koexistenzregion des bcc-fcc-Phasenübergangs an.

ladung und die Tatsache, daß das Phasenverhalten fluid-kristallin unter Verwendung von  $Z_G^*$  gut, von  $Z_\sigma^*$  gar nicht mit der Theorie in Einklang gebracht werden kann, stellen die Identifikation von  $Z_\sigma^*$  mit  $Z_{PBC}^*$  in Frage. In der Literatur wird verschiedentlich eine Identität von  $Z_{PBC}^*$  mit  $Z_\sigma^*$  und  $Z_G^*$  vorgeschlagen [204, 205]. Eine theoretische Bestimmung von  $Z_{PBC}^*$  kann mit Hilfe von numerischen Rechnungen erfolgen [170], in die Temperatur, Dielektrizitätskonstante, Partikelanzahldichte, Partikelradius, Fremdionengehalt, Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen, pK-Wert derselben und pH-Wert des Lösungsmittels eingehen. Bis auf den pK-Wert sind alle anderen Parameter sehr gut zugänglich bzw. für das jeweilige System bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierzu ein Computerprogramm aus der Arbeitsgruppe von L. Belloni verwendet. Die so ermittelten effektiven Ladungen werden im Folgenden mit  $Z_{PBC\_num}^*$  bezeichnet. In Tabelle 7.4 sind für die verwendeten Systeme effektive Ladungen nach dem PBC-Modell in Abhängigkeit vom pk-Wert so berechnet worden, daß sie mit den effektiven Leitfähigkeiten bzw. Schermodulladungen unter Berücksichtigung ihrer Fehler übereinstimmen. Als Partikelanzahldichte wurden jeweils die Partikelanzahldichte an der Schmelzkante verwendet und eine Salzkonzentration von  $2 \cdot 10^{-7}$  M berücksichtigt. Um  $Z_{PBC\_num}^*$  mit  $Z_\sigma^*$  zu identifizieren muß für Partikel mit  $\text{HSO}_4$ -Gruppen ein pK-Wert zwischen 0,5 und 3,5, für Partikel mit  $\text{COOH}$ -Gruppen zwischen 4 und 5 verwendet werden. Für eine Übereinstimmung mit  $Z_G^*$  ist ein pK-Wert zwischen 5 und 5,5 ( $\text{HSO}_4$ -Gruppen) und zwischen 6,3 und 7 ( $\text{COOH}$ -Gruppen) nötig. Der pk-Wert für  $\text{HSO}_4$ -Gruppen bzw.  $\text{COOH}$ -Gruppen beträgt für freie Säuren -3 bzw. 3,7. Durch Änderung des Rests resultiert eine teilweise sehr starke Variation des pk-Werts. Der pk-Wert der  $\text{COOH}$ -Gruppe der Ameisensäure beträgt beispielsweise 3,7, der der Essigsäure 4,76. Diese Variation ist für mit Polystyrol polymerisierte Sulfat- bzw. Carboxyl-Gruppen nicht genau bekannt. Eine Zuordnung von  $Z_{PBC}^*$  über die chemischen Eigenschaften ist daher äußerst schwierig. Es fällt jedoch auf, daß die Variation im pK-Wert, um  $Z_\sigma^*$  zu erreichen, signifikant größer ist als für  $Z_G^*$ .

Partikel	N	Gruppe	$Z_\sigma^*$	$Z_{PBC\_num}^*(pK)$	pK	$Z_G^*$	$Z_{PBC\_num}^*(pK)$	pK
PS85	2320	$-\text{HSO}_4$	$530 \pm 32$	505	$\leq 0,5$	$350 \pm 20$	342	5
PS90	16400	$-\text{COOH}$	$504 \pm 35$	495	4	$315 \pm 10$	314	6,3
PS100/1	84100	$-\text{COOH}$	$527 \pm 30$	537	5	$349 \pm 10$	352	7
PS100/2	49900	$-\text{COOH}$	$530 \pm 38$	522	5	$327 \pm 10$	322	7
PS120	3600	$-\text{HSO}_4$	$685 \pm 10$	681	3,5	$474 \pm 10$	485	5,3
PS156	5180	$-\text{HSO}_4$	$945 \pm 70$	940	2	$615 \pm 50$	607	5,5

Tabelle 7.4: Effektive Ladungen nach numerischen Berechnungen in Abhängigkeit vom pK-Wert für verschiedene Systeme.

Andererseits wird die Leitfähigkeit in einem Leitfähigkeitsexperiment im vollentsalzten Zustand in erster Linie durch die  $\text{H}^+$ -Ionen, die von den funktionellen Oberflächengruppen der Partikel stammen, bestimmt. Ein Teil dieser Ionen ist aufgrund der Coulombkraft zwischen Ion und Makroion in einer Kugelschale um das Partikel gebunden und tragen daher nicht zur Leitfähigkeit bei. Zu diesem nichttrivialen Sachverhalt gibt es mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten, ein Überblick ist [170] zu entnehmen. Daß jedoch die effektive Anzahl der freibeweglichen Ionen pro Partikel mit der effektiven Ladung nach dem PBC-Modell identifiziert werden kann, ist physikalisch nicht begründbar, da die Anzahl der bewegten  $\text{H}^+$ -Ionen unter anderem von der Stärke des E-Feldes der verwendeten Leitfähigkeitselektrode abhängig ist.

Im Schermodulexperiment mißt man hingegen die elastischen Eigenschaften eines polykristallinen Festkörpers, die direkt von der Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln abhängen. Der Verlauf des Schermoduls in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und von der Fremdionenkonzentration [191] kann unter Verwendung eines Debye-Hückel-Potentials im Sinne

des PBC-Modells exzellent beschrieben werden. Im Gegensatz zu theoretischen Kurvenanpassungen an fluide Strukturaktoren [1, 2, 206] oder über Tweezer [3] ist im TRS-Experiment eine sehr genaue Bestimmung des Wechselwirkungspotentials möglich. Unter Verwendung der aus dem Schermodul resultierenden Wechselwirkungsenergie kann das Phasenverhalten der untersuchten Systeme im theoretischen Phasendiagramm von Robbins, Kremer und Grest gut wiedergegeben werden. Daß das Phasenverhalten und das elastische Verhalten durch ein und dasselbe Wechselwirkungspotential beschrieben werden kann, konnte in dieser Arbeit erstmalig experimentell gezeigt werden. Unter Annahme, daß das Superpositionsprinzip für das Wechselwirkungspotential unter den nächsten Nachbarn auch in kolloidalen Kristallen angewendet werden kann, erhält man aus dem Schermodul nach obiger Argumentation direkt eine effektive Ladung  $Z_G^*$ , die mit  $Z_{PBC}^*$  identifiziert werden kann. In wie weit die aus anderen Meßmethoden resultierenden effektiven Ladungen mit einer effektiven Ladung im Sinne des PBC-Modells verknüpft sind, bleibt eine spannende Frage, die es noch zu klären gilt.

## 7.2 Nukleationsraten in geladenen Systemen

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt kristallisieren kolloidale Modellsysteme bei ausreichend großer Wechselwirkung und zeigen dabei in vielen Fällen zu atomaren Systemen analoges Verhalten. Gerade für die Kristallisationsdynamik (Nukleation, Wachstum, Reifung) sind monodisperse sphärische Kolloide ideale Modellsysteme [207, 208, 209, 62]. Das Wachstumsverhalten kolloidaler Kristalle in HK- und Yukawa-Systemen wurde ausgiebig untersucht [59, 138, 210, 211, 212, 213, 214, 215]. Wie in atomaren Systemen kann hier das Wachstumsverhalten über ein Wilson-Frenkel-Gesetz beschrieben werden. Auch das Nukleationsverhalten von HK-Systemen zeigt zu atomaren Systemen vergleichbares Verhalten [213, 214, 215, 216, 217, 218] und kann mit der klassischen Nukleationstheorie gut beschrieben werden. An elektrostatisch stabilisierten Systemen wurden hingegen bisher keine systematischen Messungen zum Nukleationsverhalten an verschiedenen Systemen durchgeführt. Durch die im Rahmen dieser Arbeit geschaffenen experimentellen Voraussetzungen ist es möglich, bei niedrigen Partikelanzahldichten und Fremdsalzgehalt Nukleationsdaten für unterschiedliche Systeme zu bestimmen.

In der klassischen Nukleationstheorie (siehe Kapitel 3) ist die freie Enthalpieänderung beim homogenen Nukleationsprozeß durch einen Oberflächenterm und einen Volumenterm gegeben:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 n_p \Delta \mu \quad (7.1)$$

Ein Keim kann dann zu einem Kristallit heranwachsen, wenn er eine kritische Größe  $r_{krit}$  überschreitet, so daß für  $r \geq r_{krit}$  ein Enthalpiegewinn resultiert.

$$r_{krit} = -\frac{2\gamma}{n_p \Delta \mu}; \quad \Delta G(r_{krit}) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(n_p \Delta \mu)^2} \quad (7.2)$$

Die Keimrate ergibt sich aus der Boltzmannschen Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Keimes mit Radius größer  $r_{krit}$ :

$$J = J_0 e^{-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (n_p \Delta \mu)^2}} \quad (7.3)$$

In logarithmischer Auftragung von  $J$  erhält man:

$$\ln(J) = \ln(J_0) - \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (n_p \Delta \mu)^2} \quad (7.4)$$

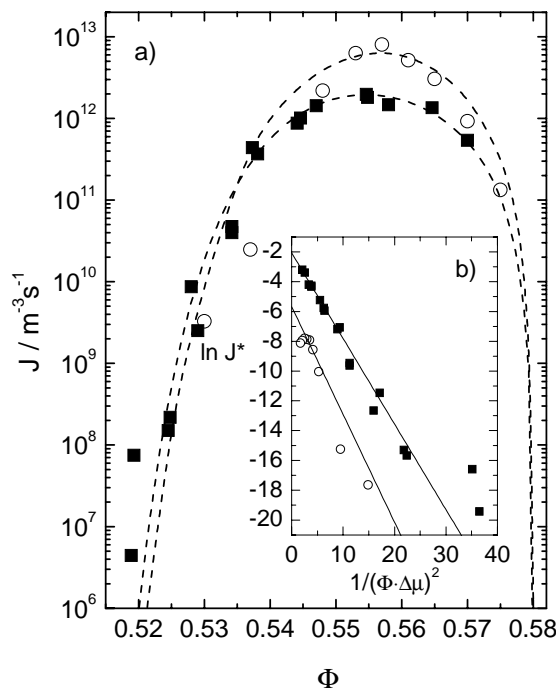


Abbildung 7.11: Nukleationsdaten in HK-Systemen [62]. Vergleich der Nukleationsdaten von PMMA-Kügelchen mit  $2a = 890 \text{ nm}$   $\blacksquare$  und  $2a = 402 \text{ nm}$   $\circ$ . Die gestrichelten Kurven in a) stellen theoretische Kurvenanpassungen an die Nukleationsdaten dar. In b) sind die Daten gegenüber  $1/(\Phi\Delta\mu)^2$  aufgetragen. Man findet hier einen einfachen exponentiellen Abfall.

In diesem Ausdruck sind die Oberflächenspannung  $\gamma$  zwischen Schmelze und Kristall und die Änderung des Potentials pro Teilchen  $\Delta\mu$  unbekannt. Die Unterkühlung  $\Delta\mu$  kann in atomaren und kolloidalen Systemen unter anderem mit Hilfe von Computersimulationen bestimmt werden. Die zweite unbekannte Größe in  $J$  ist die Oberflächenspannung  $\gamma$ . In den meisten atomaren und molekularen Systemen ist diese konstant [56]. Durch eine logarithmische Auftragung der Keimrate gegenüber  $(n_p\Delta\mu)^{-2}$  kann man diesen Zusammenhang prüfen. Ein linearer Zusammenhang ist gleichbedeutend mit einer konstanten Oberflächenspannung. Als Steigung erhält man dann:

$$m = -\frac{16\pi}{3k_B T} \gamma^3 \quad (7.5)$$

Das Kristallisationsverhalten von HK-Systemen wurde intensiv beobachtet und ist weitgehend verstanden [213, 214, 215, 216, 217, 218]. Abbildung 7.11 a) zeigt repräsentative Nukleationsdaten in Abhängigkeit des Volumenbruchs. In Abbildung 7.11 b) ist der Logarithmus der Keimrate gegenüber  $1/(\Phi\Delta\mu)^2$  aufgetragen; man erkennt einen linearen Zusammenhang. Die Oberflächenspannung beim Nukleationsprozeß ist in einem HK-System konstant. Sie hängt von der Größe der Teilchen ab und skaliert mit  $k_B T/a^2$ . Mit diesem Wissen kann man die volumenbruchabhängigen Nukleationsdaten theoretisch beschreiben (Abbildung 7.11 a) gestrichelte Linien).

In elektrostatisch stabilisierten Systemen liegen bisher nur vereinzelt Nukleationsdaten vor [219, 220, 221, 222]. Es wurden bisher keine systematischen Messungen von  $J$  in Abhängigkeit von den Parametern  $n_p$ ,  $c_s$ ,  $a$  und  $Z^*$  durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit soll an aus SLS-Messungen gewonnenen Nukleationsdaten verschiedener Systeme überprüft werden,

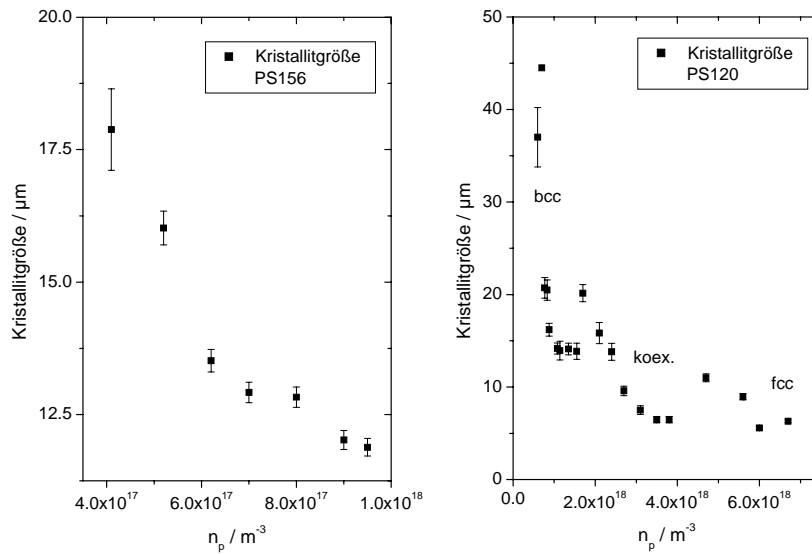


Abbildung 7.12: Kristallitgröße in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte (links für das PS156-System, rechts für das PS120-System). Die Kristallitausdehnung wurde aus der vollen Halbwertsbreite des 110-Braggreflexes bestimmt. Wegen des bcc-fcc-Phasenübergangs findet man im PS120-System einen dreistufigen Abfall der Kristallitgröße.

ob das Nukleationsverhalten dem von HK-Systemen ähnelt.

In einem statischen Lichtstreuexperiment kann man aus der Breite der Braggreflexe auf die durchschnittliche Kristallitgröße  $L$  und so auf die Anzahldichte  $n_K$  der Kristallite in der Probe schließen. Ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bekannt, kann die Keimrate bestimmt werden. Wie in Kapitel 4 dargestellt, kann man aus der vollen Halbwertsbreite des Braggpeaks  $\Delta q$  die Kantenlänge  $L$  des würfelförmigen Kristallits berechnen.

$$\Delta q = \frac{2\pi K_{hkl}}{L} \quad (7.6)$$

Hier bezeichnet  $K_{hkl}$  die Scherrerkonstante des jeweiligen Reflexes. Streng genommen gilt diese Formel nur dann, wenn der Strukturfaktor mit einer unendlich feinen Auflösung vermessen wird. Im Experiment muß daher die apparative Auflösung berücksichtigt werden. Diese beträgt beim verwendeten Aufbau ca. 5 mrad und kann daher vernachlässigt werden. Die hier ermittelten Kristallitgrößen müssen trotzdem als Abschätzung verstanden werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß Mehrfachstreuungseffekte die gemessenen Peakbreiten verfälschen. Desweiteren kann bei sehr geringen Partikelanzahldichten nahe der Phasengrenze in den SLS-Messungen nicht mehr über genügend Kristallite gemittelt werden, wodurch die Peakbreite verfälscht werden kann: Liegt der detektierte Braggreflex nicht genau in der vom Goniometer vorgegebenen Streuebene, wird die Peakbreite unterschätzt. Fallen hingegen zwei Braggreflexe von zwei gegeneinander verspannten Kristallen in der Streuebene direkt nebeneinander, wird die Peakbreite überschätzt. In Abbildung 7.12 sind die aus den gemessenen Peakbreiten bestimmten Kristallitausdehnungen für das PS120- und das PS156-System stellvertretend für die untersuchten Systeme dargestellt. Man sieht, daß die Kristallitgröße mit zunehmender Partikelanzahldichte kontinuierlich abnimmt und gegen einen Minimalwert läuft. Bei den PS120-Partikeln wird aufgrund des Phasenübergangs bcc-fcc eine dreistufige Abnahme der Kristallitgröße beobachtet.



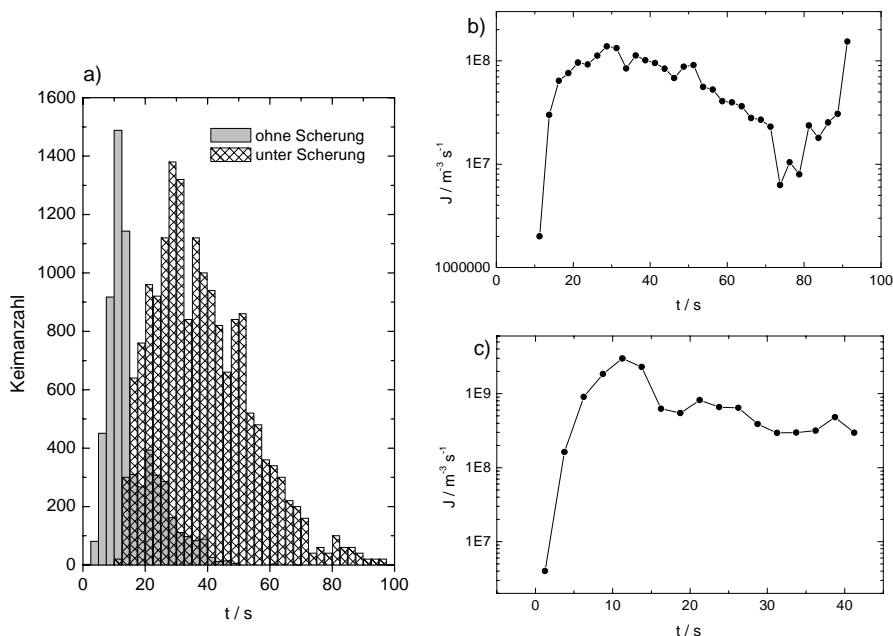


Abbildung 7.13: Zeitabhängige Nukleationsdaten für ladungsstabilisierte Systeme. a) zeigt die Anzahl der neu gebildeten Kristallisationskeime in Abhängigkeit von der Zeit. Die Messungen wurden von J. Schwarz [219] an PS-Kügelchen ( $2a = 109 \text{ nm}$ , Seradyn; Nr. 2010M93) mittels Videomikroskopie durchgeführt. Die Daten ohne Scherung wurden bei  $\Phi = 0,3 \%$  und  $cs = 0 \text{ mol/l}$ , die unter Scherung bei  $\Phi = 0,4 \%$  und  $cs = 0 \text{ mol/l}$  aufgenommen. Die Scherung erfolgte über ein elektrisches Wechselfeld mit einer Feldstärke  $E = 84 \text{ V/m}$  bei einer Frequenz von  $\nu = 1 \text{ Hz}$ . Die aus a) errechneten Nukleationsraten sind in b) unter Scherung und in c) ohne Scherung dargestellt.

Die Kristallitgröße selber ist nun von der Keimrate  $J$  und der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  abhängig. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist während des Kristallisationsprozesses konstant. Für die Keimrate ist dies in der Regel nicht der Fall. Sind die Keimzeitpunkte  $t_i$  und die Wachstumsgeschwindigkeit bekannt, kann man das freie Volumen  $V_{frei}$  in der Suspension in erster Näherung angeben als:

$$V_{frei} = V_{gesamt} - \sum_i \frac{4\pi}{3} (v(t - t_i))^3 \quad (7.7)$$

Hierbei wird angenommen, daß die einzelnen Kristallite ungestört voneinander wachsen können und nicht überlappen. Schwarz untersuchte das Keimverhalten in elektrostatisch stabilisierten Systemen mit Videomikroskopie in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte, dem Fremdsalzgehalt und unter Scherung [219].

In Abbildung 7.13 a) ist die Zahl der neu gebildeten Keime  $N_{Keim}$  in Abhängigkeit von der Zeit innerhalb des beobachteten Meßvolumens für zwei unterschiedliche Messungen gezeigt. Mit Hilfe der bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit kann man nach Gleichung 7.7 das freie Volumen und somit die zeitabhängige Keimrate errechnen:

$$J(t) = \frac{N_{Keim}(t)}{\tau V_{frei}(t)} \quad (7.8)$$

$\tau$  bezeichnet das Zeitintervall, in dem die neu gebildeten Keime beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.13 b), c) dargestellt. Man sieht, daß die Keimrate nach einer In-

duktionszeit ein Maximum durchläuft und danach leicht abfällt. Die Schwankungsbreite nach Durchlaufen des Maximums beträgt ca. eine Größenordnung. Unter Annahme einer konstanten Nukleationsrate kann nach dem Avrami-Modell die Keimrate nach Aastuen durch folgenden Zusammenhang bestimmt werden [59]:

$$J = 1,158 v n_K^{4/3} \quad (7.9)$$

Die Kristallitanzahldichte  $n_K$  ergibt sich aus der mittleren Kristallitgröße.

$$n_K = \frac{1}{L^3} \quad (7.10)$$

Bei den hier gezeigten Messungen findet der Kristallisationsprozeß auf sehr kurzen Zeitskalen statt (wenige Sekunden), so daß die Kristallitgröße in erster Näherung nur von der Keimrate bestimmt wird und man obigen Zusammenhang verwenden kann. Die über alle Kristallorientierungen gemittelte Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  liegt zwischen  $v_{110}$  und  $1,1 v_{110}$ , wobei  $v_{110}$  die Wachstumsgeschwindigkeit in [110]-Richtung angibt. Für weitere Rechnungen wird daher ein Wert von  $1,05 v_{110}$  verwendet. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten können mikroskopisch bestimmt werden. Von Maaroufi und Stipp wurden die Wachstumsgeschwindigkeiten für die PS120 Partikel und die PS156 Partikel zu  $v_{110}^{PS120} = 3,86 \cdot 10^{-6}$  m/s und  $v_{110}^{PS156} = 2,9 \cdot 10^{-6}$  m/s bestimmt [223, 67]. Für Partikel, für die die Wachstumsgeschwindigkeit nicht explizit gemessen wurde, wird ein Wert von  $v_{110} = 3,5 \cdot 10^{-6}$  m/s angenommen, der sich aus einer Mittelung der in unserer Arbeitsgruppe gemessenen Werte an ladungsstabilisierten Systemen ergibt.

Wie oben gezeigt ist die Keimrate von der Unterkühlung  $\Delta\mu$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$  abhängig.  $\Delta\mu$  kann auf die normierte Differenz der Wechselwirkungsenergiedichte  $\Pi'$  zwischen der fluiden Phase am Gefrierpunkt und der jeweiligen betrachteten kristallinen Phase zurückgeführt werden [46].

$$\Delta\mu = k_B T B' \Pi' \quad (7.11)$$

$B'$  ist hier eine Konstante, die von Würth und Maaroufi zu  $6,8 \pm 0,1$  bestimmt wurde [223]. Um die Energiedichte einer Phase zu bestimmen, müßte man idealerweise über alle Partikelpositionen summieren. In erster Näherung können auch nur die nächsten Nachbarn (Anzahl  $\alpha$ ) im Abstand  $d_{NN}$  betrachtet werden [46].

$$\Pi = n_p \alpha V(d_{NN}) \quad (7.12)$$

Die normierte Energiedichte kann man wie folgt schreiben, wenn man in der fluiden Phase eine bcc-Nahordnung zugrunde legt [224].

$$\Pi' = \frac{\Pi - \Pi_{freeze}}{\Pi_{freeze}} = \frac{n_p V(d_{NN})}{n_p freeze V(d_{NN freeze})} - 1 \quad (7.13)$$

$\Pi_{freeze}$  bezeichnet hier die Wechselwirkungsenergiedichte der Schmelze am Gefrierpunkt mit der Partikelanzahldichte  $n_p freeze$ . Unter der Verwendung der Wechselwirkungsenergie in MDA-Näherung erhält man folgenden Ausdruck:

$$\Pi' = \frac{n_p}{n_p freeze} \left( \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \left( \frac{e^{\kappa freeze a}}{1 + \kappa freeze a} \right)^{-2} \frac{e^{-\kappa d_{NN}} d_{NN freeze}}{e^{-(\kappa d_{NN}) freeze} d_{NN}} - 1 \quad (7.14)$$

Trägt man nun die Keimrate logarithmisch gegenüber  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$  auf, kann man die Annahme einer konstanten Oberflächenspannung prüfen.

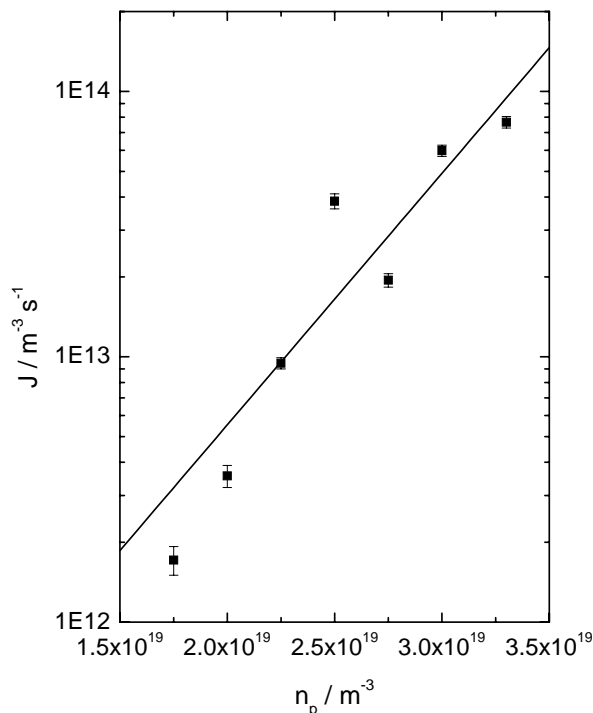


Abbildung 7.14: Nukleationsraten des PS90-Systems im maximal entsalzten Zustand in Abhängigkeit von der Partikelanzahl-dichte. Man findet einen starken Anstieg, der recht gut durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben werden kann.

Es ist jedoch denkbar, daß die Grenzschicht zwischen Keim und fluider Phase mehr als nur eine Partikellage umfaßt und so die Oberflächenspannung von der Dicke der Grenzschicht abhängt. In einem solchen Fall findet Turnbull [225] folgenden Zusammenhang:

$$\Delta\mu_{GF} \approx -0,5 \Delta\mu \quad (7.15)$$

$\Delta\mu_{GF}$  ist die Energiedifferenz pro Teilchen. Man kann nun für die Oberflächenspannung folgenden Ansatz machen:

$$\gamma = -0,5 l n_p \Delta\mu \quad (7.16)$$

$l$  bezeichnet hier die Dicke der Grenzschicht. Unter Verwendung dieses Ausdruckes erhält man für den Logarithmus der Keimrate:

$$\ln(J) = \ln(J_0) + \frac{2\pi l^3}{3k_B T} n_p \Delta\mu \quad (7.17)$$

Trägt man nun  $J$  logarithmisch gegen  $n_p \Delta\mu$  auf, ergibt sich als Steigung

$$m = \frac{2\pi l^3}{3k_B T} \quad (7.18)$$

Eine Gerade ist hier gleichbedeutend mit einer Proportionalität der Oberflächenspannung zur Partikelanzahl-dichte beziehungsweise mit einer konstanten Ausdehnung der Grenzschicht Keim-Fluid.

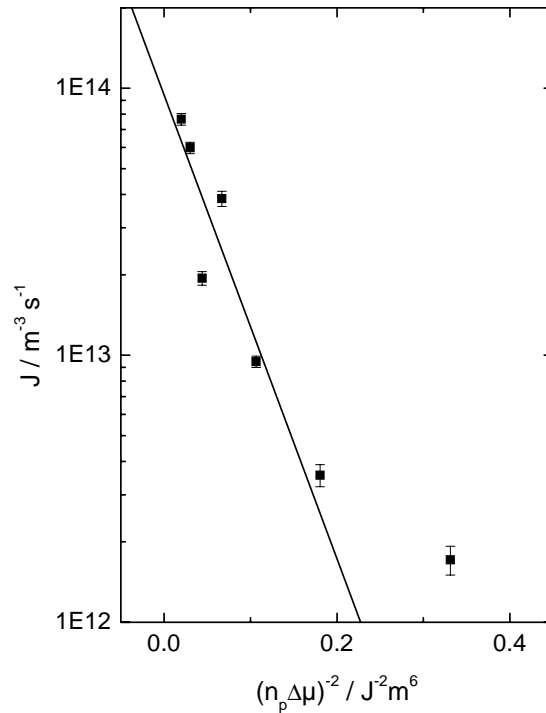


Abbildung 7.15: Nukleationsraten der PS90-Partikel in Abhängigkeit von  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$ . Bei hinreichend großer Unterkühlung findet man einen einfachen exponentiellen Abfall. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der klassischen Nukleationstheorie. Der Datenpunkt bei geringster Unterkühlung der Schmelze wurde in der Kurvenanpassung nicht berücksichtigt, da hier starke heterogene Nukleation vorliegt.

Abbildung 7.14 zeigt die ermittelten Nukleationsraten in Abhängigkeit von der Partikelanzahl-dichte für den maximal entionisierten Zustand für die PS90-Partikel. Man findet hier einen starken Anstieg der Keimrate bei Erhöhung der Partikelanzahldichte. Das Verhalten kann recht gut mit einem einfachen exponentiellen Wachstum beschrieben werden. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit an die Datenpunkte dar.

Um den Ansatz der klassischen Nukleationstheorie zu überprüfen, sind in Abbildung 7.15 die Daten der PS90-Partikel in Abhängigkeit von  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$  aufgetragen. Unter Annahme einer konstanten Oberflächenspannung des Kristallisationskeims erhält man einen einfachen exponentiellen Abfall. An die Datenpunkte wurde daher eine einfache abfallende Exponentialfunktion angepaßt. Der Datenpunkt mit der niedrigsten Unterkühlung der Schmelze wurde im Fit nicht berücksichtigt, da hier der heterogene Nukleationsprozeß an Verunreinigungen (Koagulat, Staub) in der Suspension den homogenen Nukleationsprozeß überwiegt. Bei hinreichend großer Unterkühlung kann der Verlauf der Datenpunkte gut mit der klassischen Nukleationstheorie beschrieben werden. Aus der Steigung der Fitkurve kann man nach Gleichung 7.5 die Oberflächenspannung des Nukleationskeims bestimmen und aus dem y-Achsenabschnitt die maximale Keimrate  $J_0$ . Für die gezeigten Daten erhält man so eine Oberflächenspannung von  $169,99 \pm 5,00 \text{ nJm}^{-2}$  und eine maximale Keimrate von  $9,47 \cdot 10^{13} \pm 1,25 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Man hat nun die Möglichkeit den kritischen Keimradius unter Verwendung einer konstanten Oberflächenspannung nach Gleichung 7.2 zu berechnen (siehe Abbildung 7.17).

Die Abbildung 7.16 zeigt die Nukleationsrate der PS90-Partikel in Abhängigkeit von  $n_p \Delta\mu$ . Die Nukleationsrate steigt zunächst stark an, um danach bei großer Unterkühlung in einen flacheren

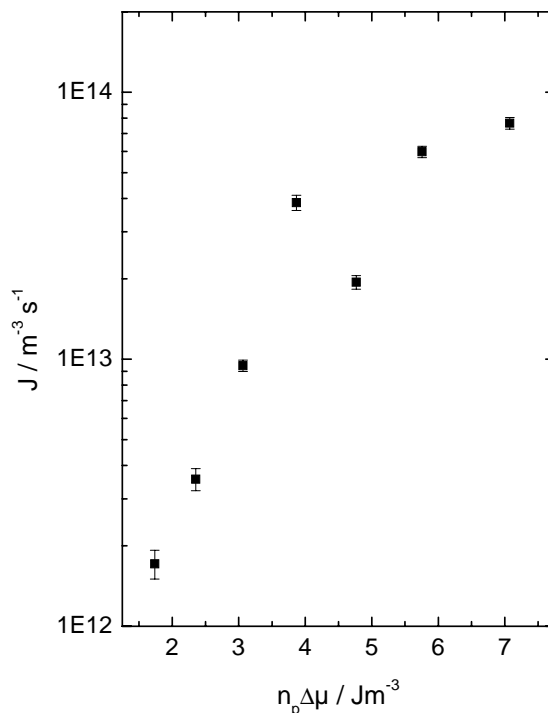


Abbildung 7.16: Nukleationsraten der PS90-Partikel in Abhängigkeit von  $n_p \Delta \mu$ . Man findet hier zunächst einen starken Anstieg der Daten, der jedoch bei größerer Unterkühlung abnimmt. Der Kurvenverlauf in halblogarithmischer Auftragung besitzt also eine negative Krümmung. Das bedeutet im Bild von Turnbull [225], daß sich die Oberflächenspannung stetig ändert.

Kurvenverlauf überzugehen. Die Steigung in einem solchen Kurvenverlauf ist nicht konstant, so daß sich die Grenzschichtdicke Keim-Fluid verändern muß. Die Steigung in halblogarithmischer Auftragung ist proportional zu  $l^3$  und somit zur kritischen Keimgröße  $r_{krit}^3$  (Kombination der Gleichungen 7.2 und 7.16). Man kann so die kritische Keimgröße unter Annahme einer sich mit der Unterkühlung ändernden Oberflächenspannung bestimmen.

Abbildung 7.17 zeigt die aus Abbildung 7.15 und Abbildung 7.16 ermittelten kritischen Keimradien in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Bei Verwendung der klassischen Nukleationstheorie, d.h. bei konstanter Oberflächenspannung erhält man den erwarteten Verlauf der Datenpunkte in Form einer Hyperbel. Unter Annahme einer sich ändernden Grenzschichtdicke des Keims ergibt sich qualitativ ein anderer Kurvenverlauf. Die Absolutwerte der kritischen Keimradien aus beiden Modellen weichen jedoch nur gering voneinander ab.

Die Keimraten in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte für das PS120-System ist in Abbildung 7.18 zu sehen. Aufgrund des bcc-fcc-Phasenübergangs findet man hier ein dreistufiges Szenario. Im bcc-Bereich steigt die Keimrate zunächst explosiv an. Vor dem Übergang in den Koexistenzbereich geht die Keimrate in Sättigung. Im Koexistenzbereich findet man qualitativ dasselbe Verhalten. Vor dem Übergang zur reinen fcc-Struktur ist eine Sättigung der Keimrate zu beobachten. Der Anstieg der Keimrate ist jedoch geringer. Im fcc-Bereich kann ein nochmals reduzierter Anstieg der Keimrate beobachtet werden. Hier liegen jedoch zu wenig Datenpunkte vor, um gesicherte Aussagen machen zu können.

In Abbildung 7.19 sind die Keimraten der PS120-Partikel in Abhängigkeit von  $(n_p \Delta \mu)^{-2}$  aufgetragen. Die drei verschiedenen Bereiche sind jeweils in einem Graphen dargestellt. Man erkennt, daß auch hier der Datenverlauf mit der klassischen Nukleationstheorie verträglich ist. An

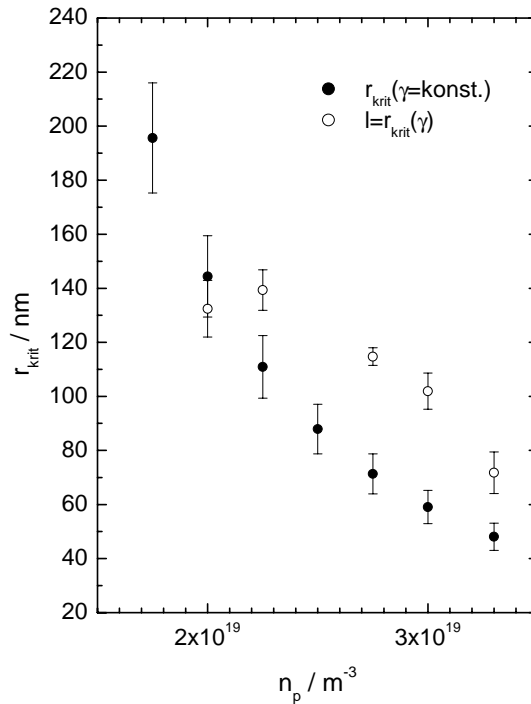


Abbildung 7.17: Kritische Keimradien für die PS90-Partikel in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Die Absolutwerte aus der klassischen Nukleationstheorie (●) und unter Annahme einer mehrerer Partikellagen umfassenden Grenzschichtdicke des Keims (○) weisen nur geringe Unterschiede auf.

die Datenpunkte wurde jeweils eine einfach abfallende Exponentialfunktion angepaßt. Der Datenpunkt mit der niedrigsten Unterkühlung wurde im bcc-Bereich und im Koexistenzbereich im Fit nicht berücksichtigt. Aufgrund der geringen Anzahl der Datenpunkte im fcc-Bereich ist hier die Kurvenanpassung mit einem wesentlich größeren Fehler behaftet. Auch im PS120-System kann man aus den Kurvenverläufen jeweils eine konstante Oberflächenspannung und eine maximale Keimrate bestimmen. Man erhält so eine Oberflächenspannung von  $\gamma_{bcc} = 9,16 \pm 0,19 \text{ nJm}^{-2}$ ,  $\gamma_{koeex} = 55,44 \pm 1,25 \text{ nJm}^{-2}$ ,  $\gamma_{fcc} = 141,33 \pm 8,19 \text{ nJm}^{-2}$  und maximale Keimraten von  $J_{0\_bcc} = (1,67 \pm 0,12) \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $J_{0\_koeex} = (3,56 \pm 0,45) \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ,  $J_{0\_fcc} = (7,84 \pm 2,35) \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Es fällt auf, daß die Oberflächenspannung für Kristallisationskeime, aus denen ein Polykristall mit fcc-Struktur gebildet wird, um ein Größenordnung größer ist als für Keime, die einen Kristall mit bcc-Struktur bilden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus dem 2d-Streuexperiment aus Kapitel 7.1. Hier konnte festgestellt werden, daß im Koexistenzbereich und im fcc-Bereich immer zuerst ein Streumuster mit bcc-Geometrie entsteht, aus dem sich dann ein fcc-Streumuster bildet. Dieser Sachverhalt kann nun wie folgt gedeutet werden. Durch die geringere Oberflächenspannung der bcc-Keime werden diese aus der Schmelze zuerst gebildet. Erst beim Wachstum des Keims erfolgt eine Umwandlung der kristallinen Ordnung zu einer fcc-Struktur, da diese entropisch begünstigt ist. Die kristalline fcc-Phase scheint also über eine bcc-Vorkeimung gebildet zu werden.

Das Verhalten der Daten in Abhängigkeit von  $n_p \Delta\mu$  zeigt Abbildung 7.20. Im bcc-Bereich beobachtet man bei geringer Unterkühlung der Schmelze zunächst einen sehr steilen Anstieg der Daten. Vor dem Übergang in den Koexistenzbereich verringert sich der Anstieg und die Keimrate läuft asymptotisch gegen einen oberen Grenzwert. Im Koexistenzbereich kann ein vergleichbares Verhalten gefunden werden.

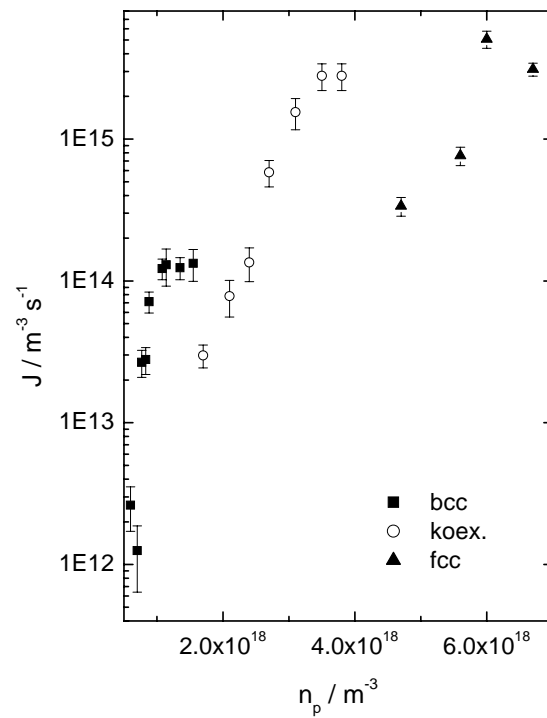


Abbildung 7.18: Nukleationsraten des PS120-Systems im maximal entsalzten Zustand in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Aufgrund des bcc-fcc-Phasenübergangs findet man einen dreistufigen Anstieg der Keimrate.

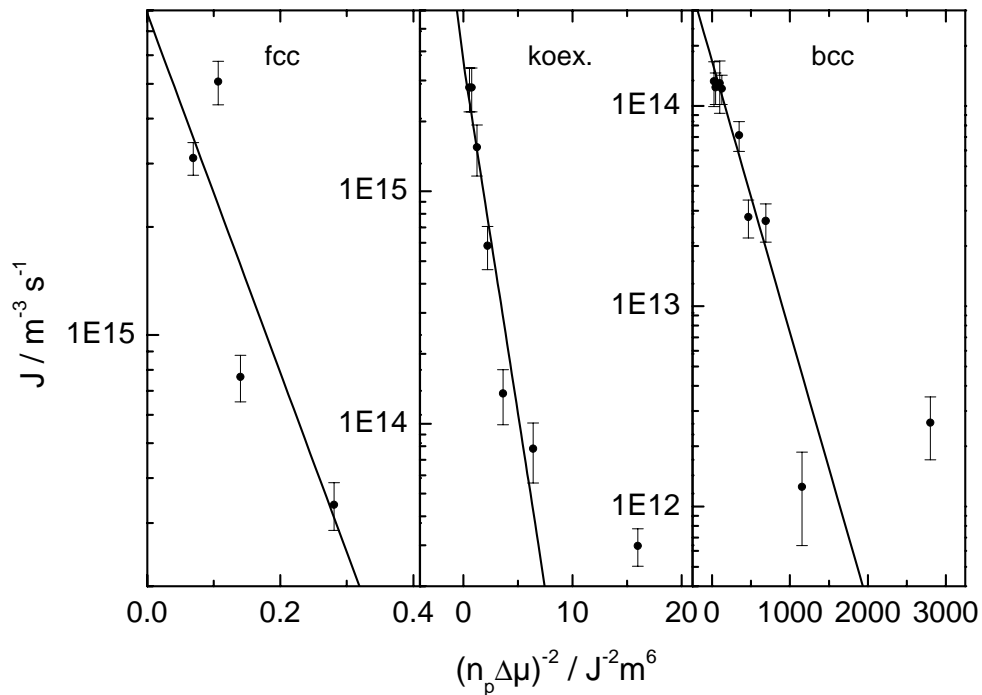


Abbildung 7.19: Nukleationsraten der PS120-Partikel in Abhängigkeit von  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$ . An die Datenpunkte können jeweils einfache abfallende Exponentialfunktionen angepaßt werden.

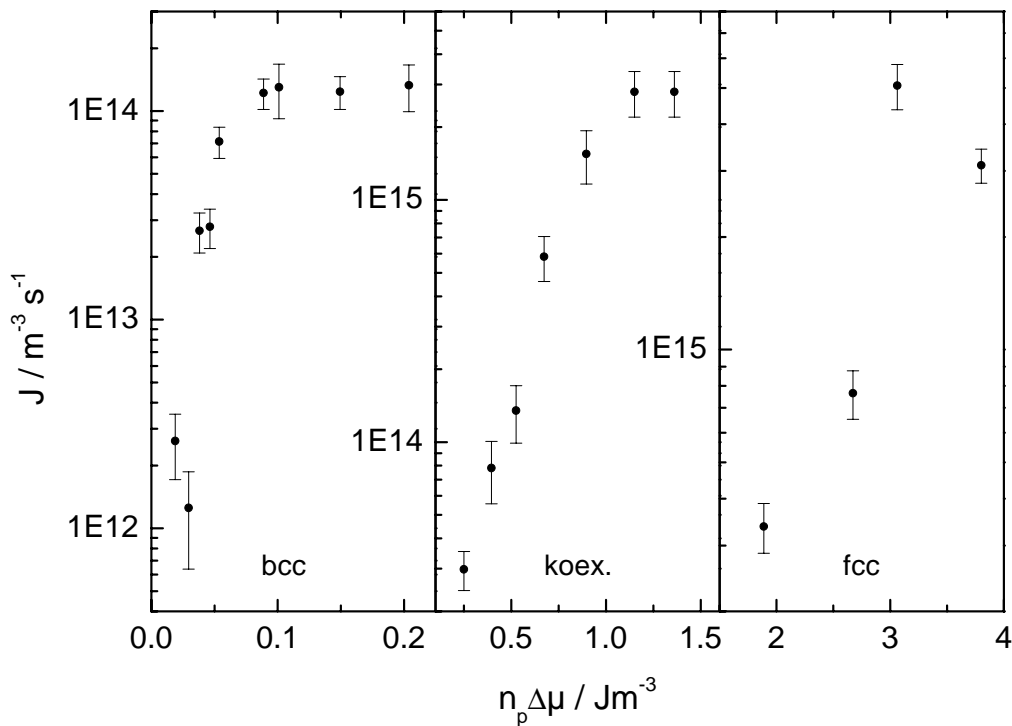


Abbildung 7.20: Nukleationsraten des PS120-Systems in Abhängigkeit von  $n_p \Delta\mu$ . Im bcc- und im Koexistenzbereich findet man zunächst einen starken Anstieg der Daten. Vor dem Übergang in den Koexistenz- bzw. fcc-Bereich läuft die Keimrate asymptotisch gegen einen oberen Grenzwert.

Neben den PS90- und den PS120-Partikeln wurden noch weitere Systeme untersucht. In den Abbildungen 7.21, 7.22, 7.23 sind die aus den SLS-Messungen gewonnenen Nukleationsdaten für alle untersuchten ladungsstabilisierten Systeme dargestellt. In den Graphen a) ist die Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte, in b) von  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$  und in c) von  $n_p \Delta\mu$  aufgetragen. In allen Systemen außer den PS156 und den PS120 kann ein exponentieller Anstieg der Keimrate in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte gefunden werden (Graphen a)). Die PS156 und die PS120 Partikel (für den bcc- und den Koexistenzbereich der PS120) zeigen ein qualitativ anderes Verhalten. Die Keimrate steigt hier zunächst stark an, um dann in Sättigung zu gehen.

In den Abbildungen 7.21 und 7.22 wurde in den Graphen b), in Abbildung 7.23 b') jeweils einfache abfallende Exponentialfunktionen an die Daten angepaßt. Die Datenpunkte bei geringer Unterkühlung der Schmelze (kleines  $\Delta\mu$ ) wurden bei der Kurvenanpassung nicht berücksichtigt, da hier der heterogene Nukleationsprozeß an Verunreinigungen (Koagulat, Staub) in der Suspension den homogenen Nukleationsprozeß überwiegt. Bei hinreichend großer Unterkühlung sind die Daten nicht inkonsistent mit einem exponentiellen Abfall. Allgemein kann man für alle Systeme folgendes qualitatives Verhalten feststellen. Mit fallender Unterkühlung der Schmelze nimmt die Keimrate zunächst exponentiell ab, um bei niedriger Unterkühlung nahe der Phasengrenze gegen einen minimalen Grenzwert zu laufen, der durch einen Untergrund heterogener Nukleation verursacht wird. Aus den angepaßten Kurven kann man aus der Steigung die Oberflächenspannung der Kristallisationskeime bestimmen. Die Ergebnisse für die Oberflächenspannung der verschiedenen Systeme sind in Tabelle 7.5 zusammengefaßt. Man hat nun die Möglichkeit den kritischen Keimradius unter Verwendung einer konstanten Oberflächenspannung zu bestimmen.



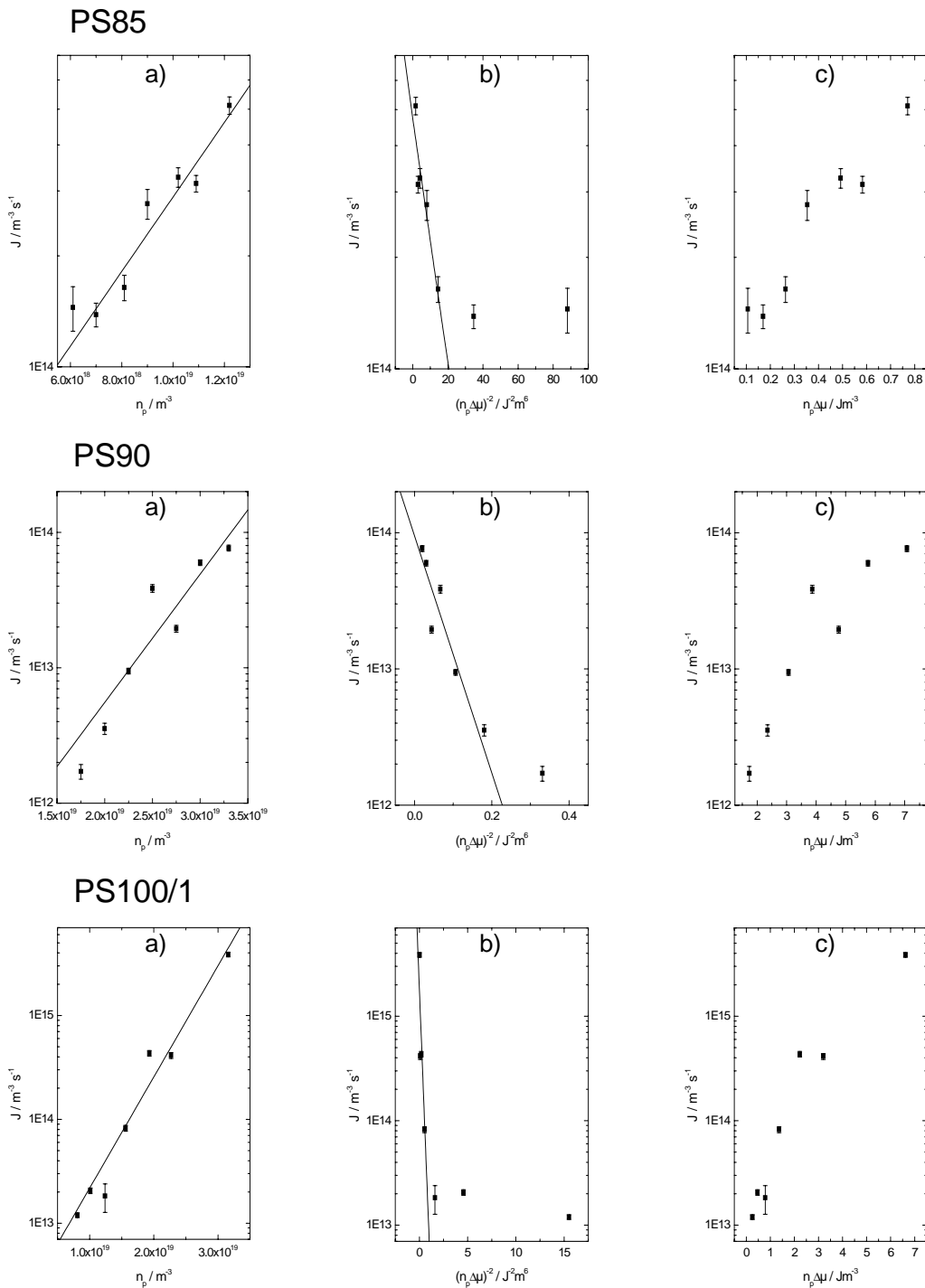


Abbildung 7.21: Nukleationsdaten ladungsstabilisierter Systeme. In a) ist die Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte  $n_p$ , in b) von  $(n_p \Delta \mu)^{-2}$  und in c) von  $n_p \Delta \mu$  dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen Kurvenanpassungen einer einfachen Exponentialfunktion an die Datenpunkte dar. Man findet einen exponentiellen Anstieg der Keimrate als Funktion von  $n_p$ . In b) kann ein exponentieller Abfall der Keimrate bei großer Unterkühlung beobachtet werden. Bei geringer Unterkühlung kann die Abweichung der Daten von der Geraden durch heterogene Nukleation erklärt werden. In c) steigt die Nukleationsrate bei den PS90 und den PS100/1 zunächst steil an, um danach abzufachen.

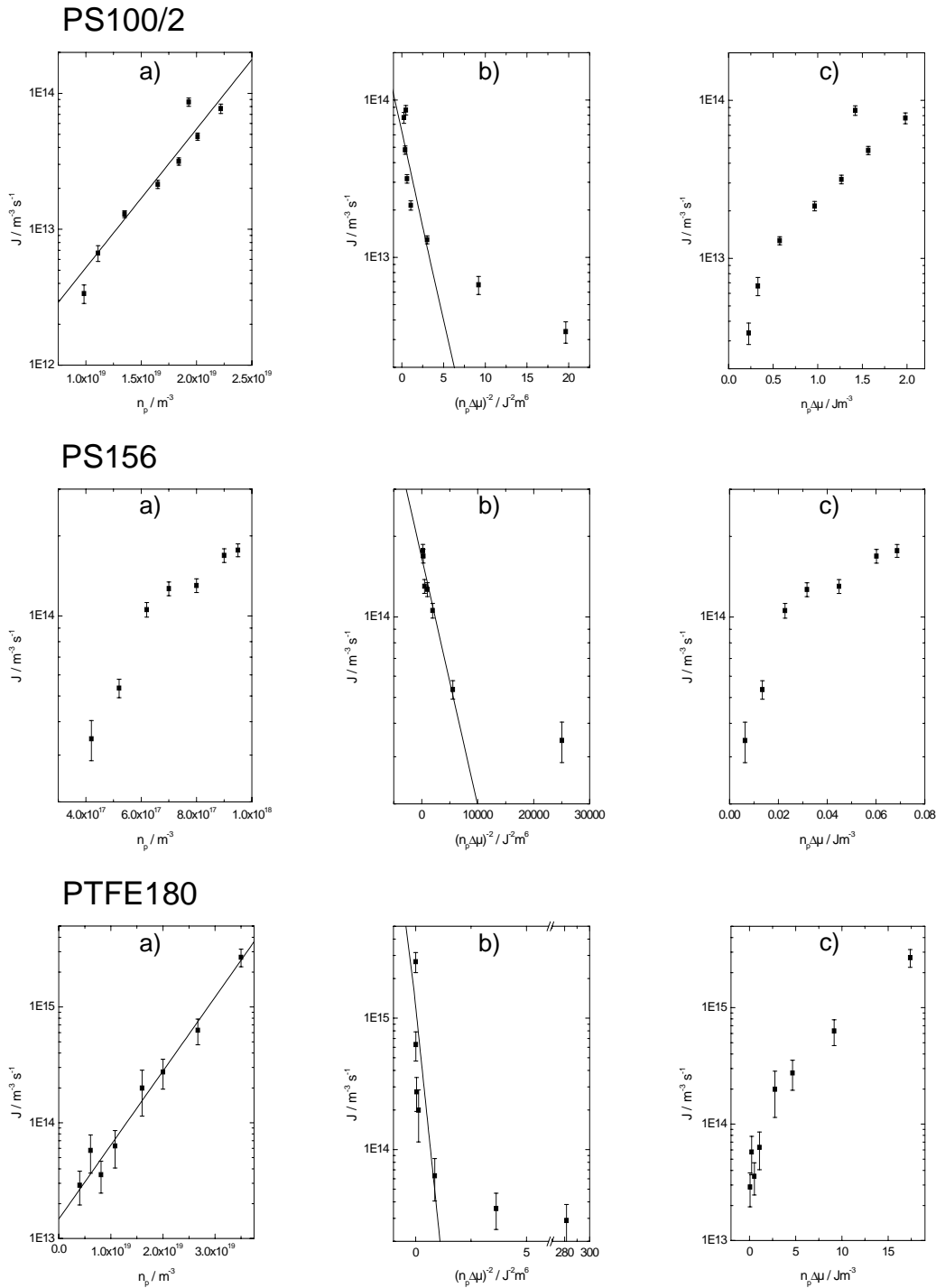


Abbildung 7.22: Nukleationsdaten ladungsstabilisierter Systeme. In a) ist die Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte  $n_p$ , in b) von  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$  und in c) von  $n_p \Delta\mu$  dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen Kurvenanpassungen einer einfachen Exponentialfunktion an die Datenpunkte dar. Man findet bei den PS100/2 und den PTFE180 einen exponentiellen Anstieg der Keimrate als Funktion von  $n_p$ . In b) kann ein exponentieller Abfall der Keimrate bei großer Unterkühlung beobachtet werden. Bei geringer Unterkühlung kann die Abweichung der Daten von der Geraden durch heterogene Nukleation erklärt werden. In c) steigt die Nukleationsrate zunächst steil an, um danach abzuflachen.

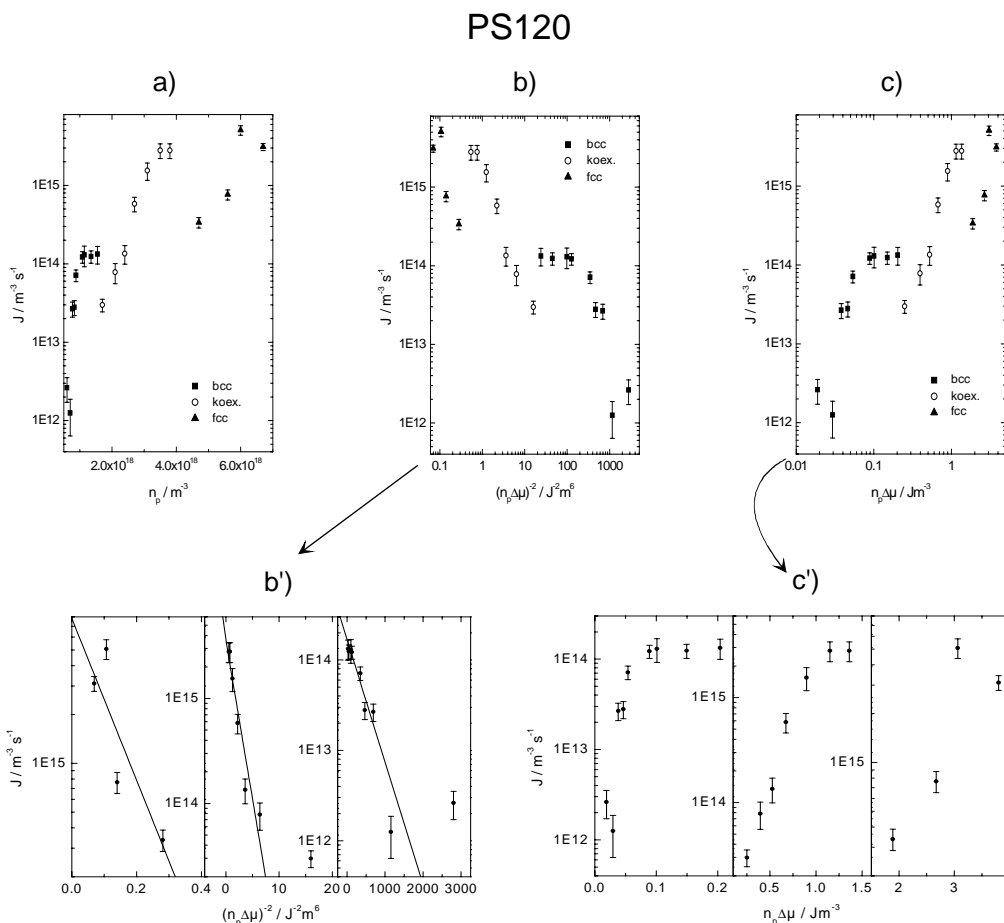


Abbildung 7.23: Nukleationsdaten des PS120 Systems. In a) ist die Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte  $n_p$ , in b) und b') von  $(n_p \Delta\mu)^{-2}$  und in c) und c') von  $n_p \Delta\mu$  dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen Kurvenanpassungen einer einfachen Exponentialfunktion an die Datenpunkte dar. In b') kann ein exponentieller Abfall der Keimrate bei großer Unterkühlung für die jeweilige kristalline Phase beobachtet werden. Bei geringer Unterkühlung kann die Abweichung der Daten von der Geraden durch heterogene Nukleation erklärt werden. In c) steigt die Nukleationsrate für jede Phase zunächst steil an, um danach abzuflachen.

spannung nach Gleichung 7.2 abzuschätzen. In Tabelle 7.5 sind die kritischen Keimradien für die jeweils größte Unterkühlung dargestellt. Man findet Werte im Bereich des jeweiligen Partikeldurchmessers.

Betrachtet man die Abbildungen 7.21 c), 7.22 c) und 7.23 c') kann man mit Ausnahme der PS85-Partikel folgendes qualitatives Verhalten feststellen. Die Nukleationsrate steigt in Abhängigkeit von  $n_p \Delta\mu$  zunächst stark an, flacht danach ab und läuft anschließend für einige Systeme (PS120, PS156) asymptotisch gegen einen oberen Grenzwert. Die Steigung in einem solchen Kurvenverlauf ist nicht konstant, so daß sich die Grenzschichtdicke verändern muß. Durch Kombination der Gleichungen 7.2 und 7.16 kann man die kleinste kritische Keimgröße im Meßbereich unter Annahme einer sich mit der Unterkühlung ändernden Oberflächenspannung abschätzen. Dazu wurde jeweils die Steigung zwischen den beiden Datenpunkten bei größter Unterkühlung bestimmt und daraus die Dicke der Grenzschicht berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.5 zu finden. Auch hier findet man in den Systemen bei größtmöglicher

Partikel	$\gamma / \text{nJm}^{-2}$	$r_{krit}(\gamma=\text{konst}) / \text{nm}$	$r_{krit}(\gamma=\text{konst})/2a$	$l = r_{krit} / \text{nm}$	$l = r_{krit}/2a$
PS85	$26,51 \pm 1,11$	$68,79 \pm 2,88$	$0,80 \pm 0,03$	–	–
PS90	$169,99 \pm 5,00$	$48,05 \pm 1,41$	$0,53 \pm 0,01$	$71,71 \pm 7,66$	$1,59 \pm 0,17$
PS100/1	$110,28 \pm 5,79$	$33,33 \pm 1,75$	$0,33 \pm 0,02$	$102,04 \pm 5,03$	$1,02 \pm 0,05$
PS100/2	$69,34 \pm 2,29$	$69,93 \pm 2,31$	$0,70 \pm 0,02$	$130,54 \pm 5,76$	$1,31 \pm 0,06$
PS120-bcc	$9,16 \pm 0,19$	$122,91 \pm 2,53$	$1,02 \pm 0,02$	$89,58 \pm 5,71$	$0,75 \pm 0,05$
PS120-koex.	$55,44 \pm 1,25$	$128,38 \pm 2,89$	$1,06 \pm 0,02$	$96,70 \pm 3,50$	$0,81 \pm 0,03$
PS120-fcc	$141,33 \pm 8,19$	$115,36 \pm 6,69$	$0,96 \pm 0,06$	–	–
PS156	$3,74 \pm 0,07$	$108,94 \pm 2,13$	$0,70 \pm 0,01$	$219,67 \pm 6,78$	$1,41 \pm 0,04$
PTFE180	$97,18 \pm 7,77$	$11,74 \pm 0,89$	$0,06 \pm 0,005$	$70,04 \pm 2,66$	$0,39 \pm 0,01$

Tabelle 7.5: Keimdaten für die untersuchten ladungsstabilisierten Modellsysteme. Die kritischen Keimradien sind jeweils bei der größten zugänglichen Unterkühlung bestimmt.

Unterkühlung Werte im Bereich des Partikeldurchmessers.

Neben der Oberflächenspannung des Nukleationskeims ist die maximale Keimrate nach der klassischen Nukleationstheorie eine charakteristische Größe, die den Nukleationsprozeß beschreibt. In Tabelle 7.6 sind die Systemparameter  $a$  und  $Z_G^*$  der Oberflächenspannung und der maximalen Keimrate gegenübergestellt.

Partikel	$a / \text{nm}$	$Z_G^*$	$\gamma / \text{nJm}^{-2}$	$J_0 / \text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$
PS85	42,5	350	$26,51 \pm 1,11$	$(4,72 \pm 0,28) \cdot 10^{14}$
PS90	45	315	$169,99 \pm 5,00$	$(0,95 \pm 0,12) \cdot 10^{14}$
PS100/1	50	349	$110,28 \pm 5,79$	$(17,75 \pm 3,18) \cdot 10^{14}$
PS100/2	50	327	$69,34 \pm 2,29$	$(0,63 \pm 0,07) \cdot 10^{14}$
PS120-bcc	60	474	$9,16 \pm 0,19$	$(1,67 \pm 0,12) \cdot 10^{14}$
PS120-koex.	60	474	$55,44 \pm 1,25$	$(35,62 \pm 4,51) \cdot 10^{14}$
PS120-fcc	60	474	$141,33 \pm 8,19$	$(78,44 \pm 23,58) \cdot 10^{14}$
PS156	78	615	$3,74 \pm 0,07$	$(1,66 \pm 0,41) \cdot 10^{14}$
PTFE180	90	350	$97,18 \pm 7,77$	$(12,27 \pm 2,89) \cdot 10^{14}$

Tabelle 7.6: Maximale Keimraten und Oberflächenspannungen der untersuchten Systeme.

Grundlegende Größen, die ladungsstabilisierte kolloidale Systeme beschreiben, sind Partikelradius und die effektive Partikelladung. Diese Größen gehen direkt in die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung und die diffusiven Eigenschaften der Partikel ein. Dies sind physikalische Eigenschaften, die starken Einfluß auf den Nukleationsprozeß haben können. Um mögliche Korrelationen zu testen und somit eine Aussage über die Wirkungsmechanismen des Nukleationsprozesses treffen zu können, sind in den Abbildungen 7.24, 7.25 und 7.26, 7.27 die Oberflächenspannung bzw. die maximale Keimrate der verschiedenen Partikelsorten für den bcc-Bereich in Abhängigkeit von  $a$  und  $Z_G^*$  aufgetragen. Man findet eine Abhängigkeit zwischen der Oberflächenspannung des Nukleationskeims und  $Z_G^*$ . Bei Auftragung der maximalen Keimrate kann in allen Fällen im Rahmen der statistischen Fehler keine Korrelation festgestellt werden.

Hier muß bei der Diskussion der Daten auf systematische Fehler hingewiesen werden. Zur Bestimmung der Unterkühlung  $\Delta\mu$  nach Gleichung 7.11 ist eine genaue Kenntnis des Gefrierpunkts  $n_{p \text{ freeze}}$  nötig. Eine genaue Bestimmung des Gefrierpunkts ist jedoch experimentell nicht immer einfach und die Lage des Gefrierpunkts ist experimentell nicht exakt definiert. Weiter können Fehler bei der Bestimmung von  $n_{p \text{ freeze}}$  durch einen geringen Fremdionenuntergrund entstehen, dessen Auswirkungen nur schwer abgeschätzt werden können. Die Salz-

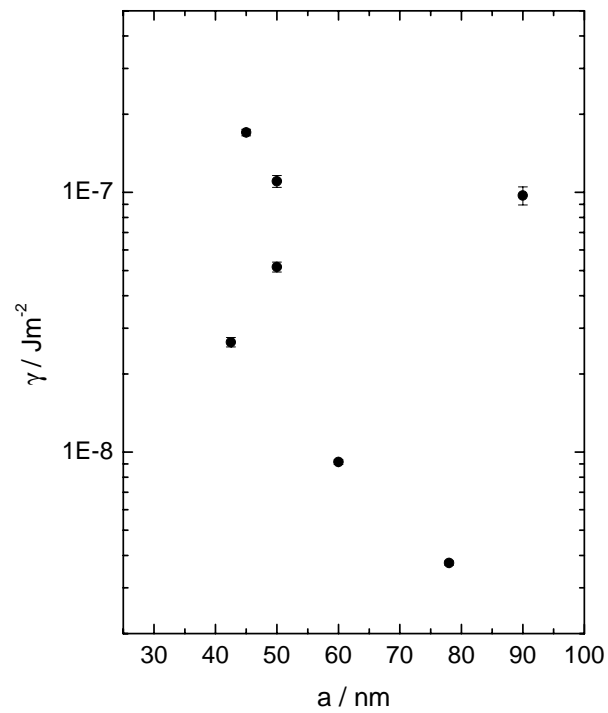


Abbildung 7.24: Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Partikelradius.

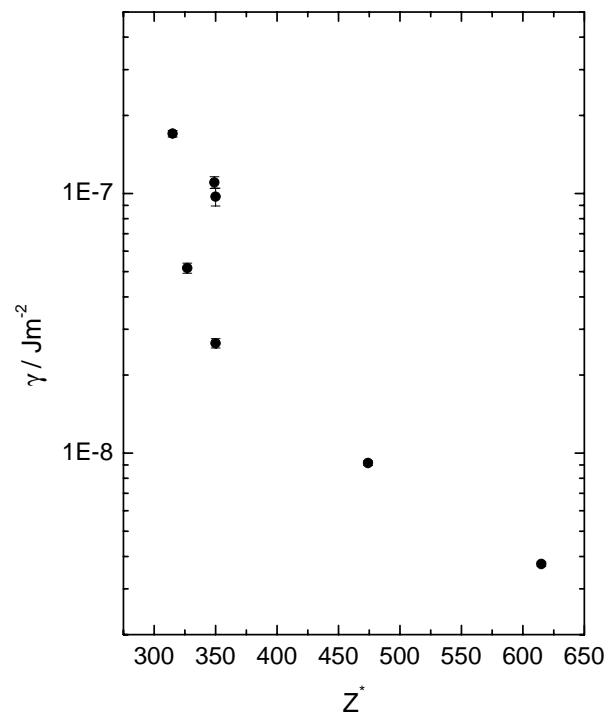


Abbildung 7.25: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der effektiven Partikelladung.

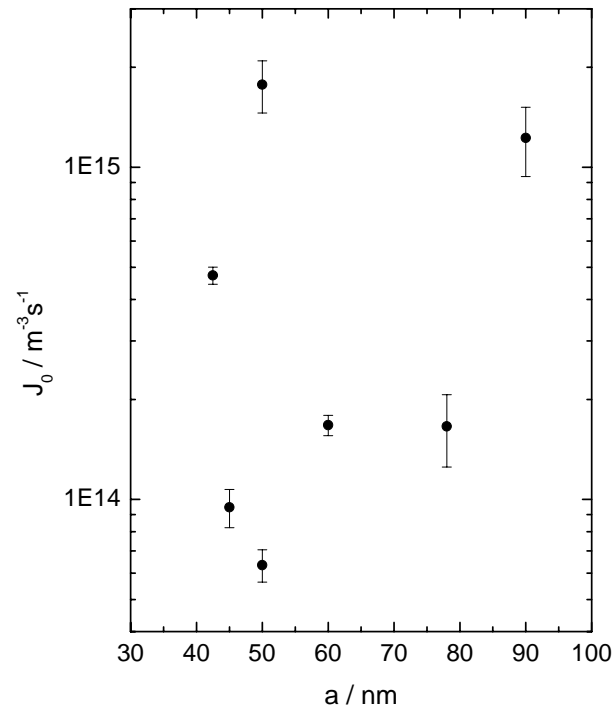


Abbildung 7.26: Maximale Keimrate in Abhängigkeit vom Partikelradius.

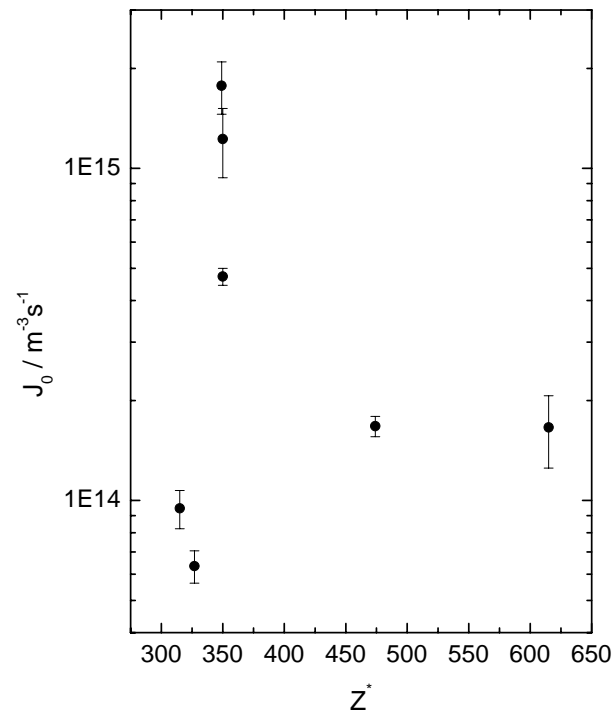


Abbildung 7.27: Maximale Keimrate in Abhängigkeit von der effektiven Partikelladung.

konzentration in der Probe muß sehr genau bekannt sein, da selbst ein geringer Fremdionenuntergrund von  $10^{-7}$  mol/l im maximal entionisierten Zustand einen Fehler bei der Berechnung der Unterkühlung über das Wechselwirkungspotential von bis zu 20 % beinhalten kann. Auch wurde die Konstante B bisher nur für drei verschiedene Systeme bestimmt. Es wurde hier zwar eine weitgehende Übereinstimmung gefunden, ob dieser Befund jedoch universell ist, bleibt in weiteren Messungen zu klären. Diese Fehlerquellen haben große Auswirkungen auf die Bestimmung der Absolutwerte der Oberflächenspannung des Kristallisationskeims  $\gamma$  und auf die maximale Keimrate  $J_0$ , jedoch nur geringen Einfluß auf den qualitativen Kurvenverlauf der Daten. Zur Bestimmung der Keimraten nach Gleichung 7.9 ist eine genaue Kenntnis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit erforderlich. In mikroskopischen Messungen wurden explizit für die PS120- und die PS156-Partikel die Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt. Für alle anderen Systeme wurde ein durchschnittlicher Wert aus bekannten Meßdaten ladungsstabiler Systeme angenommen. Aus diesem Vorgehen kann ein systematischer Fehler von bis zu mehreren 100 % in der Bestimmung der Keimrate und so in der Bestimmung der maximalen Keimrate  $J_0$  resultieren. Der qualitative Kurvenverlauf und die Steigung in halblogarithmischer Auftragung ändert sich dadurch nicht. Diese Tatsache stellt in der Auswertung der Daten die größte unbekannt Fehlerquelle dar. Die genauen Wachstumsgeschwindigkeiten der untersuchten Systeme werden derzeit im Rahmen einer Dissertation in unserer Arbeitsgruppe bestimmt [226], so daß in diesem Punkt Abhilfe geschaffen wird. Ein weiterer Diskussionspunkt ist der Effekt der Polydispersität der verwendeten Partikelarten auf die Nukleationsdaten. Polydisperse Systeme weisen sicherlich eine kleinere Keimrate auf als monodisperse. Eine Analyse der Daten unter Berücksichtigung der Polydispersität kann in naher Zukunft erfolgen. Arbeitsgebiet einer Dissertation in unserer Arbeitsgruppe ist die Bestimmung von Größen- und Ladungspolydispersität elektrostatisch stabiler Kolloide [227]. Weiter hat nach neuesten Untersuchungen die Vororientierung der Schmelze beispielsweise durch Scherung einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Kristallisationskinetik [226]. Auch die Abhängigkeit der Nukleation von diesem Parameter muß berücksichtigt werden. Bei der Präparation der PS-Partikel kann in dieser Arbeit in diesem Punkt von vergleichbaren Bedingungen ausgegangen werden, da bei der Präparation im Umpumpkreislauf die Bedingungen (Pumpgeschwindigkeit, Schlauchdurchmesser, Probengefäß etc.) weitgehend konstant gehalten wurden.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß das Nukleationsverhalten ladungsstabiler Kolloide gut durch die klassische Nukleationstheorie atomarer Systeme beschrieben werden kann. Aus den Nukleationsdaten können unter Berücksichtigung der statistischen und der systematischen Fehler Oberflächenspannungen, kritische Keimradien und maximale Nukleationsraten *abgeschätzt* werden. Eine Aussage über die grundlegenden Wirkungsmechanismen des Nukleationsprozesses können zum derzeitigen Zeitpunkt aufgrund großer systematischer Fehler nur bedingt gemacht werden. Man findet einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der effektiven Ladung  $Z_G^*$ . Aus einer Erhöhung der Wechselwirkung (Parameter  $Z^*$ ) resultiert ein geringerer Anstieg der Nukleationsrate (Parameter  $\gamma$ ). Eine Korrelation der effektiven Partikelladung mit dem Nukleationsprozeß ist naheliegend, daß aber aus einer Erhöhung von  $Z^*$  eine geringere Steigerung der Nukleationsrate bei Erhöhung der Partikelanzahldichte im klassischen Nukleationsmodell resultiert, ist überraschend. Um diesen Befund zu klären, sind jedoch noch weitere Messungen nötig, die eine erneute Auswertung der Daten ermöglichen (siehe Fehlerdiskussion) und Nukleationsdaten weiterer Partikelarten bereitstellen.

Wie gezeigt spiegeln die Daten die sehr große Kristallisationstendenz in ladungsstabilisierten Systemen wieder. Mit zunehmender Unterkühlung kann eine starke Zunahme der Keimrate gefunden werden. Bei sehr starker Unterkühlung liegt der kritische Keimradius bzw. die Dicke der Grenzschicht Keim-Fluid in der Größenordnung des Partikeldurchmessers. Dies bedeutet, daß jedes Partikel als Kristallisationskeim in Frage kommt. Beim PTFE180-System ist der

kritische Keimradius deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser. Es stellt sich in einem solchen Fall die Frage, ob ein solches System überhaupt noch in einer kristallinen Phase erstarren kann. Ein Erliegen der Kristallisation und das Entstehen eines glasartigen Zustands wären naheliegend. Im nächsten Abschnitt soll daher versucht werden die physikalischen Eigenschaften solcher Festkörper mit dynamischer Lichtstreuung genauer zu charakterisieren.

### 7.3 Glasübergang in geladenen Systemen

Gläser sind wichtige Materialien für technische und alltägliche Anwendungen. Amorphe Festkörper werden bei Erstarrung einer metastabilen Schmelze unter Verhinderung von Kristallisation gebildet. Dies kann man in der Regel durch geometrische Ungleichheit im System (Symmetriebrechung) oder durch sehr schnelles Abkühlen der Schmelze erreichen. Im ersten Fall kann das System auch im Gleichgewichtszustand nicht kristallisieren, Grund hierfür ist die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen im System bzw. die Größenunterschiede unter den Teilchen. Die entstehende amorphe Struktur ist dichter gepackt als eine vergleichbare kristalline. Im zweiten Fall kühlt man das System schneller ab, als es zu kristallisieren vermag. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist die Kristallisationsdynamik sehr langsam und kommt schließlich am Glaspunkt ganz zum Erliegen. Durch sehr schnelles Erreichen des Glaspunktes wird Kristallisation umgangen. In atomaren Systemen findet man auch Systeme mit sehr schneller Kristallisationskinetik, Metalle beispielsweise, in denen man keinen Glasübergang im ausgedehnten Festkörper findet. Ein sehr schnelles Abkühlen verlangsamt zwar die Kristallisationskinetik und verkürzt die Zeit für den Kristallisationsprozeß, rein amorphe Strukturen können jedoch nicht identifiziert werden [106, 55]. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben zeigen geladene kolloidale Systeme ähnlich wie Metalle eine schnelle Kristallisationskinetik und ausgeprägte Kristallisationstendenz. Es stellt sich nun die Frage nach der Existenz und der Art eines Glasübergangs in solchen Systemen, der im folgenden behandelt werden soll. Durch den Aufbau der Lichtstrekombinationsapparatur sind optimale experimentelle Voraussetzungen geschaffen, da die für die Identifizierung des Glaszustandes in geladenen kolloidalen Systemen notwendigen physikalischen Eigenschaften quasi simultan ermittelt werden können.

Auch für den Glasübergang haben sich kolloidale Suspensionen als geeignete Modellsysteme erwiesen. Über amorphe kolloidale Festkörper und den Glasübergang in kolloidalen Systemen gibt es umfangreiche theoretische und experimentelle Arbeiten. In Hartkugelsystemen und hartkugelähnlichen Systemen wie den Mikronetzwerkkolloiden können durch schnelle Unterkühlung der Schmelze Gläser präpariert werden [77, 78, 228]. Auch durch Verwendung von bidispersen Mischungen und polydispersen Systemen mit breiter Verteilung ist der Glaszustand erreichbar [229, 230, 231, 232]. In elektrostatisch stabilisierten Systemen findet man auch amorphe Festkörper für bidisperse Mischsysteme und für polydisperse Systeme aus Partikeln mit unterschiedlicher Größe oder Ladung [71, 161]. Über den Glasübergang in monodispersen geladenen Systemen gibt es bisher jedoch nur vereinzelte Berichte [42, 84, 83]. Grund hierfür ist sicherlich, daß für vollentsalzte hochgeladene Systeme die Kristallisationsenthalpie ähnlich wie in Metallen zu groß ist, als daß man Kristallisation durch schnelles Abkühlen umgehen kann.

Um den Sachverhalt zu untersuchen, ob ein stark wechselwirkendes, monodisperses kolloidales System aus geladenen Kugeln in einen amorphen Zustand überführt werden kann, wurden umfangreiche Messungen an den PTFE180-Partikeln durchgeführt. Dabei wurden die Proben sowohl mit Wasser als auch mit einem Wasser-Glyzerin-Gemisch als Dispersionsmittel in Standpräparation angesetzt. Durch den geringen Brechungsindexunterschied von PTFE zu Wasser können höhere Volumenbrüche mit Lichtstremethoden untersucht werden als mit vergleichba-



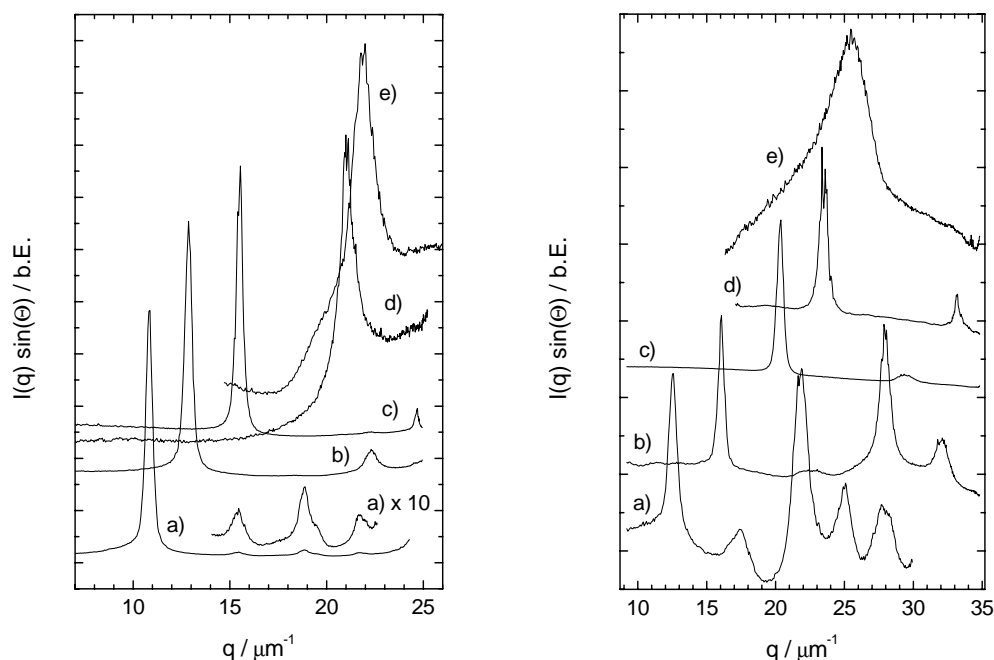


Abbildung 7.28: Partikelanzahldichteabhängige winkelkorrigierte Streuintensitäten für PTFE180-Systeme im vollentsalzten Zustand. In dieser und den folgenden Abbildungen sind links die PTFE-Kügelchen in Wasser (ab hier mit PTFE-H<sub>2</sub>O bezeichnet), rechts in einem Wasser-Glycerin Gemisch (ab hier mit PTFE-GLYZ bezeichnet) dispergiert. Durch den geringeren Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Dispersionsmittel im Wasser-Glycerin dispergierten System sind höhere Partikelanzahldichten zugänglich. Links sind Streuintensitäten bei  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$  für verschiedene Partikelanzahldichten a)  $n_p = 4,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , b)  $n_p = 6,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , c)  $n_p = 1,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , d)  $n_p = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , e)  $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , rechts bei  $\lambda = 488 \text{ nm}$  für a)  $n_p = 5,7 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , b)  $n_p = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , c)  $n_p = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , d)  $n_p = 3,7 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , e)  $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  gezeigt.

ren PS-Partikeln. Durch Verwenden eines Wasser-Glycerin-Gemischs kann der Brechungsindexunterschied weiter reduziert werden. Die Präparation in Standpräparation über einen solch weiten Partikelanzahldichtebereich in der festen Phase bringt einige Schwierigkeiten mit sich. Mit höherer Partikelkonzentration ändert sich die Dichte der Suspension, so daß der Mischbettionenaustauscher vom Boden her "aufschwimmt". Bei sehr hohen Partikelanzahldichten befindet sich dann fast der gesamte Ionenaustauscher im oberen Bereich der Meßzelle. Ist der Ionenaustauscher jedoch im mittleren Konzentrationsbereich über die gesamte Meßzelle verteilt, kann zwar durch leichtes Zentrifugieren ein ionenaustauscherfreier Meßbereich geschaffen werden, hierbei besteht jedoch die Gefahr, eine Vorzugsorientierung in der Probe zu induzieren, die durch optische Betrachtung der Morphologie der Probe identifiziert werden kann. Eine solche Probe ist für die Meßreihe nicht brauchbar, so daß nicht über den ganzen Partikelanzahldichtebereich alle angesetzten Proben ausgewertet werden können.

Die größere Viskosität des Wasser-Glycerin-Dispersionsmittels (Faktor 3,6), die niedrigere Dielektrizitätskonstante (ca. Faktor 1,4) und die höhere Dichte von 1,101 g/ml (0,997 g/ml für H<sub>2</sub>O) gegenüber Wasser haben Einfluß auf die Diffusionsprozesse, das Wechselwirkungspotential und das Sedimentationsverhalten im System. Daraus resultiert eine geringe Verschiebung des Phasenverhaltens zu höheren Partikelanzahldichten und eine Verlangsamung von Relaxationsprozessen. Aufgrund der Komplexität des Sachverhaltes kann im Rahmen dieser Arbeit

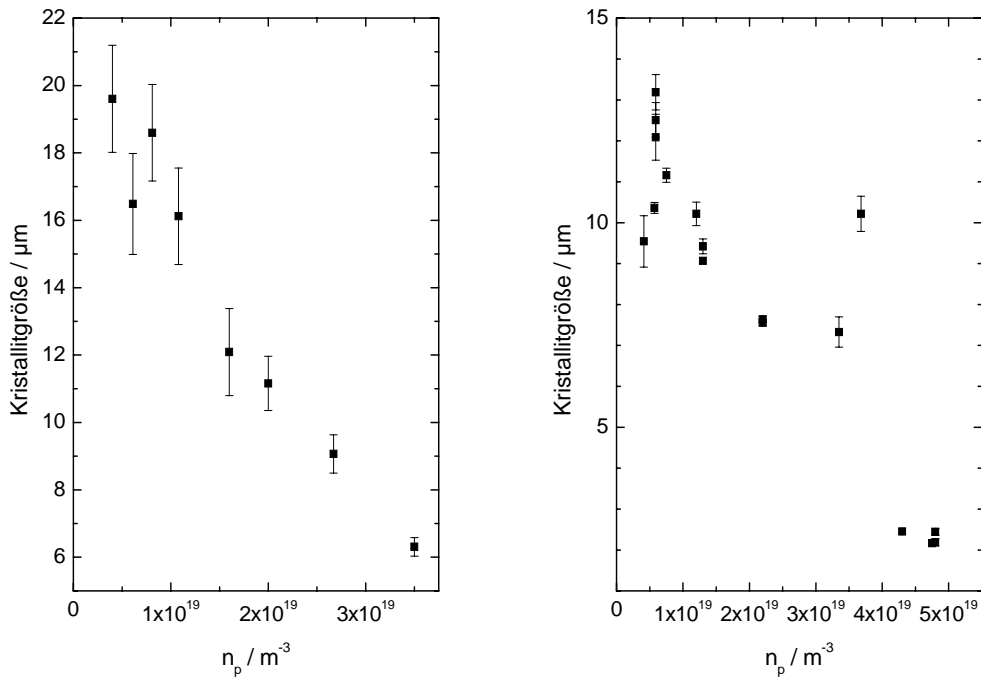


Abbildung 7.29: Kristallgröße in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte (links für das PTFE-H<sub>2</sub>O System, rechts für das PTFE-GLYZ System). Die Kristallitgröße wurde aus der vollen Halbwertsbreite des 110-Braggreflexes bestimmt.

keine genaue Analyse dieses Problems erfolgen. Man kann jedoch feststellen, daß die Unterschiede sehr gering sind, so daß im Folgenden das in Wasser dispergierte PTFE System und das in Wasser-Glyzerin dispergierte System zusammen diskutiert werden können.

Abbildung 7.28 zeigt partikelanzahldichteabhängige Strukturfaktormessungen für das PTFE180-System. Auf der linken Seite sind Daten für die in Wasser auf der rechten Seite für die in Wasser-Glyzerin dispergierten Partikel zu sehen. Im weiteren Verlauf soll das in Wasser dispergierte System mit PTFE-H<sub>2</sub>O und das in Wasser-Glyzerin dispergierte System mit PTFE-GLYZ bezeichnet werden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Daten auf die Höhe des ersten Maximums normiert und mit einem vertikalen Offset versehen. Bei niedrigen Partikelanzahldichten findet man in beiden Systemen eine eindeutige bcc-Struktur. Mit höher werdender Partikelanzahldichte kann aufgrund des beschränkten  $q$ -Bereichs ( $\lambda = 647.1 \text{ nm}$  für PTFE-H<sub>2</sub>O;  $\lambda = 488 \text{ nm}$  für PTFE-GLYZ) keine eindeutige Strukturanalyse mehr erfolgen. Bei hohen Partikelanzahldichten (Kurven d, e) links; e) rechts) können fluidähnliche Strukturfaktoren beobachtet werden. Der erste Peak verbreitert sich mit zunehmender Partikelanzahldichte stark. Das bedeutet, daß die Kristallit- bzw. die Domänengröße stark abnimmt. In Abbildung 7.29 ist eine entsprechende Auftragung links für PTFE-H<sub>2</sub>O und rechts für PTFE-GLYZ zu sehen. Die Domänengröße  $L_D$  ist ein Maß für die strukturell korrelierten Regionen in der Probe. Betrachtet man die Domänengrößen in beiden Systemen, so findet man eine Abnahme bis zu  $6,1 \mu\text{m}$  ( $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) bei PTFE-H<sub>2</sub>O und bis zu  $2,2 \mu\text{m}$  ( $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) bei PTFE-GLYZ. Dies entspricht einer einzelnen Domäne, die nur aus ca. 8000 bzw. 500 Partikeln gebildet wird (Annahme einer bcc-Nahordnung). Um die Reichweite der Korrelation unter den Partikeln in verschiedenen Systemen untereinander zu vergleichen, kann man den Ordnungsparameter  $q_{max}/\Delta q_{FWHM}$  verwenden, der in erster Näherung das Verhältnis des mittleren Teilchenabstands  $\bar{d}$  zur Domänengröße  $L_D$  angibt. In Tabelle 7.7 sind hierzu aus der

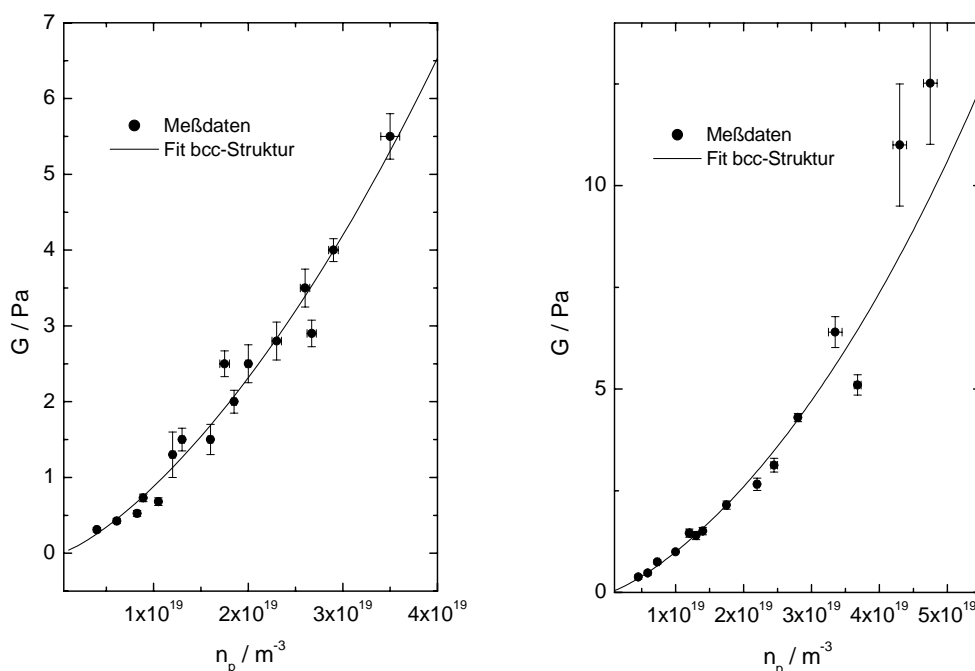


Abbildung 7.30: Schermoduldaten für PTFE180-Systeme im vollentsalzten Zustand in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Links ist das PTFE-H<sub>2</sub>O System dargestellt, die durchgezogene Linie stellt eine Kurvenanpassung für eine bcc-Struktur mit einer effektiven Ladung von  $Z_G^* = 350 \pm 20$  dar. Rechts sind die Daten für das PTFE-GLYZ System dargestellt. Aus der Fitkurve resultiert hier eine effektive Ladung von  $Z_G^* = 341 \pm 30$ .

Literatur bestimmte Werte für HK-Systeme (HK), elektrostatisch stabilisierte Systeme (YK) und Metallen (M) im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten dargestellt. Die Werte für fluide Strukturen sind immer an Systemen nahe der Phasengrenze fluid-kristallin gemessen. Für kurzreichweitige Ordnungen findet man in fluiden Strukturen Werte um 5, in amorphen Strukturen um 10. Für kristalline Ordnungen in nanokristallinen Metallen findet man Werte größer 100. Die tabellierten Daten sind mit einem Fehler von 5 bis 10 % behaftet. Der Vergleich mit den PTFE-H<sub>2</sub>O und PTFE-GLYZ Systemen legt den Verlußt einer langreichweitigen Ordnung in diesen Systemen bei hohen Partikelanzahldichten nahe.

$q_{max}/\Delta q_{FWHM}$						
HK-fluid	HK-amorph	YK-fluid	YK-amorph	M-fluid	M-nanokr.	PTFE
5,5-6 [88]	8,8 [233]	6,1 [234]	12,1-13,3 [83]	4,9 (Rb) [234]	&100 (Al) [134]	16,8 (H <sub>2</sub> O)
6,0 [233]	7,9 [83]	5-6,6 [1]	6,5 [84]	6,1 (K) [234]	&300 (Fe) [135]	7,7 (GLYZ)
	8,3 [72]	5,4-6 [235]	9 [42]	4,4 (Cs) [234]		

Tabelle 7.7: Vergleich des Ordnungsparameters  $q_{max}/\Delta q_{FWHM}$  für verschiedene Systeme. HK: Hartkugelsysteme, YK: geladene Systeme, M: Metalle.

Betrachtet man die Schermoduldaten für beide Systemen (Abbildung 7.30) fällt im Vergleich mit den früher gezeigten Daten als erstes eine größere Streuung der Datenpunkte auf. Dies liegt an der verwendeten Standpräparationsmethode. Der Ionenaustauscher in der Zelle verändert zum einen die Resonatorbedingung in der Zelle am Boden oder an der freien Oberfläche der Suspension, zum anderen liegt ein sehr niedriger, aber nicht kontrollierbarer Fremdionengehalt

vor. Die Meßdaten können in beiden Fällen gut durch eine Kurvenanpassung für eine bcc-Struktur beschrieben werden. Ein Übergang zu einer fcc-Struktur kann nicht gefunden werden. Da der Schermodul in erster Näherung nur durch die Wechselwirkung der nächsten Nachbarn untereinander bestimmt wird, spiegelt eine Strukturidentifikation über Schermodulmessung nur die lokale Nahordnung des Systems wieder. Bei hohen Partikelanzahldichten findet man somit in beiden Systemen kolloidale Festkörper, deren elastische Eigenschaften mit denen eines Festkörpers mit einer bcc-Nahstruktur beschrieben werden können.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß bei den höchsten untersuchten Partikelanzahldichten ( $n_p^{PTFE-H_2O} = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ;  $n_p^{PTFE-GLYZ} = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) amorphe kolloidale Festkörper gefunden werden, die über eine bcc-Nahordnung verfügen. Um den Glasübergang zu charakterisieren, ist eine Kenntnis der dynamischen Eigenschaften des Systems bei diesem Phasenübergang nötig. Da in ladungsstabilisierten Systemen bei sehr niedrigem Fremdionengehalt die metastabile Schmelze nicht hinreichend lange stabil und somit meßtechnisch nicht zugänglich ist, kann keine Aussage über die dynamische Signatur des Glasüberganges mit dem dynamischen Verhalten der sich verfestigenden Schmelze, sondern nur über das Verhalten der verfestigten Schmelze erfolgen. Dies stellt einen grundlegend anderen Sachverhalt als in HK-Systemen dar, in denen der Glasübergang mit Hilfe einer Modenkopplungstheorie (MKT) beschrieben werden kann. Bevor nun die eigentlichen dynamischen Messungen vorgestellt werden, soll zunächst an Hand von drei beispielhaften Meßkurven die Natur der ermittelten Autokorrelationsfunktionen diskutiert werden.

In Abbildung 7.31 sind rechts drei beispielhafte Feldautokorrelationsfunktionen für verschiedene Probenmorphologien zu sehen, die mit der nichtergodischen Mittelungsmethode nach Pusey und van Meegen aus den gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen (links) erhalten werden konnten. Es sind Autokorrelationsfunktionen für eine Probe im Koexistenzbereich fluidkristallin direkt unterhalb der Schmelzkante, für eine polykristalline Probe und für eine Probe im Glaszustand dargestellt. Betrachtet man die Probe im Koexistenzbereich, findet man einen mehrstufigen Zerfall der AKF auf einen niedrigen Plateauwert bei kurzen Zeiten. Das Meßsignal resultiert hier aus dem diffusiven Verhalten der Kolloidpartikel im kristallinen Material, in der die Kristallite umgebenden Schmelze und der Grenzschicht kristall-fluid. Es liegt ein auf das Meßvolumen betrachtet sehr inhomogenes Material vor. Je nach Orientierung der Probe kann die AKF mal mehr durch den einen oder anderen Diffusionsprozeß dominiert werden. Um in einem solchen System eine korrekte nichtergodische Mittelung zu erhalten, müsste eine Brute Force Mittelung durchgeführt werden. Auf Grund des hohen Zeitaufwandes von ca. 150 Stunden reiner Meßzeit ist dieses Verfahren jedoch nicht durchführbar, da sich die Eigenschaften der Probe innerhalb dieses Zeitraumes sehr stark verändern. Betrachtet man die polykristalline Probe, findet man einen Abfall bei kurzen Zeiten auf einen hohen Plateauwert. Der Abfall der AKF bei kurzen Zeiten wird hier durch die Diffusion der Partikel in den Kristalliten und in den Korngrenzen verursacht. In Reifungsprozessen könnte beispielsweise der Abfall bei langen Zeiten begründet sein. Auch hier ist das Material auf der Längenskala des Probenvolumens als inhomogen zu betrachten. In der glasartigen Probe dagegen findet man im Gegensatz dazu nur einen sehr geringen Abfall der AKF bei kurzen Zeiten auf einen sehr hohen Plateauwert. Dieser Abfall wird durch die Bewegung der Partikel um ihre Ruhelage verursacht. Eine Langzeitrelaxation wird nicht beobachtet. Wie aus den SLS-Daten hervorgeht, weist ein solches Material keine räumlichen Inhomogenitäten bzw. Vorzugsrichtungen im Sinne eines (poly)kristallinen Materials auf. Das Pusey-van Meegen Mittelungsverfahren für nichtergodische Proben kann hier angewendet werden und liefert korrekte Ergebnisse. Aus den gezeigten Daten wird deutlich, daß das dynamische Verhalten des Glasübergangs in stark wechselwirkenden ladungsstabilisierten Systemen nicht als Funktion der Unterkühlung der übersättigten Schmelze, sondern als Funktion der Packungsdichte und der Morphologie des kolloidalen Festkörpers

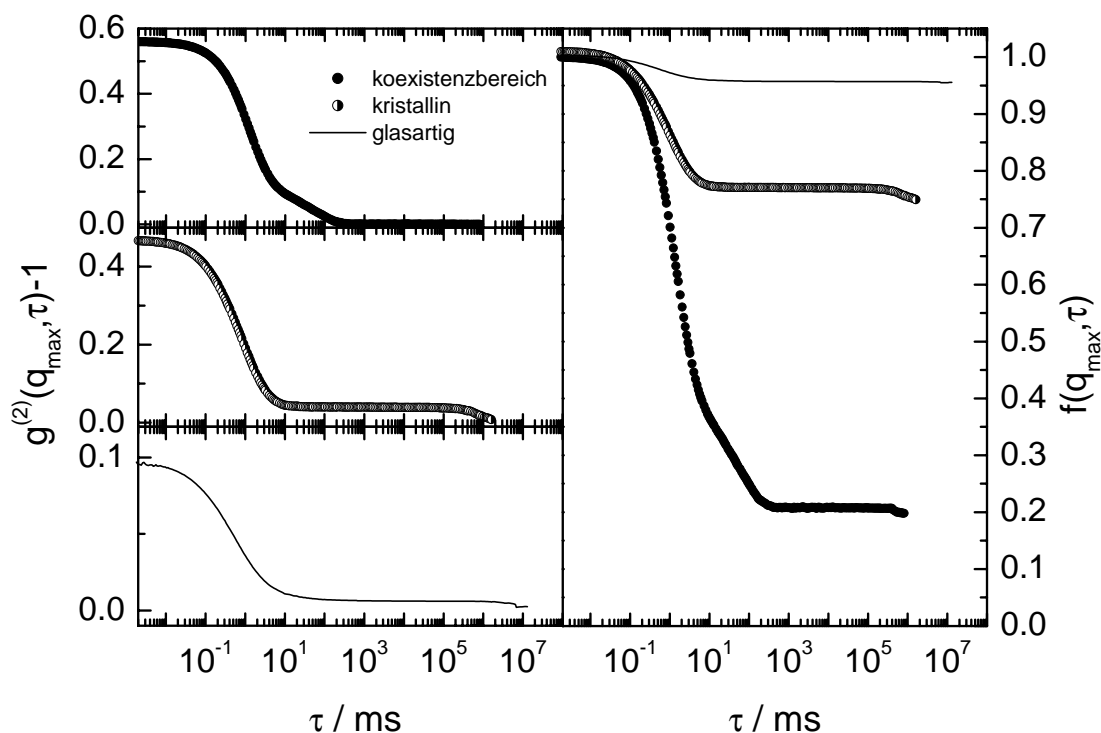


Abbildung 7.31: Beispielhafte Autokorrelationsfunktionen in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte für verschiedene Probenmorphologien in einem ladungsstabilisierten kolloidalen System (PTFE-GLYZ). Links sind die gemessenen IAKFen am Strukturfaktormaximum, rechts die daraus resultierenden dynamischen Struktur Faktoren gezeigt. In der niedrigstkonzentrierten Probe ( $n_p = 2,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) liegen Kristallite in einem Fluid vor. Bei Erhöhung der Partikelanzahldichte bildet sich ein polykristallines Material. Die dritte Kurve zeigt die AKF für den Glaszustand ( $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ).

(grobkristallin, polykristallin, nanokristallin, glasartig) untersucht werden muß. Eine Meßtheorie und eine physikalische, theoretische Beschreibung dieses Sachverhaltes liegt derzeit nicht vor, so daß im Folgenden die Meßdaten vorgestellt und diskutiert werden, um anschließend ein qualitatives Bild zum Verständnis des Glasübergangs zu entwickeln.

Eine wichtige Eigenschaft von Gläsern ist ihre Nichtergodizität. Wie in Kapitel 4 beschrieben zeigt sich nichtergodisches Verhalten in der DLS unter anderem durch einen variablen Kohärenzfaktor in verschiedenen Einzelmessungen. Um dies zu überprüfen, wurden an der Probe mit  $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  im PTFE-H<sub>2</sub>O System (7.32 links) und an der Probe mit  $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  im PTFE-GLYZ System (7.32 rechts) Messungen am Strukturfaktormaximum durchgeführt. Die Abbildungen zeigen jeweils 10 aufeinanderfolgende Messungen mit je 2 Stunden Meßdauer. Man erkennt eindeutig einen über die Meßzeit von 20 Stunden variablen Kohärenzfaktor. Die Relaxationszeiten für die erste Relaxation bleiben hingegen in erster Näherung konstant. Für PTFE-H<sub>2</sub>O findet man einen Abfall der IAKF in einem Zeitbereich von ca.  $10^{-3} - 5$  ms, für PTFE-GLYZ von ca.  $2 \cdot 10^{-3} - 10^2$  ms.

In Abbildung 7.33 ist die Änderung des dynamischen Verhaltens für das PTFE-H<sub>2</sub>O System in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte dargestellt. Im linken Graphen sind repräsentative Einzelmessungen der IAKF am Strukturfaktormaximum zu sehen, im rechten Graphen sind

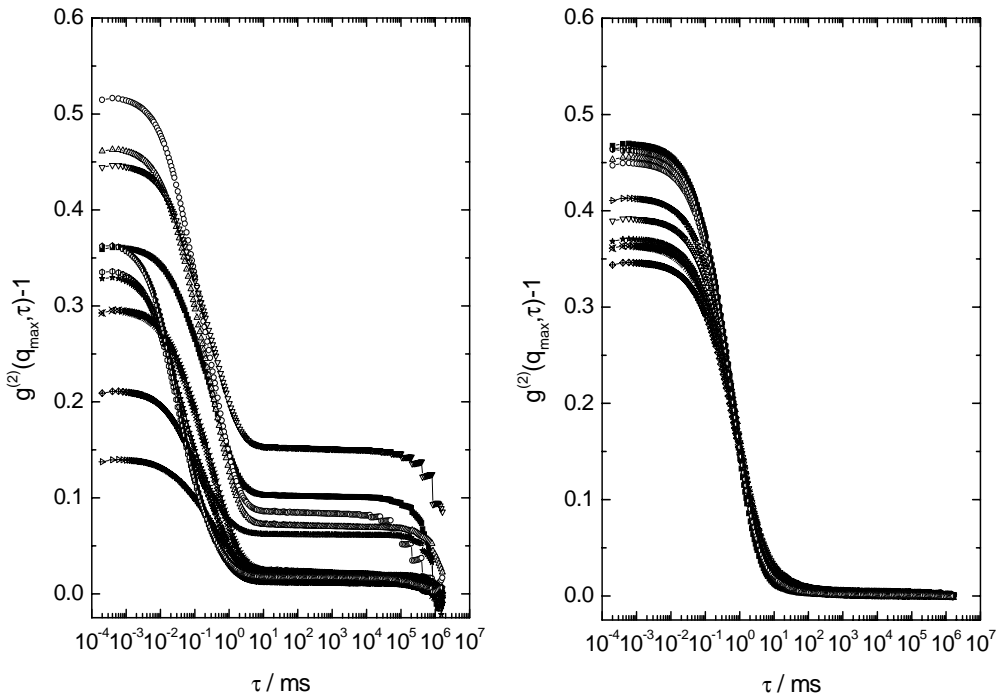


Abbildung 7.32: Intensitätsautokorrelationsfunktionen für PTFE180-Proben mit hoher Packungsdichte im vollentsalzten Zustand. Links sind die Daten für eine PTFE-H<sub>2</sub>O Probe ( $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ,  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$ ), rechts für eine PTFE-GLYZ Probe ( $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ,  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) zu sehen. Die Graphen zeigen jeweils zehn direkt aufeinander folgende Messungen mit je zwei Stunden Meßzeit. An Hand des variierenden Kohärenzfaktors kann nichtergodisches Verhalten identifiziert werden.

die dazugehörigen mit dem nichtergodischen Mittelungsverfahren nach Pusey und van Meegen erhaltenen dynamischen Struktur Faktoren aufgetragen. Die fluide Probe wurde mit der Siegert Relation in den dynamischen Strukturfaktor überführt. Die Messungen wurden kurz nach der Verfestigung der Proben durchgeführt, mit Ausnahme der glasartigen Probe mit  $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  die sich nicht mehr durch Schütteln aufschmelzen läßt. Die fluide Probe ( $n_p = 5 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) zeigt einen exponentiellen Zerfall der AKF auf Null in einem Zeitbereich von ca. 10 ms und einen hohen Kohärenzfaktor von 95%. Die grobkristalline Probe nahe der Phasengrenze ( $n_p = 4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) weist hingegen einen Abfall der AKF auf einen Plateauwert ( $1 \cdot 10^{-2}$  ms  $\cdot$   $\tau$   $\cdot$  30 ms) und einen zweiten Zerfall für  $\tau$  &  $2 \cdot 10^4$  ms auf. Weiter findet man einen leicht reduzierten Kohärenzfaktor bedingt durch beginnende Mehrfachstreuung. Die nächst höher konzentrierte, grobkristalline Probe ( $n_p = 6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) zeigt einen nochmals reduzierten Kohärenzfaktor. Das Kurzzeitverhalten ist auch hier durch einen Abfall auf ein Plateau in einem Zeitbereich  $3 \cdot 10^{-2} \text{ ms} \cdot \tau \cdot 5 \text{ ms}$  und das Langzeitverhalten durch einen Abfall für  $\tau$  &  $2,5 \cdot 10^4$  ms gekennzeichnet. Die Plateauhöhe im dynamischen Strukturfaktor ist jedoch deutlich höher als bei der niederkonzentrierten Probe. Eine mögliche Erklärung hierfür ist sicherlich, daß die Partikel in den Korngrenzen nahe der Phasengrenze einen großen Diffusionskoeffizienten aufweisen und so die AKF auf einen tieferen Wert zerfällt. Die IAKF einer feinkristallinen Probe ( $n_p = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) weist einen nochmals durch Mehrfachstreuung reduzierten Kohärenzfaktor auf. Der dynamische Strukturfaktor zeigt ein dem der höherkonzentrierten, grobkristallinen Probe fast identisches Verhalten. Die zweite Relaxation ist etwas zu langen Zeiten hin verschoben ( $\tau$  &  $6 \cdot 10^4$  ms). Die nanokristalline Probe ( $n_p = 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ )

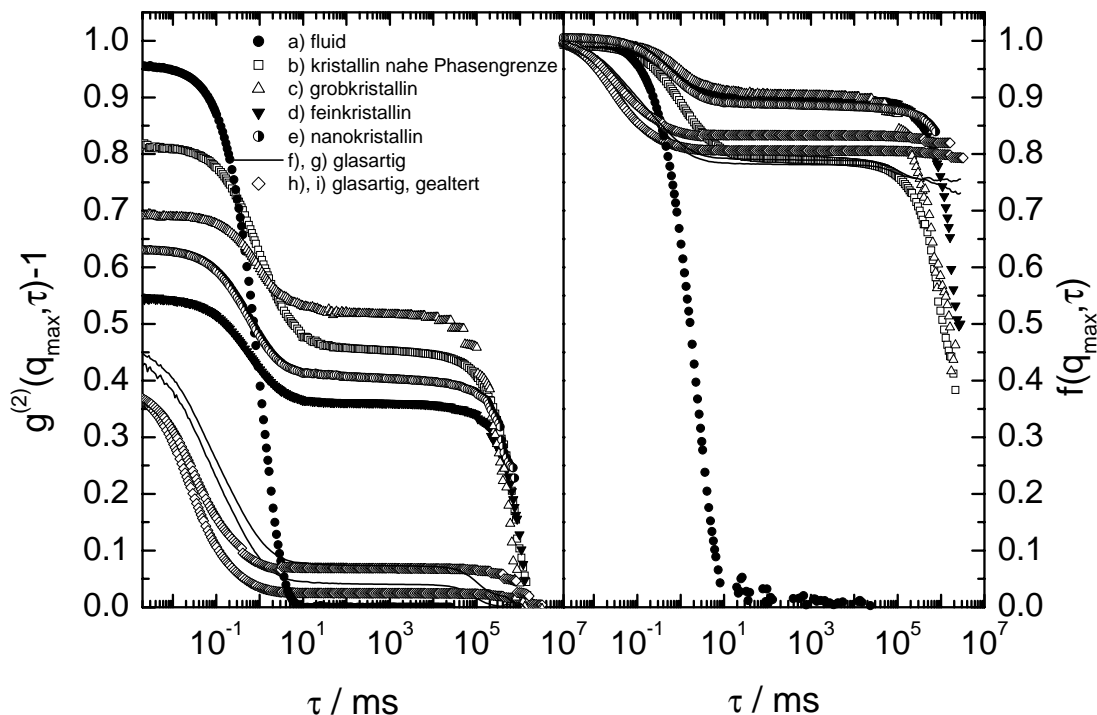


Abbildung 7.33: Partikelanzahldichteabhängige Autokorrelationsfunktionen für das in Wasser dispergierte PTFE180-System. Links sind die Intensitätsautokorrelationsfunktionen, rechts die dazugehörigen dynamischen Strukturformfaktoren dargestellt. Die Messungen wurden am Strukturformfaktormaximum bei  $\lambda = 647,1 \text{ nm}$  durchgeführt. Es sind Daten für folgende Partikelanzahldichten gezeigt: a)  $n_p = 5,0 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ , b)  $n_p = 4,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , c)  $n_p = 6,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , d)  $n_p = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , e)  $n_p = 2,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , f)-i)  $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

weist eine Kurzzeitrelaxation für  $1 \cdot 10^{-2} \text{ ms} < \tau < 10 \text{ ms}$  und einen Langzeitabfall für  $\tau > 3 \cdot 10^4 \text{ ms}$  auf.

Die höchstkonzentrierte Probe ( $n_p = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) ist hier mehrmals dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen zwei Messungen ca. 4 Wochen nach der Probenpräparation dar, die offenen Rauten symbolisieren die um ca. ein Jahr gealterte Probe. Der Kohärenzfaktor ist wegen ausgeprägter Mehrfachstreuung nochmals reduziert. Die glasartige Probe zeigt im Vergleich zu den kristallinen Proben ein eindeutig differentes Kurz- und Langzeitverhalten. Der Zerfall der AKF für kurze Zeiten kann bei der jungen Probe in einem Zeitintervall von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ ms} < \tau < 5 \text{ ms}$  und bei der gealterten Probe von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ ms} < \tau < 2 \text{ ms}$  gefunden werden. Bei langen Zeiten kann bei der jungen Probe eine weitere Relaxation auf einen Plateauwert gefunden werden ( $2 \cdot 10^4 \text{ ms} < \tau < 3 \cdot 10^5 \text{ ms}$ ), die gealterte Probe zeigt keinen Zerfall der AKF auf langen Zeiten.

Abbildung 7.34 zeigt analog zu Abbildung 7.33 die Änderung des dynamischen Verhaltens für das PTFE-GLYZ System in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Links sind repräsentative Einzelmessungen der IAKF am Strukturformfaktormaximum zu sehen, rechts sind die dazugehörigen nichtergodisch gemittelten dynamischen Strukturformfaktoren gezeigt. Die Probe im Koexistenzbereich wurde auch mit Hilfe des Mittelungsverfahrens von Pusey und van Megen in den dynamischen Strukturformfaktor überführt. Dies ist hier sicherlich genau so wenig korrekt

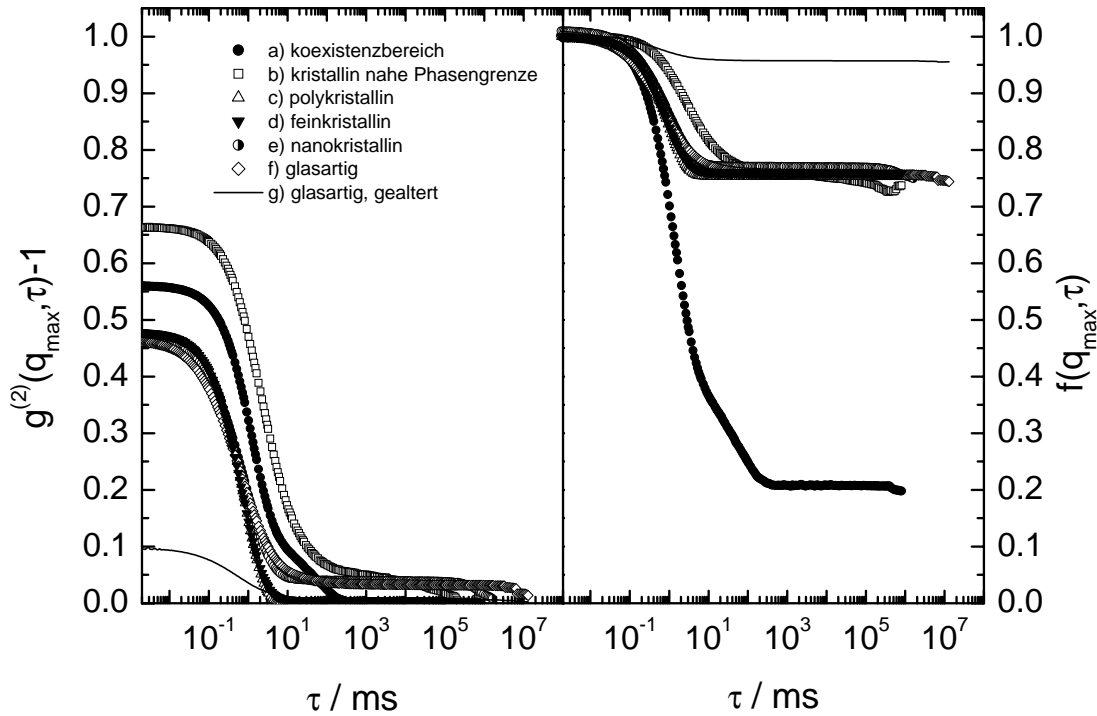


Abbildung 7.34: Partikelanzahldichteabhängige Autokorrelationsfunktionen für das in Wasser-Glyzerin dispergierte PTFE180-System. Links sind die Intensitätsautokorrelationsfunktionen, rechts die dazugehörigen dynamischen Strukturfaktoren dargestellt. Die Messungen wurden am Strukturformmaximum bei  $\lambda = 488$  nm durchgeführt. Es sind Daten für folgende Partikelanzahldichten gezeigt: a)  $n_p = 2,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , b)  $n_p = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , c)  $n_p = 5,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , d)  $n_p = 1,75 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , e)  $n_p = 3,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , f)-g)  $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ .

wie die Verwendung der Siegert Relation, da hier eine Mischung eines ergodischen mit einem nichtergodischen Systems vorliegt, ändert die folgenden Aussagen aber nicht. Gegenüber den Messungen an dem in Wasser dispergierten PTFE-Partikeln fällt zunächst ein reduzierter Kohärenzfaktor auf. Dies ist auf die Verschiebung des Fokus des Beleuchtungsstrahls aus seiner idealen Position aufgrund des geänderten Brechungsindex der PTFE-GLYZ Suspension zurückzuführen. Betrachtete man die Probe mit der niedrigsten Partikelanzahldichte ( $n_p = 2,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ), kann man eindeutig einen mehrstufigen Zerfall der AKF auf kurzen Zeiten identifizieren. Der erste Zerfall findet auf einem Zeitintervall von  $2 \cdot 10^{-2} \text{ ms} \leq \tau \leq 5 \text{ ms}$  und der zweite in einem Zeitintervall von  $2 \text{ ms} \leq \tau \leq 3 \cdot 10^2 \text{ ms}$  statt. Ursache für diesen Befund ist, daß das diffusive Verhalten in der kristallinen Phase, in der fluiden Phase, die die Kristallite umgibt und in der Grenzschicht Kristall-Fluid zum Meßsignal beiträgt. Die grobkristalline Probe nahe der Phasengrenze ( $n_p = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) zeigt einen Abfall auf ein Plateau in einem Zeitbereich  $2 \cdot 10^{-2} \text{ ms} \leq \tau \leq 1 \cdot 10^2 \text{ ms}$  und bei  $\tau \approx 5 \cdot 10^5 \text{ ms}$  eine weitere Relaxation. Die beiden nächsthöherkonzentrierten Proben ( $n_p = 5,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ,  $n_p = 1,75 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) zeigen einander sehr ähnliches Verhalten. Man findet einen Zerfall der AKF bei kurzen Zeiten im Bereich  $5 \cdot 10^{-2} \text{ ms} \leq \tau \leq 5 \text{ ms}$  und eine Langzeitrelaxation für  $\tau \approx 4 \cdot 10^5 \text{ ms}$ . Der Kurzzeitabfall der nanokristallinen Probe mit  $n_p = 3,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  ist im Vergleich dazu zu längeren Zeiten hin ausgedehnt ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ ms} \leq \tau \leq 20 \text{ ms}$ ), die Langzeitdynamik zu etwas kürzeren Zeiten hin verschoben ( $\tau \approx 2 \cdot 10^5 \text{ ms}$ ).



Die höchstkonzentrierte Probe ( $n_p = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) ist hier einmal kurz nach der Probenpräparation und einmal nach ca. einem halben Jahr Standzeit dargestellt. Gegenüber den kristallinen Proben ist die Kurzzeitrelaxation gestreckt ( $3 \cdot 10^{-2} \text{ ms} \cdot \tau \cdot 50 \text{ ms}$ ) die Langzeitrelaxation bei der jungen Probe zu langen Zeiten hin verschoben, die gealterte Probe weist keine Langzeitrelaxation auf.

Die dargestellten Autokorrelationsfunktionen spiegeln das dynamische Verhalten der untersuchten Proben auf der Längenskala der nächsten Nachbarabstände wieder und kann wie folgt qualitativ interpretiert werden. Die Relaxation bei kurzen Zeiten wird in erster Linie durch die diffusive Bewegung der Teilchen um ihre Ruhelage im Festkörper (Käfigeffekt) [86] und durch Diffusionsprozesse in den Korngrenzen [85, 107] verursacht. Der Langzeitrelaxation können verschiedene Mechanismen wie beispielsweise Reifungsprozesse, Translationsbewegung der Kristallite, Spannungsabbau im Material, Austauschprozesse zwischen Kristalliten und Korngrenzen zugrunde liegen. Bei niedrigen Partikelanzahldichten nahe der Phasengrenze ist der Anteil der Korngrenzen am Festkörper zwar sehr gering, die Partikel in der Korngrenze besitzen jedoch aufgrund der geringen Partikelanzahldichte in Kombination mit der höheren Polydispersität im Vergleich zur restlichen Probe einen wesentlich größeren Diffusionskoeffizienten als die Partikel im kristallinen Material. Desweiteren ist das mittlere Verschiebungsquadrat der Partikel im Käfig der nächsten Nachbarn aufgrund der großen Gitterkonstanten sehr groß [86]. Es resultiert dadurch in der AKF ein niedrigerer Plateauwert und eine zu längeren Zeiten ausgedehnte Kurzzeitrelaxation als im polykristallinen Material höherer Partikelanzahldichte. Die Langzeitrelaxation wird hier wahrscheinlich in erster Linie durch Reifungsprozesse und Relaxieren von Verspannungen unter den Kristalliten bestimmt. Im polykristallinen Material wird die Kurzzeitrelaxation schärfer. Ursache hierfür ist zum einen die geringere Diffusivität in den Korngrenzen, zum anderen das durch die Reduzierung der Gitterkonstante kleiner werdende mittlere Verschiebungsquadrat beim Käfigeffekt. Das Verhältnis der im Kristallvolumen befindlichen Partikelanzahl (Volumenpartikelanzahl  $N_V$ ) zu der an der Kristallitoberfläche befindlichen Partikeln (Oberflächenpartikelanzahl  $N_O$ ) ändert sich hier im Vergleich zum kristallinen Material an der Phasengrenze noch gering. In den gezeigten Autokorrelationsfunktionen ändert sich das Verhältnis von  $N_V : N_O = 4,2 : 1$  ( $n_p^{PTFE-H_2O} = 4,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) bzw.  $3,0 : 1$  ( $n_p^{PTFE-GLYZ} = 4,3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ) zu  $4,1 : 1$  ( $n_p^{PTFE-H_2O} = 1,2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) bzw.  $2,7 : 1$  ( $n_p^{PTFE-GLYZ} = 1,75 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ). Mit weiter steigender Partikelanzahldichte reduziert sich die Kristallitgröße weiter und es bildet sich ein nanokristallines Material aus. Die einzelnen Kristallite werden hier nur von wenigen tausend Partikeln gebildet und der Korngrenzenanteil im Festkörper steigt stark an. Das Verhältnis der Volumenpartikelanzahl zur Oberflächenpartikelanzahl beträgt in den gezeigten Beispielen  $3,5 : 1$  bzw.  $2,9 : 1$  ( $n_p^{PTFE-H_2O} = 2,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ;  $n_p^{PTFE-GLYZ} = 3,4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ). Den diffusiven Austauschprozessen zwischen Kristallit und Korngrenze kommt hier eine wichtige Bedeutung zu, sie sind eine mögliche Ursache für die Langzeitrelaxation. In den glasartigen Proben ( $n_p^{PTFE-H_2O} = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ;  $n_p^{PTFE-GLYZ} = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) findet man Domänen Größen von ca. 8000 bzw. 500 Partikeln, was einem Volumenpartikelanzahl-Oberflächenpartikelanzahl-Verhältnis von  $2,3 : 1$  zu  $0,3 : 1$  entspricht. Eine Struktur aus kristallähnlichen Klustern in einer amorphen Korngrenzenmatrix ist hier naheliegend. Bei den untersuchten PTFE-Systemen kann eine Langzeitdynamik im Rahmen des zugänglichen Zeitbereiches nicht gefunden werden, die Kurzzeitdynamik kann mit dem Käfigeffekt im amorphen Festkörper erklärt werden.

Das beobachtete strukturelle, elastische und dynamische Verhalten der untersuchten kolloidalen Festkörper bei steigender Partikelanzahldichte zeigt bei hohen Partikelanzahldichten einen Übergang von einer nanokristallinen Phase in einen amorphen Zustand. Dieser weist eine sehr kurzreichweitige Ordnung vergleichbar mit Fluiden und Gläsern anderer Systeme auf. Die amorphen Festkörper besitzen einen makroskopischen Schermodul, dessen Eigenschaften mit

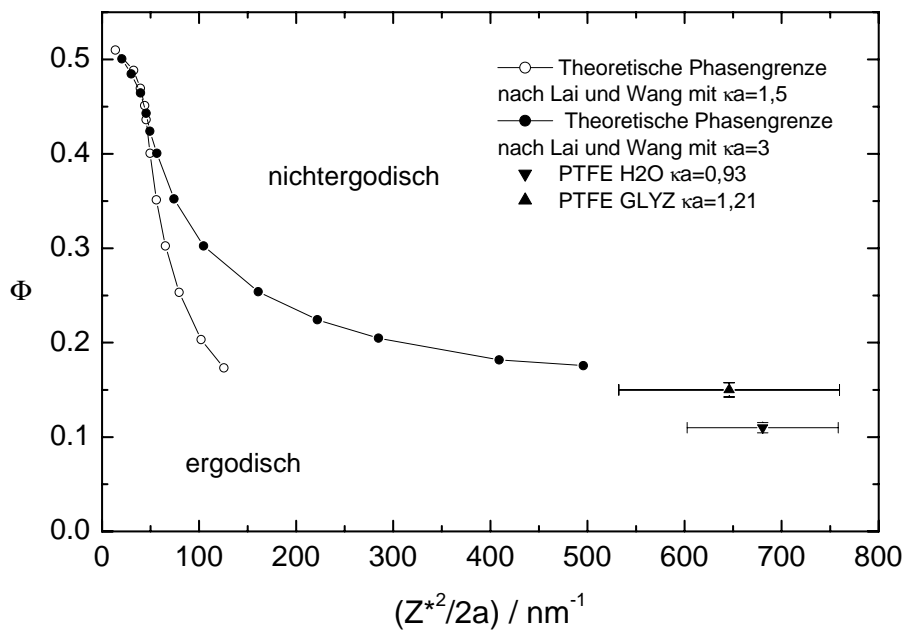


Abbildung 7.35: Universelles Phasendiagramm für den Glasübergang in ladungsstabilisierten Systemen. Es sind zwei theoretische Phasengrenzen für unterschiedliche Abschirmweiten gezeigt [236]. Zum Vergleich sind die in dieser Arbeit ermittelten Phasengrenzen eingetragen.

denen von Festkörpern mit einer bcc-Nahstruktur beschrieben werden können. In dynamischen Messungen kann ein nichtergodisches Verhalten nachgewiesen werden. Im dynamischen Strukturfaktor findet man kurz nach der Präparation einen zweistufigen Zerfall auf ein Plateau. Bei Alterung der Probe verschwindet der zweite Abfall, so daß keine Langzeitdynamik mehr gefunden werden kann.

Lai und Wang erarbeiteten ein theoretisches Phasendiagramm für die ergodisch-nichtergodische Phasengrenze in konzentrierten Suspensionen ladungsstabilisierter monodisperser Kolloide [237, 236]. Sie untersuchten den ergodisch-nichtergodischen Phasenübergang unter Verwendung der mean spherical approximation (MSA), der rescaled mean spherical approximation (RMSA) und der idealisierten Modenkopplungstheorie. Als Wechselwirkungspotential verwenden sie ein Debye-Hückel-Potential mit renormalisierter Ladung. Aus ihren Überlegungen resultiert ein universelles Phasendiagramm für den dynamischen Glasübergang im Sinne der MKT für ladungsstabilisierte Systeme, welches in Abbildung 7.35 zu sehen ist. Hier ist der Volumenbruch der Suspension gegenüber  $Z^{*2}/2a$  aufgetragen. Es sind zwei theoretische Phasengrenzen für unterschiedliche inverse Abschirmweiten ( $\kappa a = 1,5$  und  $\kappa a = 3$ ) dargestellt. Im Phasendiagramm sind die in dieser Arbeit ermittelten Werte eingetragen, um diese mit dem theoretischen Modell zu vergleichen.

Betrachtet man zunächst die theoretischen Phasengrenzen, erkennt man, daß bei geringerer inverser Abschirmweite bei gleichbleibender Partikelladungsdichte ( $Z^{*2}/2a$ ) der Glasübergang früher erreicht wird. Nimmt man beispielsweise für  $Z^{*2}/2a = 125 \text{ nm}^{-1}$  einen Partikelradius  $a$  von 100 nm bzw. von 1000 nm an, resultiert eine effektive Partikelladung  $Z^*$  von 158 e bzw. 500 e. Bei diesen Parametern erreicht man den Glaszustand für  $\kappa a = 1,5$  ( $c_s = 16 \mu\text{mol/l}$  bzw.  $c_s = 0,2 \mu\text{mol/l}$ ) schon bei rund  $\Phi = 17 \%$  und für  $\kappa a = 3$  ( $c_s = 80 \mu\text{mol/l}$  bzw.  $c_s = 0,8 \mu\text{mol/l}$ ) erst bei rund  $\Phi = 28 \%$ . Bei genauerer Betrachtung dieser Daten fällt auf, daß die theoretischen Phasengrenzen nur für Partikel mit geringer Ladungsdichte und/oder nur für Suspensionen mit

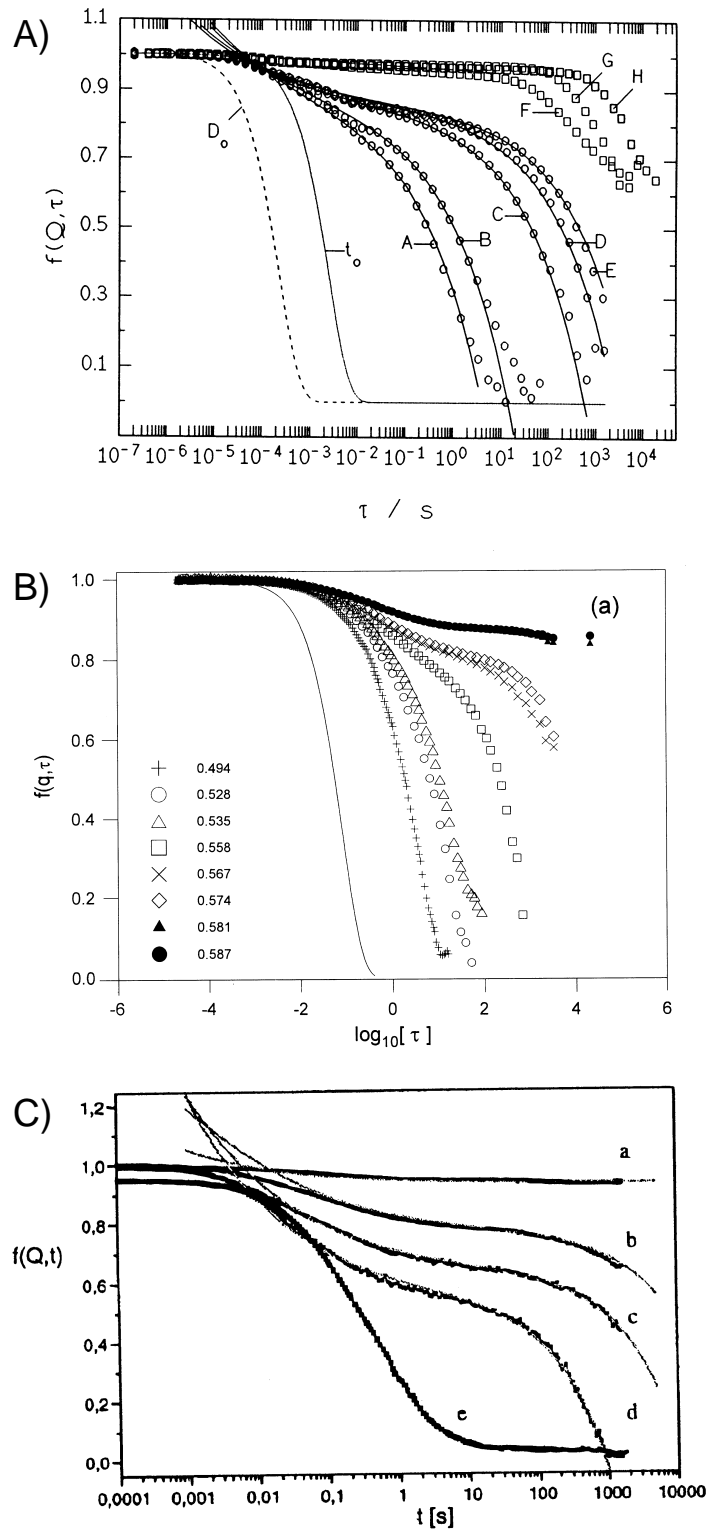


Abbildung 7.36: Volumenbruchabhängige dynamische Struktur Faktoren am Glasübergang für A) Mikronetzwerkkolloide [228], B) Harte Kugeln [82] und C) geladene Silikapartikel [83].

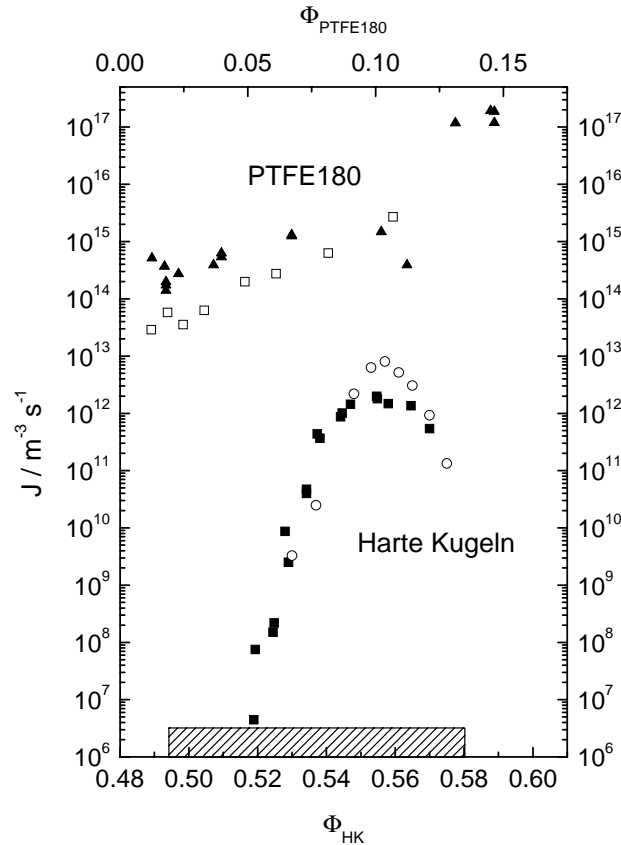


Abbildung 7.37: Nukleationsraten von HK-Systemen und geladenen PTFE180-Systemen im Vergleich. Die gestrichelte Fläche deutet den Volumenbruchbereich an, in dem in HK-Systemen Kristallisation beobachtet werden kann. Die Nukleationsraten sind in den gezeigten HK-Systemen [62] (PMMA-Kügelchen mit  $2a = 890 \text{ nm}$   $\nabla$  und  $2a = 402 \text{ nm}$   $\circ$ ) um einige Größenordnungen niedriger als in den geladenen Systemen. Sie durchlaufen ein Maximum und verringern sich vor dem Glasübergang. Die Nukleationsraten der PTFE180-Systeme (PTFE-H<sub>2</sub>O  $\square$ , PTFE-Glyz  $\blacktriangle$ ) zeigen hingegen ein stetiges Wachstum.

unterliegendem Fremdsalzgehalt ermittelt worden sind, also für ladungsstabilisierte Systeme mit relativ geringer Wechselwirkungsenergie. Die Wechselwirkungsenergie  $V(d_{NN})$  in den beiden gewählten Beispielen beträgt  $1,51 k_B T$  und  $1,48 k_B T$  für  $\kappa a = 1,5$  sowie  $0,48 k_B T$  und  $0,55 k_B T$  für  $\kappa a = 3$ . Die Wechselwirkungsenergien in den PTFE-Systemen im Glaszustand hingegen betragen  $14,00 k_B T$  für PTFE-H<sub>2</sub>O und  $14,09 k_B T$  für PTFE-GLYZ. Das von Lai und Wang verwendete theoretische Konzept der Kombination der MSA bzw. der RMSA mit der MKT liefert bei solch hohen Wechselwirkungen unphysikalische Ergebnisse [236]. Aus diesem Grund lassen sich die in dieser Arbeit ermittelten Phasengrenzen nur bedingt mit den theoretischen vergleichen. Betrachtet man den Kurvenverlauf der theoretischen Phasengrenzen und extrapoliert ihn zu großen  $Z^{*2}/2a$ -Werten, so kann man feststellen, daß das theoretische Modell nicht inkonsistent mit den experimentellen Daten ist.

Der Übergang in den Glaszustand im PTFE-System ist jedoch sehr unterschiedlich zu den in anderen kolloidalen Systemen. In HK-Systemen, HK-ähnlichen Systemen (Mikronetzwerk-kolloide) oder geladenen Silikapartikeln ist die Glasphase direkt aus der übersättigten Schmelze zugänglich und kann als Funktion der Unterkühlung der Schmelze untersucht werden. In Abbildung 7.36 sind volumenbruchabhängige, dynamische Strukturparameter für diese drei Systeme dargestellt. Man erkennt, daß hier beim Übergang vom Fluid ins Glas ein zweistufiger

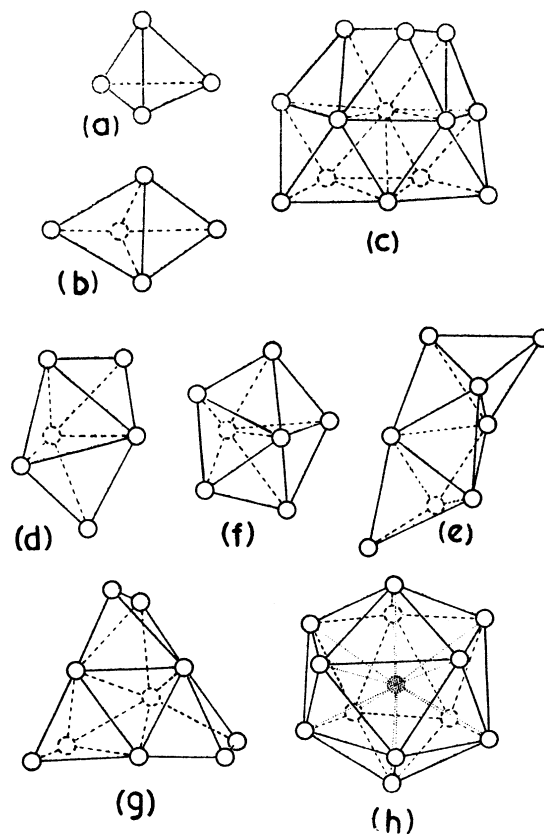


Fig. 3. Crystal nuclei and pseudo-nuclei built from equidistant or quasi-equidistant molecules. Crystal nuclei: *a*, single; *b*, double tetrahedra; *c*, close-packed layers, four tetrahedra and three octahedra. Pseudo nuclei: *d*, three; *e*, four tetrahedral elements of super close-packed spiral chain; *f*, five tetrahedra in pentagonal bipyramid; *g*, seven tetrahedra with elements of three spiral chains; *h*, twenty tetrahedra as fitted in an icosahedron. (In *f* and *h* all the intermolecular distances cannot be precisely equal)

Abbildung 7.38: Kristallkeime zur Bildung eines klassischen Bernal-Glases [238, 239].

Zerfall der AKF auftritt. Der Plateauwert wächst mit zunehmender Unterkühlung, die Kurzzeitrelaxation (Käfigeffekt) wird schwächer und die Langzeitfluktuationen werden langsamer. Im Glaszustand sind die Langzeitfluktuationen schließlich nicht mehr nachweisbar.

Wie gezeigt wird in kolloidalen System mit einer starken, langreichweitigen, repulsiven Wechselwirkung diese Art des Glasübergangs nicht beobachtet, da hier Kristallisation dominiert. Die Glasphase in HK-Systemen wird durch eine Unterdrückung der Kristallisation erreicht, indem die Schmelze sehr schnell "abgekühlt" wird. Dies ist im hier verwendeten System nicht möglich. Die Abbildung 7.37 zeigt den Vergleich der Nukleationsraten von HK-Systemen und den verwendeten PTFE-Partikeln. Die Keimrate in geladenen Systemen ist mehrere Größenordnungen größer als im HK-System und steigt über den Meßbereich annähernd exponentiell mit dem Volumenbruch an. Mit dem starken Anstieg der Keimrate ist ein Abfall der Größe der korrelierten Regionen ( $q_{max}/\Delta q_{FWHM}$ ) im System verbunden, so daß schließlich der Glaszustand erreicht wird. Die Glasphase wird hier nicht durch eine Unterdrückung der Kristallisation, sondern durch eine Forcierung der Nukleationsrate erreicht. Dieser Befund legt einen neuen Mechanismus auf den Weg in die Glasphase nahe. Am Übergang in den Glaszustand wird die Nukleation so stark beschleunigt, daß eine Schüttung von Kristallisationskeimen bzw. Vorkeimen vorliegt, die aber nicht zu ausgedehnten Nanokristallen heranwachsen können. Man erhält nach

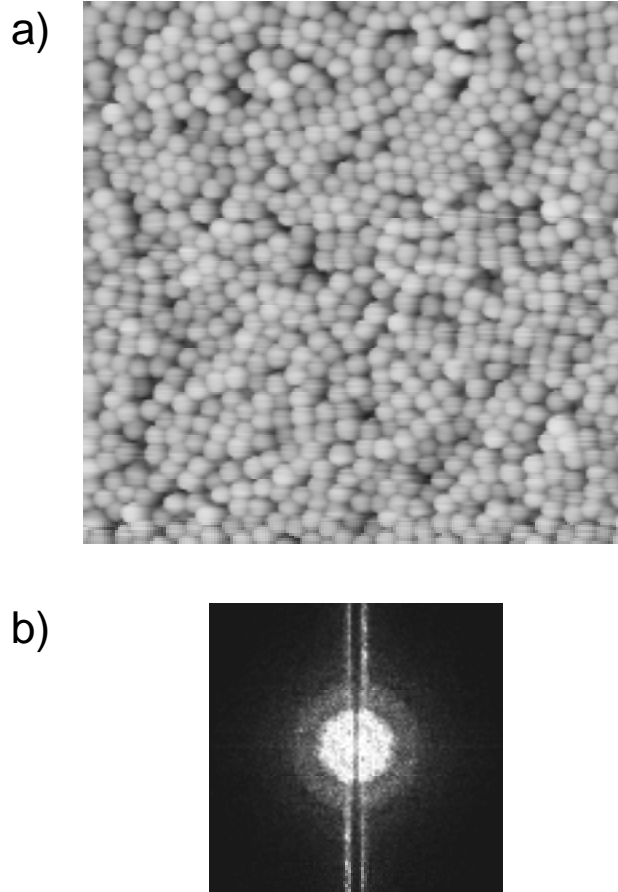


Abbildung 7.39: a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Bruchstelle eines teilamorphen kolloidalen Festkörpers. Die Probe besteht aus einer eingetrockneten Suspension von Polystyrolkugeln mit  $2a = 106$  nm. Man erkennt kristalline Bereiche, die von einer amorphen Struktur umgeben sind. In der Fouriertransformation der AFM-Aufnahme (b)) findet man eine fluidähnliche Struktur. Das gezeigte Material zeigt in Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten (SAXS) amorphe Strukturparameter [174, 175].

dieser Vorstellung ein Material aus Domänen kristallähnlicher Ordnung in einer amorphen Matrix.

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Autokorrelationsfunktionen der amorphen Festkörper, bleibt die Eigenbewegung der Partikel auf kleinen Zeitskalen erhalten. In der Veränderung der Langzeitdynamik spiegelt sich hingegen ein Reifungsprozeß wieder. Hiermit ist nicht die Reifung im Sinne der Kristallisationskinetik (Nukleation, Wachstum, Reifung) gemeint, sondern ein "Aging" des amorphen Zustands in einen energetisch günstigeren Endzustand (Erreichen eines lokalen Minimums im Phasenraum).

Durch die Kombination der strukturellen und der dynamischen Eigenschaften ist die gefundene Phase mit der Vorstellung eines Bernalglases [238, 239] verträglich. Ein klassisches Bernalglas besteht aus einer Schüttung kristalliner Keime, in denen alle Bausteine äquidistante Abstände zu den nächsten Nachbarn besitzen (Abbildung 7.38). Die einzelnen Keime besitzen dabei eine willkürliche Orientierung, so daß an ihren Grenzflächen Löcher (rein amorphe Bereiche) entstehen. In Abbildung 7.39 ist eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Bruchstelle eines teilamorphen kolloidalen Festkörpers zu sehen. Man erkennt kristalline Bereiche geringer Ausdehnung, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind (zum Vergleich hierzu siehe Ab-

bildung 3.14). Zusätzlich ist in der Abbildung die Fouriertransformation der AFM-Aufnahme dargestellt; man findet keine Vorzugsorientierung. Ich schlage daher als Struktur der gefundenen amorphen Festkörper eine dichte Schüttung von Kristallisationskeimen im Sinne eines Bernalglases vor.





## Kapitel 8

### Resümee und Ausblick

Kolloidale Festkörper, die aus sphärischen, elektrostatisch stabilisierten Partikeln in einem wässrigen Dispersionsmittel gebildet werden, sind Untersuchungsgegenstand dieser Dissertation. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die experimentellen Voraussetzungen geschaffen, um kolloidale Festkörper umfassend, systematisch und mit hoher Genauigkeit zu untersuchen. Um die Polystyrolsuspensionen unter wohldefinierten Bedingungen zu präparieren, wurde die Probenpräparation in einem Umpumpkreislauf durchgeführt. Die einzelnen Komponenten des Umpumpkreislaufsystems wurden dazu modifiziert, so daß ein sehr niedriger Fremdionengehalt von  $c_s \leq 2 \cdot 10^{-7}$  M NaCl-äquivalent erzielt werden konnte. Der Fehler in der Partikelanzahl-dichtebestimmung beträgt ca. 2%. Um den Glaszustand zu untersuchen, wurden Partikel aus PTFE verwendet, mit denen Mehrfachstreuungseffekte sehr stark reduziert werden konnten. Weil die standardisierte Probenpräparation für PS-Partikel nicht auf diese Partikelsorte übertragen werden konnte, mußte hier eine andere Vorbehandlung der Suspensionen entwickelt werden. Aufgrund der Scherinstabilität der PTFE-Partikel konnte die Probenpräparation nur in Standpräparation erfolgen.

Es wurde eine Kombinationslichtstreuapparatur konstruiert und verwirklicht, die die Meßmethoden der dynamischen Lichtstreuung (DLS), der statischen Lichtstreuung (SLS) und der Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) in sich vereint. Hierzu wurde als experimenteller Aufbau ein Doppelarmgoniometer mit gegenläufiger, kollinearer Beleuchtung gewählt, um die drei Experimente optimal auf die Untersuchung kolloidaler Festkörper abzustimmen, ohne die Möglichkeiten einer breitbandigen Nutzung der Apparatur zu verlieren. Die zentralen mechanischen Komponenten wurden selbst konstruiert und in der institutseigenen Werkstatt gefertigt. Sie ermöglichen eine sehr präzise und dauerhafte Justage des Aufbaus. Besonderes Augenmerk wurde auf die Probenhalterung gelegt, die sowohl eine kontinuierliche Rotation, als auch eine Rotationsschwingung der Probe mit einer Genauigkeit im  $\mu\text{m}$ -Bereich ermöglicht. Durch die hohe mechanische Präzision kann eine große Genauigkeit und Reproduzierbarkeit in den verschiedenen Experimenten gewährleistet werden. Das verwendete Indexmatchbad ist eine Spezialanfertigung der Firma Hellma. Es weist besonders geringe Fertigungstoleranzen auf und besitzt eine große Höhe (70 mm), um im TRS-Experiment einen ausreichend großen Raumwinkelbereich zur Verfügung zu haben, damit geeignete Braggreflexe detektiert werden können. Als Lichtquelle kommt ein  $\text{Ar}^+$ - $\text{Kr}^+$ -Ionenlaser zum Einsatz, der es ermöglicht verschiedene diskrete Wellenlängen aus fast dem gesamten sichtbaren Spektrum elektromagnetischer Wellen zu verwenden. Dies erlaubt eine vielseitige Nutzung der Apparatur, da Proben über einen sehr großen Konzentrationsbereich untersucht werden können. Eine spezielle Durchflußküvette mußte konstruiert werden, um die Kombinationsapparatur mit der Probenpräparation im Umpumpkreislauf kombinieren zu können. Weiter wurde eine umfassende Justageanleitung für die Kombinationslichtstreuapparatur entwickelt, die reproduzierbare und genaue Experimente gewährleistet.

Im DLS-Experiment wird das Probenvolumen fokussiert beleuchtet und eine Monomode-Faser in Kombination mit einer Sammellinse als Empfangsoptik verwendet. Es resultiert ein Meßvolumen von  $4,92 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  unter einem Beobachtungswinkel von  $90^\circ$ . Das Licht wird mit einem speziell für Single Photon Counting geeigneten Photomultiplier detektiert. Als meßsignalverarbeitende Elektronik wird eine Diskriminator-Verstärker-Einheit und ein Hardware-Korrelator der Firma ALV verwendet. Durch die verwendete Optik in Verbindung mit der mechanischen

Genauigkeit des Aufbaus kann ein hoher Kohärenzfaktor von  $\beta \approx 95\%$  über den gesamten zugänglichen Winkelbereich erreicht werden. Die Kombination mit den in diesem Aufbau erreichbaren hohen Zählraten ermöglicht so kurze Meßzeiten im DLS-Experiment an fluiden Proben. Aufgrund des hohen Kohärenzfaktors ist bei nichtergodischen Proben die Verwendung der Pusey-van Megen Mittelung möglich. Es kann eine mehrstündige Stabilität der Anlage im DLS-Experiment demonstriert werden, so daß der Aufbau für dynamische Messungen am Glasübergang eingesetzt werden kann. Weiter kann mit variablen Strahldurchmessern gearbeitet werden.

Im SLS-Experiment wird mit einem aufgeweiteten Strahl beleuchtet, um bei polykristallinen Proben über eine ausreichende Anzahl von Kristalliten mitteln zu können. Als Empfangsoptik kommt ein Zweilinsensystem in Kombination mit einer Multimode-Faser zum Einsatz. Es resultiert ein Meßvolumen von  $31,5 \text{ mm}^3$  unter einem Beobachtungswinkel von  $90^\circ$ . Als Detektor wird ein Photomultiplier verwendet. Ein Großteil der meßsignalverarbeitenden Elektronik wurde in Zusammenarbeit mit der hauseigenen Elektronikwerkstatt realisiert. Die Software zur Experimentsteuerung wurde selbst entwickelt. Der Aufbau erlaubt eine Strukturbestimmung von fluiden, polykristallinen und nanokristallinen Proben, als auch Formfaktormessungen an sehr verdünnten Proben. Die verwendete Optik ermöglicht auch bei sehr verdünnten Proben eine hohe Lichtintensität auf dem Detektor und erlaubt dadurch kurze Meßzeiten, ohne auf eine hohe Winkelauflösung zu verzichten.

Im TRS-Experiment wird mit der SLS-Optik beleuchtet. Zur Anregung einer harmonischen Torsionsschwingung der Probe wird ein Lautsprecher verwendet. Die sinusförmige Ortsänderung des bragggestreuten Lichtes kann mit einem PSD erfaßt werden. Im Falle glasartiger Proben wird die periodische Änderung der Streuintensität unter einem festen Streuwinkel mit der SLS-Empfangsoptik detektiert. Auch hier wurde ein Großteil der meßsignalverarbeitenden Elektronik in Zusammenarbeit mit der hauseigenen Elektronikwerkstatt realisiert und ein Programm zu Datenaufnahme selbst erstellt. Durch den stabilen mechanischen Aufbau konnte erreicht werden, daß die Eigenresonanz der Apparatur nicht im typischen Meßbereich liegt und somit auf eine Regelung der Erregeramplitude auf eine konstante Probenamplitude verzichtet werden konnte. Aufgrund der mechanischen Genauigkeit des Aufbaus und der verwendeten Probengefäße in Verbindung mit der Probenpräparation im Umpumpkreislauf konnte eine bisher nicht erreichte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit in einem TRS-Experiment demonstriert werden. Die Meßgenauigkeit liegt bei Verwendung der Umpumppräparation bei ca. 2%. Weiter konnten erstmalig Schermoduldaten an glasartigen Proben bestimmt werden.

Es wurden SLS-, TRS- und konduktometrische Messungen durchgeführt, um das fluid-kristalline Phasenverhalten in verschiedenen ladungsstabilisierten Systemen zu untersuchen. Durch die Kombination von SLS- und TRS-Messungen konnten die Phasenübergänge in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte sehr genau identifiziert werden. Die verwendeten Systeme kristallisieren alle bei niedrigen Packungsdichten in einer bcc-Struktur. Bei den PS120-Partikeln konnte bei höheren Partikelanzahldichten ein Übergang von einer bcc- in eine fcc-Struktur gefunden werden. Um diesen Übergang genau nachzuweisen, wurde zusätzlich ein Aufbau zur Strukturanalyse an orientierten Einkristallen realisiert. Durch die konduktometrischen Messungen war es möglich die Probenpräparation bei sehr niedriger Fremdionenkonzentration zu überwachen und eine effektive Leitfähigkeitsladung zu bestimmen, die zur Partikelcharakterisierung verwendet werden kann. Das von Hessinger, Evers und Palberg vorgestellte Leitfähigkeitsmodell [170] kann durch die Messungen dieser Arbeit gestützt werden. Der partikelanzahldichteabhängige Verlauf des Schermoduls kann unter Verwendung eines Debye-Hückel-Potentials im Sinne des PBC-Modells exzellent beschrieben werden. Aus den Schermodulmessungen kann so eine Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln bestimmt werden. Unter Verwendung

dieser Wechselwirkungsenergie können die beobachteten fluid-bcc Phasenübergänge mit dem theoretischen Phasendiagramm von Robbins, Kremer und Grest [25] in Einklang gebracht werden. Diese Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment konnte in dieser Arbeit erstmalig gezeigt werden. Die TRS eignet sich hervorragend zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergie in kolloidalen Systemen und somit zur Bestimmung des Verlaufs und der Stärke des Wechselwirkungspotentials. Der gefundene bcc-fcc-Phasenübergang hingegen kann weder im theoretischen Phasendiagramm von Robbins und Mitarbeiter, als auch im theoretischen Phasendiagramm von Hone und Mitarbeitern richtig beschrieben werden. Die Phasengrenze wird einmal unter und einmal überschätzt. Um die Frage zu klären, wie die hier ermittelten Wechselwirkungspotentiale mit denen aus anderen Meßmethoden resultierenden verknüpft sind, sind Tweezer-Messungen in unserer Arbeitsgruppe geplant. Das Experiment befindet sich derzeit im Aufbau.

Aus der Peakbreite eines kristallinen Strukturfaktors kann man auf die Nukleationsrate im System zurückschließen, wenn die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bekannt ist und von einer zeitlich konstanten Nukleationsrate ausgegangen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden so für verschiedene Systeme partikelanzahldichteabhängige Nukleationsraten bestimmt. In fast allen Systemen findet man einen exponentiellen Anstieg der Keimrate in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Nach der klassischen Nukleationstheorie existiert unter Annahme einer konstanten Oberflächenspannung des Kristallisationskeims ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Nukleationsrate und dem reziproken Quadrat des Produktes der Unterkühlung und der Partikelanzahldichte. Das Nukleationsverhalten ladungsstabilsierter Kolloide kann gut durch die klassische Nukleationstheorie atomarer Systeme beschrieben werden, wenn bei niedriger Unterkühlung der Schmelze ein Untergrund heterogener Keimung berücksichtigt wird. Aus den Nukleationsdaten können unter Berücksichtigung der statistischen und der systematischen Fehler Oberflächenspannungen, kritische Keimradien und maximale Nukleationsraten abgeschätzt werden. Weiter ist es denkbar, daß die Oberflächenspannung des Keims von der Partikelanzahldichte, der Unterkühlung und der Dicke der Grenzschicht Keim-Fluid abhängt. Bei Überprüfung dieses Ansatzes findet man eine mit der Unterkühlung sich ändernde Dicke der Grenzschicht. Aus den gewonnenen Nukleationsdaten kann eine kritische Keimgröße bestimmt werden, die bei hohen Partikelanzahldichten in der Größenordnung des Partikeldurchmessers liegt. Dies spiegelt die starke Kristallisationstendenz und die schnelle Kristallisationskinetik in ladungsstabilisierten Systemen wieder. Eine Aussage über die grundlegenden Wirkungsmechanismen des Nukleationsprozesses können zum derzeitigen Zeitpunkt nur bedingt gemacht werden. Man findet einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung  $\gamma$  und der effektiven Ladung  $Z_G^*$ . Aus einer Erhöhung der Wechselwirkung (Parameter  $Z^*$ ) resultiert ein geringerer Anstieg der Nukleationsrate (Parameter  $\gamma$ ). Um diesen Befund genau zu klären, sind jedoch noch weitere Messungen nötig, die eine erneute Auswertung der Daten ermöglichen und Nukleationsdaten weiterer Partikelsorten bereitstellen.

Durch den Einsatz von PTFE-Partikeln war die Untersuchung des Glaszustandes in ladungsstabilisierten Systemen möglich, da in diesen Systemen der Brechungsindexunterschied zwischen den Partikeln und dem Dispersionsmittel sehr gering ist. Es wurden Wasser und ein Wasser Glycerin Gemisch als Dispersionsmittel verwendet. Um den Glasübergang und den Glaszustand genau zu charakterisieren wurden SLS-, TRS und DLS-Messungen in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte im näherungsweise vollentsalzten Zustand durchgeführt. In der SLS konnten bei hohen Partikelanzahldichten glasartige Strukturfaktoren identifiziert werden. Da der zugängliche  $q$ -Bereich keine direkte Aussage über die Langreichweitigkeit der Ordnung im System erlaubt - höhere Strukturfaktormaxima liegen außerhalb des Meßbereiches - wurde der Ordnungsparameter  $q_{max}/\Delta q_{FWHM}$  verwendet um hier eine Aussage treffen zu können: die gefundenen Strukturen weisen keine langreichweitige kristalline Ordnung auf. Aus Schermo-

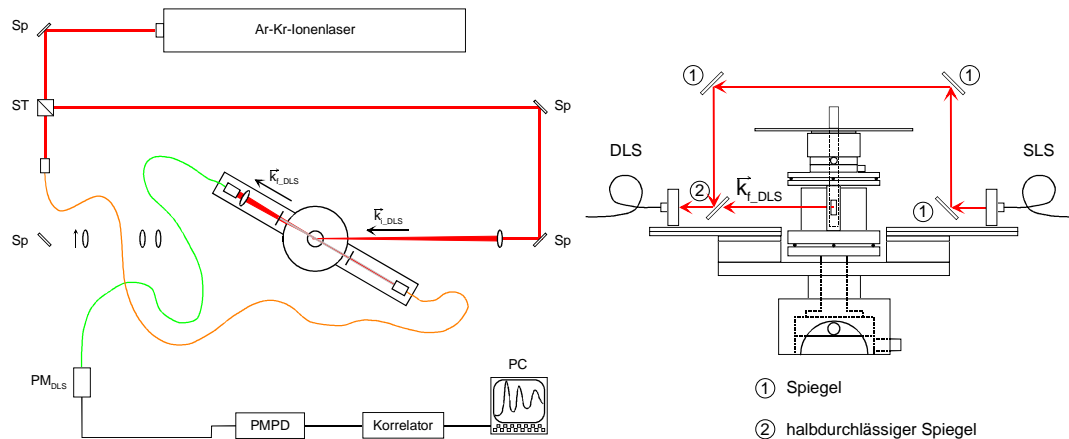


Abbildung 8.1: Realisierung eines heterodyn-Lichtstreuexperimentes mit der Kombinationslichtstreuapparatur. Der Referenzstrahl wird rückwärts in eine Faser auf der SLS-Seite eingekoppelt und schließlich mit Spiegeln über den zentralen Goniometeraufbau gelenkt. Mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels werden das Streulicht und der Referenzstrahl zusammen auf den Detektor gebracht.

dulmessungen resultiert die Existenz einer lokalen bcc-Ordnung. In DLS-Messungen konnte ein nichtergodisches Verhalten identifiziert werden. Weiter wurde ein qualitatives Bild für das physikalische Verständnis des Verlaufes der AKF in kolloidalen Festkörpern in Abhängigkeit von der Morphologie (grobkristallin, polykristallin, nanokristallin, glasartig) entwickelt. In der glasartigen Phase kann innerhalb des zugänglichen Meßbereiches keine Langzeitrelaxation mehr gefunden werden. Das beobachtete physikalische Verhalten legt die Existenz eines Bernalglases aus elektrisch stabilisierten sphärischen Kolloidpartikeln nahe. Der Übergang in den Glaszustand ist im Vergleich mit den in anderen kolloidalen Systemen beobachteten Übergängen von sehr unterschiedlichem Charakter. Im verwendeten PTFE-System ist auf Grund der langreichweitigen stark repulsiven Wechselwirkung kein direkter Zugang des Glaszustandes aus der übersättigten Schmelze möglich. Die Keimrate steigt im zugänglichen Meßbereich annähernd exponentiell mit der Partikelanzahldichte, so daß man feststellen kann, daß der Glaszustand nicht durch Unterdrückung der Kristallisation, sondern durch eine Forcierung der Nukleation erreicht wird. Dies ist ein neuartiger Befund, der zum Verständnis des Glasübergangs beiträgt. Weitere systematische Messungen sind nötig, um ein theoretisches Bild für diesen Befund erarbeiten zu können.

Wie beschrieben wurde eine Lichtstreuapparatur realisiert, die über einen sehr breitbandigen Einsatzbereich verfügt. Neben den beschriebenen Meßverfahren ist die Apparatur beispielsweise geeignet mit geringen Modifikationen ein heterodyn-Lichtstreuexperiment zu realisieren. In Abbildung 8.1 ist eine schematische Darstellung eines solchen Aufbaus dargestellt. Der Referenzstrahl wird rückwärts in eine Faser auf der SLS-Seite eingekoppelt (links) und mit Spiegeln über den zentralen Goniometeraufbau gelenkt (rechts). Mit Hilfe eines halbdurchlässigen Spiegels werden das Streulicht und der Referenzstrahl zusammen auf den Detektor gebracht.

Eine weitere Option ist die Implementierung des Interleaved Sampling zur Bestimmung der AKF nichtergodischer Proben in den bestehenden Aufbau. Die Pusey-van Megen Mittelungsmethode ist speziell für amorphe Festkörper entwickelt worden und verlangt einen ausreichend hohen Kohärenzfaktor. Ob diese Methode quantitativ korrekte Ergebnisse für polykristalline Proben liefert, ist fraglich. Weiter kann nicht in allen kolloidalen Systemen bei hohen Parti-

kelanzahldichten ein hoher Kohärenzfaktor erreicht werden. Die Verwendung des Interleaved Sampling kann hier Abhilfe schaffen.

Durch die Verwendung eines PSD der neuesten Generation (Hamamatsu S1880) ist eine nochmalige Verbesserung des Meßsignals (höhere Ortsauflösung, höhere Empfindlichkeit, besseres Signal-Rausch-Verhältnis) im TRS-Experiment möglich, wodurch die Meßgenauigkeit nochmals gesteigert werden kann.

Um den Meßbereich im SLS-Experiment an sehr verdünnten Proben (Formfaktormessungen) zu vergrößern, müssen die statischen Reflexe reduziert werden. Durch Realisierung einer idealen Brechungsindexanpassung der Indexmatchbadflüssigkeit an das Quarzglas kann dies erreicht werden. Versuche mit einer Mischung aus Dimethylsulfoxid mit Wasser verliefen vielversprechend.

### **Vorläufige Ergebnisse aus Untersuchungen bimodaler Mischungssysteme**

Neben monodispersen kolloidalen Modellsystemen ist in den letzten Jahren reges Interesse am Verhalten von Mischsystemen zu verzeichnen. Viele kommerzielle industrielle Produkte wie Farben, Kosmetika, Shampoos oder Keramiken bestehen aus einer Mischung von Kolloidpartikeln. Mischungen werden häufig dazu verwendet die physikalischen Eigenschaften des monodispersen Ausgangsproduktes zu verbessern (beispielsweise Streicheigenschaften von Farbe). Kolloidale Modellsysteme aus Mischungen verschiedener Komponenten monodisperser Kolloidkügelchen hingegen eignen sich hervorragend, um eine Vielzahl interessanter Fragestellungen der Festkörperphysik zu bearbeiten. Entmischungsvorgänge, rheologische Eigenschaften von Suspensionen und Festkörpern, Kristallisationsverhalten, Phasenverhalten und Strukturbildung wären hier beispielsweise zu nennen. Besonders der Vergleich mit Legierungen bzw. Legierungsbildung in atomaren Systemen motiviert die genauere Betrachtung solcher Systeme. Aus diesem Grund wurden auf Basis der in dieser Arbeit erworbenen Kenntnisse an monodispersen Systemen in Zusammenarbeit mit P. Wette die physikalischen Eigenschaften bimodaler Mischsysteme im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht [240]. Im Folgenden werden einige wichtige Ergebnisse aus dieser Arbeit präsentiert. Zur detaillierten Betrachtung empfiehlt sich die Diplomarbeit von P. Wette.

In der Vergangenheit wurden vorwiegend Untersuchungen an HK-Systemen durchgeführt [241, 29, 242, 243, 244, 245], Mischungen von geladenen Systemen nur vereinzelt betrachtet [179, 246, 247, 5]. Je nach Mischungs-, Größen- bzw. Ladungsverhältnis können Kristalle mit Überstrukturen, Substitutionskristalle, einkomponentige Kristalle und Gläser gefunden werden. Die Phasengrenze fluid-fest ist in der Regel im Vergleich zu einkomponentigen Systemen zu höheren Partikelanzahldichten verschoben, die Kristallisationskinetik verlangsamt.

Im Rahmen der Diplomarbeit von P. Wette wurden konduktometrische, strukturelle, elastische und dynamische Messungen an zweikomponentigen Mischungen ladungsstabiler Systeme durchgeführt. Zum einen wurden bei festen Partikelanzahldichten  $n_p$  die physikalischen Eigenschaften bei Variation des Mischungsverhältnisses  $V_M$

$$V_M = \frac{n_p A}{n_p B} = \frac{n_p X}{n_p(1 - X)}; \quad n_p = n_p A + n_p B = \text{const.} \quad (8.1)$$

für verschiedene Mischsysteme (85/100, 90/100, 120/156) untersucht.  $X$  bezeichnet hier den Anteil der Komponente A,  $(1 - X)$  den der Komponente B. Hier wurden die PS85 mit den PS100/2 bei  $n_p = 1,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , die PS90 mit den PS100/1 bei  $n_p = 2,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  und die PS120 mit den PS156 bei  $n_p = 1,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$  als Mischungen präpariert. Desweiteren wurde bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 eine Mischung von PS90 mit PS100/1 in Abhängigkeit

von der Partikelanzahldichte untersucht. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die untersuchten Systeme in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

Mischung	Sorte A	Sorte B	$n_p / m^{-3}$	$V_M$	$Z_{\sigma A}^*$	$Z_{\sigma B}^*$	$Z_{GA}^*$	$Z_{GB}^*$
85/100	PS85	PS100/2	$1,0 \cdot 10^{19}$	variabel	$530 \pm 32$	$530 \pm 38$	$350 \pm 20$	$327 \pm 10$
90/100	PS90	PS100/1	$2,0 \cdot 10^{19}$	variabel	$504 \pm 35$	$530 \pm 38$	$315 \pm 10$	$327 \pm 10$
120/156	PS120	PS156	$1,0 \cdot 10^{18}$	variabel	$685 \pm 10$	$945 \pm 70$	$474 \pm 10$	$615 \pm 50$
90/100-1:1	PS90	PS100/1	variabel	1:1	$504 \pm 35$	$530 \pm 38$	$315 \pm 10$	$327 \pm 10$

Tabelle 8.1: Übersicht über die untersuchten Mischsysteme.

Zur grundlegenden Charakterisierung bimodaler Mischungen wird häufig das Ladungs- bzw. das Radienverhältnis verwendet. Diese Angaben sind jedoch für das Phasenverhalten ohne nennenswerte Aussage. Das Ladungsverhältnis ist lediglich direkt für die Konduktivität der Suspension von Bedeutung. Einige Autoren verwenden hingegen das Verhältnis der effektiven HK-Radien [246]. Im effektiven HK-Radius Modell wird neben dem Partikelradius zusätzlich die diffuse Raumladungsschicht der Gegenionen um das Partikel berücksichtigt, indem man die Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  dazuzaddiert.

$$a_{eHK} = a + \kappa^{-1} \quad (8.2)$$

Auch dieses Maß ist dem Autor dieser Arbeit nicht einleuchtend, da die Abschirmlänge lediglich den Abstandswert angibt, an dem das Potential auf 1/e des Anfangswertes abgefallen ist, jedoch kein Maß über den Absolutwert der Wechselwirkung darstellt. Das Verhältnis der Einzelteilchenpotentiale am Nächsten-Nachbarabstand  $\Phi_A(d_{NN})/\Phi_B(d_{NN})$  ist hingegen ein direktes Maß für die unterschiedlichen Wechselwirkungen in bimodalen Systemen und sollte daher bei weiteren Untersuchungen von Mischungssystemen als Polydispersitätsparameter dienen. In der folgenden Tabelle 8.2 sind die charakteristischen Größen der untersuchten Mischungen aufgeführt. Die effektiven HK-Radien und die Potentiale sind für die jeweilig verwendeten Partikelanzahldichten angegeben.

Mischung	$\frac{a_A}{a_B}$	$\frac{Z_{\sigma A}^*}{Z_{\sigma B}^*}$	$\frac{Z_{GA}^*}{Z_{GB}^*}$	$\frac{a_{eHK A}(Z_{\sigma}^*)}{a_{eHK B}(Z_{\sigma}^*)}$	$\frac{a_{eHK A}(Z_G^*)}{a_{eHK B}(Z_G^*)}$	$\frac{\Phi_A(d_{NN})(Z_{\sigma}^*)}{\Phi_B(d_{NN})(Z_{\sigma}^*)}$	$\frac{\Phi_A(d_{NN})(Z_G^*)}{\Phi_B(d_{NN})(Z_G^*)}$
85/100	0,85	1	1,07	0,965	0,942	0,988	0,964
90/100	0,9	0,951	0,964	0,985	0,986	1,028	1,007
120/156	0,769	0,725	0,771	1,1	1,084	1,139	1,04
90/100-1:1	0,9	0,951	0,963	0,994-0,982	0,993-0,984	1,025-1,028	1,006-1,007

Tabelle 8.2: Übersicht über die charakteristischen Größen der untersuchten Mischsysteme.

In konduktometrischen Messungen im vollentsalzten Zustand bei Variation des Mischungsverhältnisses findet man einen linearen Zusammenhang in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Die Leitfähigkeit einer Mischung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte im vollentsalzten Zustand bei konstantem Mischungsverhältnis zeigt analog zu einkomponentigen Systemen ein lineares Verhalten von  $n_p$ . Die Leitfähigkeit der untersuchten bimodalen Mischungen kann zusammenfassend mit dem in Kapitel 4 vorgestellten Modell zur Leitfähigkeit beschrieben werden. Die Gleichung 4.70 aus Kapitel 4 nimmt dann für zweikomponentige Mischsysteme im vollentsalzten Zustand folgende Form an:

$$\sigma = e n_p (X Z_{\sigma A}^* (\mu_{pA} + \bar{\mu}_+) + (1 - X) Z_{\sigma B}^* (\mu_{pB} + \bar{\mu}_+) + \sigma_0 + \sigma_{Background} \quad (8.3)$$

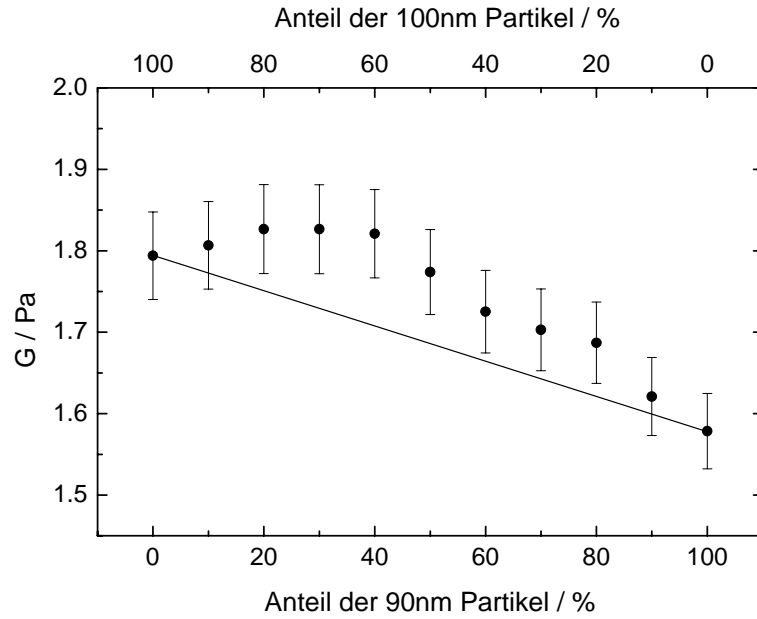


Abbildung 8.2: Schermodul des PS90/PS100-Mischkristallsystems bei Variation des Mischungsverhältnisses bei  $n_p = 2 \cdot 10^{19} \text{m}^{-3}$ . Die Linie stellt eine Anpassung mit dem Modell von Lindsay und Chaikin dar.

Dieser Zusammenhang ist zwar sehr naheliegend, jedoch bei weitem nicht trivial. Treten beispielsweise Entmischungsvorgänge auf, ist Gleichung 8.3 nicht mehr erfüllt. Die Ergebnisse weisen daher auf die Bildung einer Substitutionsstruktur hin.

Aufgrund der geringen Unterschiede in der Höhe des Potentials am NN-Abstand zwischen den einzelnen Komponenten der jeweiligen Mischungen ist die Bildung einer Substitutionsstruktur sehr wahrscheinlich. In statischen Lichtstreuungsmessungen an den verschiedenen Mischungssystemen wird eine bcc-Struktur gefunden. Man kann bei kleinen q-Werten keinen Peak identifizieren, der auf die Existenz einer Überstruktur hinweist. Es bilden sich somit in den untersuchten Mischungssystemen Substitutionskristalle mit einer bcc-Struktur.

Um den Schermodul von Substitutionskristallen zu beschreiben, kann man im einfachsten Fall das Modell von Lindsay und Chaikin [5] verwenden. Die Partikel der Sorte A besetzen mit einer Wahrscheinlichkeit  $X$ , die über den Mischungsanteil gegeben ist, die Plätze in einem bcc-Kristall, die Partikel der Sorte B mit  $1 - X$ . Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung unter den Nächsten-Nachbarn erhält man dann folgenden Ausdruck für den Schermodul:

$$G_{bcc} = f_P \frac{4}{9} n_p \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[ (X\tilde{Z}_A)^2 + 2X(1-X)\tilde{Z}_A\tilde{Z}_B + ((1-X)\tilde{Z}_B)^2 \right] \frac{e^{-\kappa d}}{d} \kappa^2 d^2 \quad (8.4)$$

mit

$$\tilde{Z}_{A,B} = Z_{A,B}^* \frac{e^{-\kappa a_{A,B}}}{1 + \kappa a_{A,B}} \quad (8.5)$$

und

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} (2N_A 1000 c_s + n_{pA} Z_A^* + n_{pB} Z_B^*) \quad (8.6)$$

In Abbildung 8.2 ist stellvertretend für die durchgeführten Messungen der Verlauf des Schermoduls bei Variation des Mischungsverhältnisses der PS90/100-Mischung dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt eine Kurvenanpassung nach dem Modell von Lindsay und Chaikin dar. Der Kurvenverlauf wurde dabei aus den Schermoduldaten der Einzelkomponenten ( $V_M = 0 : 10$  bzw.  $10 : 0$ ) bestimmt. Zusammenfassend kann man feststellen, daß das Verhalten des Schermoduls in den untersuchten Mischungen recht gut mit dem Substitutionskristallmodell von Lindsay und Chaikin beschrieben werden kann. Es treten jedoch signifikante Abweichungen auf, die nicht mit der Bildung einer Überstruktur erklärt werden können.

Eine andere Möglichkeit, die gefundenen Abweichungen im Schermodulverlauf zu erklären, ist die, daß der polykristalline Mittelungsfaktor  $f_P$  mit Änderung des Mischungsverhältnisses variiert. Wie in Kapitel 3 beschrieben ist eine exakte Berechnung des makroskopischen Schermoduls in polykristallinen Materialien aufgrund des Korngrenzenproblems nicht realisierbar. Die Schwierigkeit besteht darin, daß das elastische Verhalten der Korngrenzen nicht exakt erfaßbar ist, unter anderem weil die Korngrenzen die unterschiedlichen Spannungen der einzelnen Körner ausgleichen müssen. Verändert sich nun die Struktur der Korngrenzen und ihr absoluter Anteil am Gesamtmaterial, hat dies natürlich Auswirkungen auf die makroskopischen, elastischen Eigenschaften der Probe. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden zum einen DLS-Messungen an den verschiedenen Mischungen durchgeführt, zum anderen die Kristallitgrößen aus der Peakbreite des 110-Peaks aus den SLS-Messungen bestimmt und ein Maß für den relativen kristallinen Volumenanteil im Material aus der integrierten Peakintensität des 110-Peaks gewonnen.

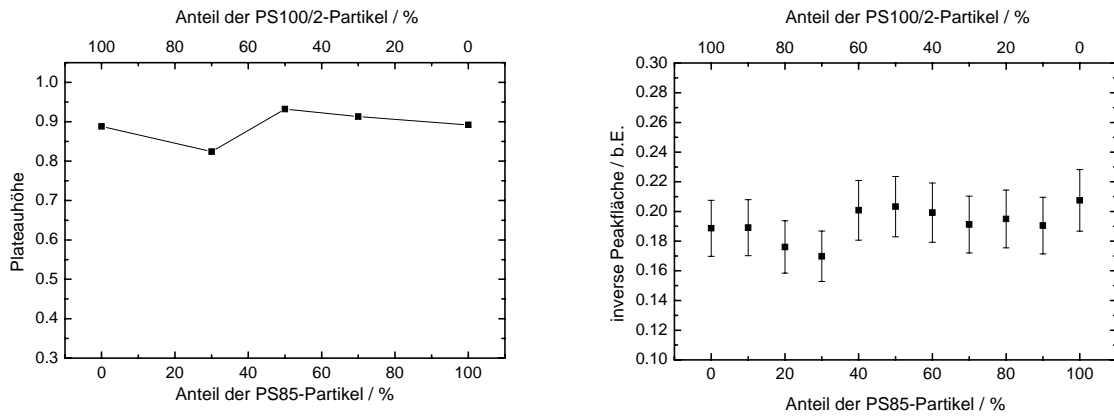
Wie in Kapitel 7 ausführlich diskutiert, liegen der ersten Relaxation in der AKF in polykristallinen Materialien zwei Mechanismen zu Grunde: die diffusive Bewegung der Teilchen um ihre Ruhelage im Kristall (Käfigeffekt) und Diffusionsprozesse in den Korngrenzen. Dieser Relaxationsprozeß findet typischerweise auf einer Zeitskala kleiner 10 ms statt. Der Schermodul wird mit der TRS typischerweise in einem Frequenzbereich von 1-20 Hz bestimmt, also auf einer Zeitskala, in der die AKF nach der ersten Relaxation auf einen Plateauwert abgefallen ist. Der Zerfall der AKF auf Grund des ersten Relaxationsprozesses auf einen Plateauwert und die Höhe desselben stellen in kolloidalen Kristallen ein Maß für die Festigkeit des Systems dar. Es ist unwahrscheinlich, daß sich der Diffusionsprozeß im Kristall (Käfigeffekt) in einem Substitutionskristall gegenüber dem einkomponentigen Kristall ändert, wenn die Gitterkonstante konstant bleibt und das Verhältnis der Einteilchenpotentiale am Nächsten-Nachbarabstand  $\Phi_A(d_{NN})/\Phi_B(d_{NN})$  nur sehr gering von eins abweicht (Tabelle 8.2). Eine Variation der Plateauhöhe in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis muß demnach in der Korngrenzendiffusion begründet sein. Korngrenzen bestehen in der Regel aus Partikeln mit einer breiteren Größen- bzw. Ladungsverteilung als die kristallinen Körner. Partikel, deren Potentialverlauf stark vom durchschnittlichen Potentialverlauf der Partikel im Ensemble abweicht, können aus Symmetriegründen nicht in ein Kristallgitter eingebaut werden und werden in die Korngrenzen ausgeschüttet. In einem binären Mischsystem ist die absolute Polydispersität wesentlich größer als im einkomponentigen System. Daher ist es naheliegend, daß der Korngrenzenanteil im System ansteigt und sich die diffusiven und elastischen Eigenschaften ändern.

Um diesen Sachverhalt genauer zu betrachten, wurden die Schermoduldaten, die Kristallitgröße, die Höhe des Plateaus in der AKF und die inverse integrierte Peakfläche als ein Maß für den Korngrenzenanteil miteinander korreliert. Man findet hierbei keine Korrelation der verschiedenen Größen mit der Kristallitgröße. Es kann aber eine direkte Korrelation der Schermoduldaten mit der inversen integrierten Peakfläche und eine qualitative Korrelation zwischen der Plateauhöhe und der inversen integrierten Peakfläche nachgewiesen werden.

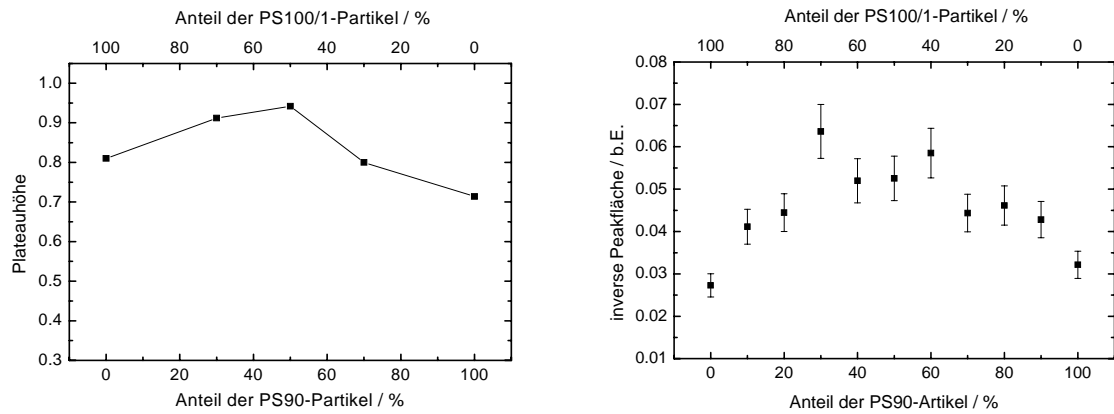
In Abbildung 8.3 ist die Plateauhöhe im Vergleich zur inversen Peakfläche für die verschie-



## PS85 + PS100/2



## PS90 + PS100/1



## PS120 + PS156

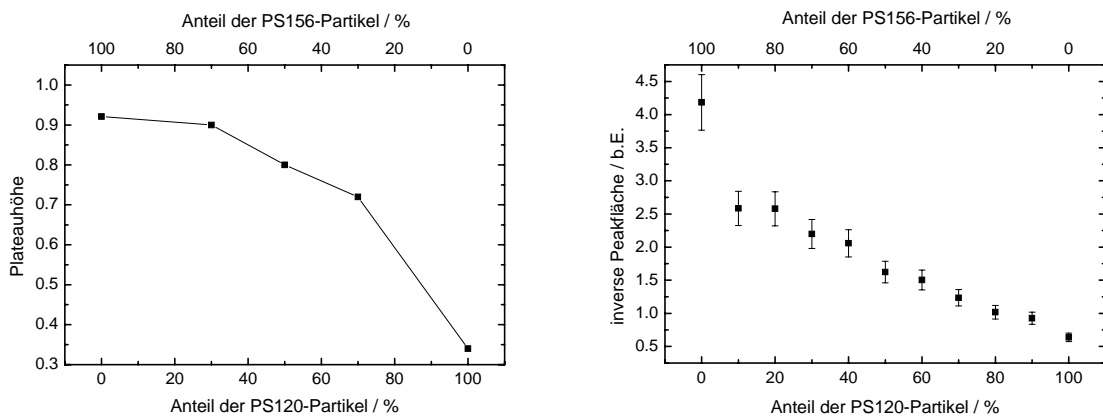
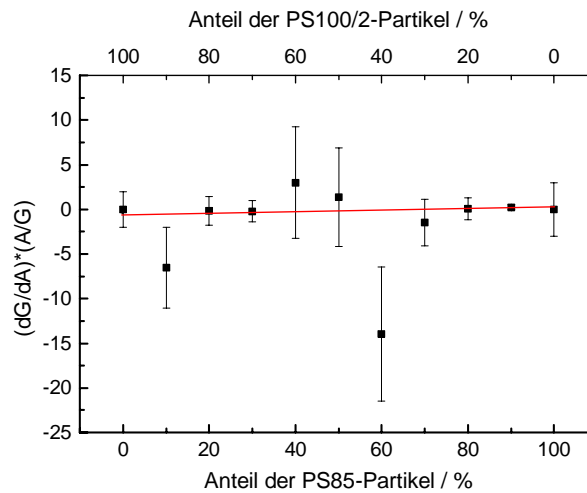
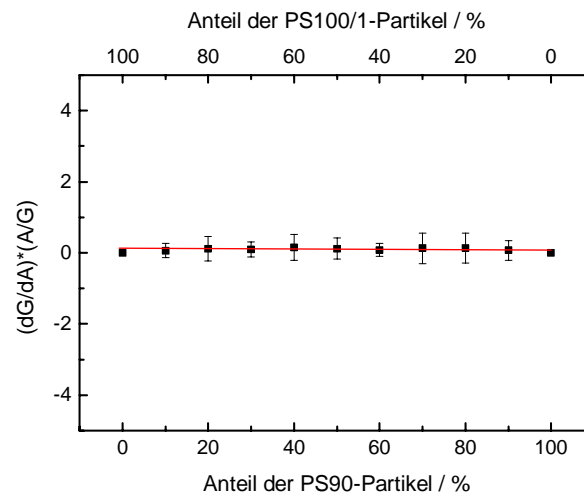


Abbildung 8.3: Vergleich des Verlaufs der Plateauhöhe und der inversen Peakfläche für die einzelnen Mischsysteme in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

PS85 +  
PS100/2



PS90 +  
PS100/1



PS120 +  
PS156

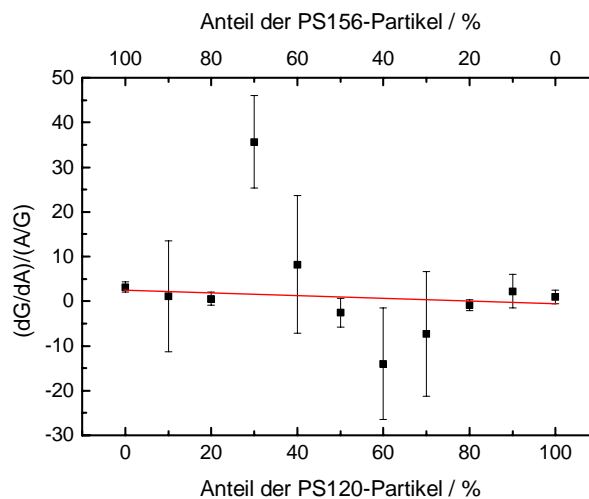


Abbildung 8.4: Auftragung des Quotienten der relativen Abweichung des Schermoduls und der inversen Peakfläche für verschiedene Mischsysteme in Variation des Mischungsverhältnisses. Die Geraden stellen eine lineare Regression durch die Datenpunkte dar. Es resultiert ein direkter Nachweis der Korrelation von Korngrenzenvolumen und Schermodulverlauf.

denen Mischungen bei Variation des Mischungsverhältnisses aufgetragen. Man findet in den Plateauhöhen und in den inversen Peakflächen den gleichen qualitativen Verlauf. Eine geringer Plateauwert ist mit einer geringen inversen Peakfläche korreliert. In Abbildung 8.4 ist der Quotient aus der relativen Abweichung des Schermoduls  $dG/G$  von der Anpassungskurve des Substitutionskristallmodells und der relativen Abweichung der inversen Peakfläche  $dA^{-1}/A^{-1}$  von einem linearen Verlauf zwischen den Randpunkten gegenüber dem Mischungsverhältnis aufgetragen. Der Quotient bleibt in allen 3 Mischsystemen nahezu konstant, so daß man von einer direkten Korrelation dieser beiden Größen sprechen kann. Diese Untersuchungen können als ersten Ansatz für den Nachweis von Eigenschaftskorrelationen in kolloidalen Festkörpern bewertet werden. Welche physikalischen Mechanismen den gefundenen Korrelationen zu Grunde liegen ist eine spannende, interessante Frage. Um diese beantworten zu können und weitere mögliche Korrelationen nachzuweisen, sind umfangreiche Untersuchungen geplant.



## Kapitel 9

### Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden das Phasenverhalten, die elastischen Eigenschaften, das Nukleationsverhalten und das diffusive Verhalten ladungsstabilisierter Kolloide aus sphärischen Polystyrol- und Polytetrafluorethylenpartikeln in wässrigen Dispersionsmitteln bei sehr geringem Fremdionengehalt systematisch untersucht. Die dazugehörigen Messungen wurden an einer neuartigen selbstkonstruierten Kombinationslichtstreuapparat durchgeföhrt.

Um die Polystyrol- und PTFE-Suspensionen reproduzierbar unter wohldefinierten Bedingungen bei einem in situ kontrollierbaren sehr niedrigen Fremdionengehalt zu konditionieren, wurde die Probenpräparation in einem Umpumpkreislauf durchgeföhrt. Die einzelnen Komponenten des Umpumpkreislaufsystems wurden dazu modifiziert, so daß ein sehr niedriger Fremdionengehalt von  $c_s \leq 2 \cdot 10^{-7}$  M NaCl-äquivalent erzielt werden konnte. Es wurde eine Kombinationslichtstreuapparat konstruiert und aufgebaut, die die Meßmethoden der dynamischen Lichtstreuung (DLS), statischen Lichtstreuung (SLS) und Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) in sich vereint. Alle drei Experimente sind optimal auf die Untersuchung kolloidaler Festkörper abgestimmt. Es können so dynamische, strukturelle und elastische Eigenschaften an einer mechanisch unveränderten Probe quasi simultan bestimmt werden. Die Apparatur verfügt über einen sehr breiten Einsatzbereich und weist in allen drei Experimenten Leistungsdaten auf, die auf oder über dem Niveau von kommerziell erhältlichen Apparaturen liegen.

Die Kombination der verschiedenen optischen Methoden mit den weiterentwickelten Präparationstechniken erlaubte die Untersuchung verschiedener wichtiger Fragestellungen aus dem Bereich weich kondensierter Materie, die vorher nicht oder nur sehr schwer zugänglich waren. So wurden mit SLS und TRS sowie konduktometrisch erstmalig systematische Messungen zur Partikelkonzentrationsabhängigkeit der fluid-bcc bzw. bcc-fcc Phasenübergänge in elektrostatisch stabilisierten Systemen durchgeföhrt. Die Schermoduldaten beider Kristallstrukturen können sehr gut durch die Elastizitätstheorie atomarer Kristallsysteme beschrieben werden, wenn ein Debye-Hückel-Potential im Sinne des Poisson-Boltzmann-Cell Modells als Wechselwirkungspotential verwendet wird. Die ermittelten Phasengrenzen stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus molekulardynamischen Simulationen, wenn die in TRS-Messungen bestimmte Wechselwirkungsenergie zu Grunde gelegt wird. Weiter konnte erstmalig gezeigt werden, daß das Phasenverhalten und die elastischen Eigenschaften durch ein und dasselbe, experimentell zugängliche Wechselwirkungspotential beschrieben werden können.

Neben der Gleichgewichtsstruktur waren aus den Messungen auch Aussagen zur Verfestigungskinetik erhältlich. Bisher gab es insbesondere zur Nukleation nur für Hartkugelsysteme entsprechende Untersuchungen. Das hier gefundene Verhalten kann ebenfalls gut durch die klassische Nukleationstheorie beschrieben werden, wenn bei niedriger Unterkühlung der Schmelze ein Untergrund heterogener Keimung berücksichtigt wird. Aus den Nukleationsdaten wurden Oberflächenspannungen, kritische Keimradien und maximale Nukleationsraten ermittelt. Die kritischen Keimgrößen liegen bei hohen Partikelanzahldichten in der Größenordnung der Partikeldurchmesser. Dies spiegelt die starke Kristallisationstendenz und die schnelle Kristallisationskinetik in ladungsstabilisierten Systemen wieder. Man findet einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung des Kristallisationskeims und der effektiven Ladung: Aus einer Erhöhung der Ladung resultiert ein geringerer Anstieg der Nukleationsrate mit der Partikelkonzentration.

PTFE-Partikel zeigen auch bei hohen Konzentrationen nur geringfügige Mehrfachstreuung. Durch ihren Einsatz gelang erstmals eine systematische Untersuchung des Glasübergangs in hochgeladenen ladungsstabilisierten Systemen. Diese unterscheiden sich vor allem durch ihre extreme Kristallisationstendenz von früher untersuchten Hartkugelsystemen. Um den Glasübergang umfassend zu charakterisieren, wurden Messungen mit dem gesamten Methodenspektrum in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte im näherungsweise vollentsalzten Zustand durchgeführt. Bei hohen Partikelkonzentrationen konnten glasartige Strukturfaktoren identifiziert werden. Aus der Analyse der Schermodulmessungen konnte auf eine lokale bcc-Ordnung geschlossen werden. In DLS-Messungen konnte in der glasartigen Phase ein nichtergodisches Verhalten und innerhalb des zugänglichen Meßbereiches von mehreren Stunden keine Langzeitrelaxation mehr gefunden werden. Das beobachtete physikalische Verhalten legt die Existenz eines Bernalglases nahe. Weiter wurde ein qualitatives Bild für das physikalische Verständnis des Verlaufes des dynamischen Strukturfaktors in kolloidalen Festkörpern in Abhängigkeit von der Morphologie (grobkristallin, polykristallin, nanokristallin, glasartig) entwickelt. Der Glasübergang ist im Vergleich mit den in anderen kolloidalen Systemen und atomaren Systemen beobachteten Übergängen von sehr unterschiedlichem Charakter. Im verwendeten PTFE-System ist auf Grund der langreichweitigen stark repulsiven Wechselwirkung kein direkter Zugang des Glaszustandes aus der übersättigten Schmelze möglich. Der amorphe Festkörper entsteht hier aus einer nanokristallinen Phase. Die Keimrate steigt im zugänglichen Meßbereich annähernd exponentiell mit der Partikelanzahldichte, so daß man feststellen kann, daß der Glaszustand nicht durch Unterdrückung der Nukleation, sondern durch eine Forcierung derselben erreicht wird.

# Kapitel 10

## Anhang

### 10.1 Programme zur Experimentsteuerung

#### 10.1.1 Programm zum Auslesen des Lock-in-Verstärkers

```

10 OPEN "COM1: 9600,N,8,2,cs,ds,cd" FOR RANDOM AS #1
20 FileInit$ = "C:\Daten\Scher\DATEN.DAT"
25 CLS
30 INPUT "Eingabe : Pfad\File <1> fr Init : ", File$
40 IF File$ = "1" THEN FILE$ = FileInit$ ELSE FILE$ = "C:\DATEN\Scher\" + File$ +
".dat"
50 INPUT "Eingabe : Startwert der Rampe [xx.xxx Hz] : ", Start
60 INPUT "Eingabe : Endwert der Rampe [xx.xxx Hz] : ", Ende
70 INPUT "Eingabe : Schrittweite [xx.xxx Hz] : ", Schrittweite
80 OPEN FILE$ FOR OUTPUT AS #2
90 PRINT #1, "OUTX0"
100 WRITE #2, "Frequenz ", "x ", "Phase ", "Rampe"
110 Wert = Start - Schrittweite
120 WHILE Wert < Ende
130 Wert = Wert + Schrittweite
140 PRINT #1, USING "FREQ ###.####"; Wert
142 REM pause = 1
143 IF Wert > .3 THEN Pause = 5 / Wert
145 Start = TIMER
146 WHILE TIMER - Start < Pause: WEND
150 PRINT #1, "snap? 3,4,9"
160 INPUT #1, x, phi, F
170 PRINT "CH1 ="; x; "Phase ="; phi; "Frequenz ="; F
180 WRITE #2, F, x, phi, Wert
190 WEND
200 CLOSE #1
210 CLOSE #2
220 SOUND 800, 2

```

### 10.1.2 Programm zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme im SLS-Experiment

```

/* Programm für statische Lichtstremessungen */
#include <dos.h>
#include <io.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <ctype.h>
#include <bios.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#include <dir.h>
char s[_MAX_PATH];
char drive[_MAX_DRIVE];
char dir[_MAX_DIR];
char file[_MAX_FNAME];
char ext[_MAX_EXT];
long resps, ende;
char A [7];
char E [7];
char S [7];
char B [7];
char D [1];
char P [7];
char MOVE [11];
char tp[] = "TP";
char ts[] = "TS";
char cp[] = "CP";
char da[] = "DA";
char dv[] = "DV";
char dp[] = "DP";
char tf[] = "TF";
int mm_add;
char cmd_copy1[80];
char cmd_copy2[80];
char response[80];
char *cmd;
char cr[]={'\r'};
char *cmd_parse;
char Ende;
int cmd_num;
//int strttoi(char *name)
//{
// int i = 0, zahl;
// char *resp;
// while(name[i] != ' ')
// {
// resp[i] = name[i];
// i++;

```



```

// }
// resp[i] = '\0';
// zahl = atoi(resp);
// return(zahl);
//}
int pause =100;
int chan = 0, anzahl, zaehler;
int LPT_ADDR;
int ioaddr; // variable for getting the base address in hex
int mode; // specifies the Single-Ended = 16 and Differential = 8
int chans; // specifies the channels
//*****
// Name of Structure : ADDA_CONVTAB //
//*****
// Purpose : This structure is used in all A/D-D/A adapters //
// : for data conversion from analog value to //
// : digital value //
//***** *****
ADDA_CONVTAB
//*****
// 12-Bit A/D-D/A Adapter
// 0, 0.00 = minimum digital value to minimum analog value
// 0xff, 9.00 = number of resolution to maximum digital value
// 0.00, 9.00 = represents the voltage range ( 0V to 9V)
//*****
ADDA12_tab =
{ {0,0.00}, {0xff,9.00} }, // 12-bit resolution, 9V Unipolat A/D
{ {0.00,9.00},{0.00,9.00} } // Voltage range for 2 D/A
};
char *schritt_array[3] =
{
MOVE,
"1WS500",
"end"
};
char *posi_array[3] =
{
MOVE,
"1WS1000",
"end"
};
char *ab_array[2] =
{
"AB",
"end"
};
char *wo_array[3] =
{
"1TP",
"end"
};

```

```

};
char *pos_array[2] =
{
MOVE,
"end"
};
char *null_array[8] =
{
"1OA10000",
"1OH2000",
"1OL200",
"1OR1",
"1WS",
"1DH",
"1TP",
"end"
};
char *standart_array[9] =
{
"1KP1800",
"1KD8000",
"1KI50",
"1ILO",
"1FE500",
"1UF",
"1VA2000",
"1AC10000",
"end"
};
//*****
void Mess(int anum)
{
float sum, summe, mittel;
FILE *out;
out = fopen(s,"a");
clrscr();
do
{
gotoxy(28,5);printf("MESSUNG LÄUFT !");
gotoxy(16,7);printf("Sie können mit einem Tastendruck abbrechen");
strcpy(MOVE, "1PR");
strcat(MOVE, S);
mm_add=0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(schritt_array[cmd_num],"end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1,schritt_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2,schritt_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd,mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/

```

```

++cmd_num;
}
mm_add=0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(wo_array[cmd_num],”end”) != 0)
{
strcpy(cmd_copy1,wo_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2,wo_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd,mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,tp); /* test if ”tp” is last in command*/
mmread(response,mm_add);
++cmd_num;
}
gotoxy(22,10);printf(”Current Position: %s”, response);
// resps = strtol(response);
resps = atol(response);
summe=0;
for(zaehler = 0; zaehler < anzahl; zaehler++)
{
sum=ioget(anum,chan);
summe = summe + sum;
gotoxy(27,12);printf(”Spannung: %f”,sum);
gotoxy(27,13);printf(”Summe: %f”, summe);
delay(pause);
}
mittel=summe/anzahl;
gotoxy(18,15);printf(”Mittelwert bei %i Messungen: %f”, anzahl, mittel);
// delay(1000);
fprintf(out,”%s\t %f\n”, response, mittel);
}while( (resps < ende) && (!kbhit()) );
printf(”%s”,response);
}
void Anfang()
{
int ADDA;
clrscr();
strcpy(MOVE, ”1PA”);
strcat(MOVE, A);
{
mm_add=0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(posi_array[cmd_num],”end”) != 0)
{
strcpy(cmd_copy1,posi_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2,posi_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd,mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
++cmd_num;
}
}

```

```

}
mm_add=0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(wo_array[cmd_num],"end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1,wo_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2,wo_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd,mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,tp); /* test if "tp" is last in command*/
mmread(response,mm_add);
++cmd_num;
}
printf("\nCurrent Position: %s", response);
delay (1000);
clrscr();
ioinit(7); // for 7 adapters, but it may vary according to users'
// application
printf("Ansprechen der 12 Bit A/D D/A");
ioaddr = 760;
printf("\n Adresse: % int",ioaddr);
delay(1000);
// ADDA12 - set the adapter name; address and conversion table
ADDA = iosettype(ADDA12, ioaddr, ADDA12_tab);
Mess(ADDA);
}
void Abbruch()
{ clrscr();
mm_add=0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(ab_array[cmd_num],"end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1,ab_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2,ab_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd,mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
++cmd_num;
}
}
void Statik()
{ char aus;
long Beginn, Schritt, z;
clrscr();
printf("Geben Sie den Anfangswinkel in 1/1000° an: ");
scanf("%I", &Beginn);
printf("Geben Sie den Endwinkel in 1/1000° an: ");
scanf("%s", E);
ende = atol(E);
printf("Geben Sie die Schrittweite in 1/1000° an: ");
scanf("%I", &Schritt);

```

```

printf("Geben Sie die Anzahl der der zu mittelnden Meßwerte pro Winkel an : ");
scanf("%i", &anzahl);
printf("Geben Sie die Pause zwischen den Meßwerten in msec an: ");
scanf("%i", &pause);
z=Beginn-Schritt;
ltoa(z,A,10);
ltoa(Schritt,S,10);
getcwd(s,_MAX_PATH);
if(s[strlen(s)-1] !='\')
strcat(s,"\");
_splitpath(s,drive,dir,file,ext);
strcpy(drive,"C");
strcpy(dir,"\\Daten\\Statik");
strcpy(ext,"dat");
printf("\nGeben Sie den Filenamen an: ");
scanf("%s",file);
_makepath(s,drive,dir,file,ext);
printf("\nDer Pfad ist:\n %s", s);
fopen(s,"w+");
printf(" \n\n Auswahl: (1) Messung starten \n (0) Abbruch ");
aus = getch ();
switch(aus)
{
case '1': Anfang(); break;
case '0': Abbruch(); break;
}
}
void Nullen()
{ clrscr();
printf("Der Tisch wird auf Null gefahren und der Zähler zurckgesetzt ");
do
{
Ende = getch();
}
while (Ende == '<');
mm_add=0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(null_array[cmd_num],"end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1,null_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2,null_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd,mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
// test_response();
++cmd_num;
}
}
void Wo()
{ clrscr();
mm_add=0x340;

```

```

cmd_num = 0;
while (strcmp(wo_array[cmd_num], "end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1, wo_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2, wo_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd, mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
cmd_parse = strstr(cmd_copy2, tp); /* test if "tp" is last in command*/
mmread(response, mm_add);
++cmd_num;
}
}
void Position()
{
clrscr();
printf("Geben Sie die anzufahrende absolute Position in 1/1000° an: ");
scanf("%s", P);
strcpy(MOVE, "1PA");
strcat(MOVE, P);
mm_add = 0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(pos_array[cmd_num], "end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1, pos_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2, pos_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd, mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
++cmd_num;
}
}
void Standard()
{
clrscr();
printf("Die Standartwerte für den RTM80 sind eingestellt");
do
{
Ende = getch();
}
while (Ende == '<');
mm_add = 0x340;
cmd_num = 0;
while (strcmp(standart_array[cmd_num], "end") != 0)
{
strcpy(cmd_copy1, standart_array[cmd_num]); /* make 2 copies of command*/
strcpy(cmd_copy2, standart_array[cmd_num]);
cmd = strcat(cmd_copy1, cr);
mmsend(cmd, mm_add); /* pass command pointer & board addr.*/
++cmd_num;
}
}

```

```

test_response()
{
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,tp); /* test if "tp" is last in command*/
if (strcmp(cmd_parse,tp) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCurrent Position: %s",response);
}
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,ts);
if (strcmp(cmd_parse,ts) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCurrent Status: (See User's Manual for Interpretation) %s",response);
}
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,cp);
if (strcmp(cmd_parse,cp) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCompile Message: %s",response);
mmread(response,mm_add);
printf("\nCompile Message: %s",response);
}
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,dv);
if (strcmp(cmd_parse,dv) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCurrent Set Velocity: %s",response);
}
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,da);
if (strcmp(cmd_parse,da) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCurrent Set Acceleration: %s",response);
}
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,dp);
if (strcmp(cmd_parse,dp) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCurrent Desired Position: %s",response);
}
cmd_parse=strstr(cmd_copy2,tf);
if (strcmp(cmd_parse,tf) == 0)
{
mmread(response,mm_add);
printf("\nCurrent DC Motor Filters: %s",response);
}
}
void AD(int anum)
{
float count = 0;

```

```

int chan = 0;
clrscr();
while(1)
{
ioiset(anum, CHAN0, count); // send data at channel 0
clrscr();
gotoxy(28,2);printf("12-BIT A/D D/A TEST PROGRAM");
gotoxy(24,5);printf(" Channel Received Value");
{ // read data value from input port
printf("\n %2d %3.4f", chan, (float) ioiget(anum,chan));
}
printf("\n\n PRESS P to Pause, PRESS Q to Quit");
delay(500);
if ( (count*10) < 90 ) count += 0.5; else count = 0.0;
if(kbhit()) // function 1 returns 0 until a key is pressed
switch( toupper(getch() ) )
{
case 'Q': return; // quit test program
case 'P': getch(); // pause
}
}
}
void test12bit()
{
int ADR;
clrscr();
ioinit(7); // for 7 adapters, but it may vary according to users'
// application
do
{
printf("12 Bit A/D D/A");
ioaddr = 760;
printf("\n Adresse: % int",ioaddr);
delay(1000);
// ADDA12 - set the adapter name; address and conversion table
ADR= ioisetype(ADDA12, ioaddr, ADDA12_tab);
AD(ADR);
break;
}while(1);
}
void main ()
{ char cmd;
do
{
clrscr();
printf("Messprogramm \n\n");
printf(" STELLEN SIE IMMER ZUERST DIE STANDARDWERTE EIN ! \n\n");
printf("(0) Standard einstellen\n");
printf("(1) Statik messen\n");
printf("(2) Position anfahren\n");
}
}

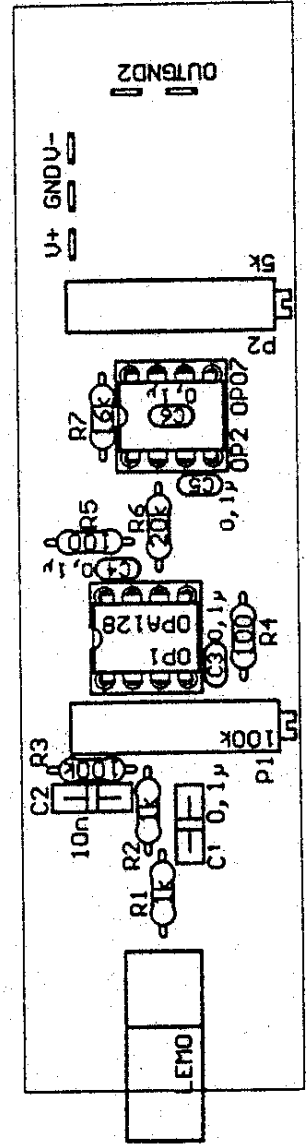
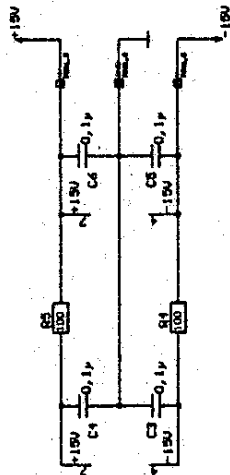
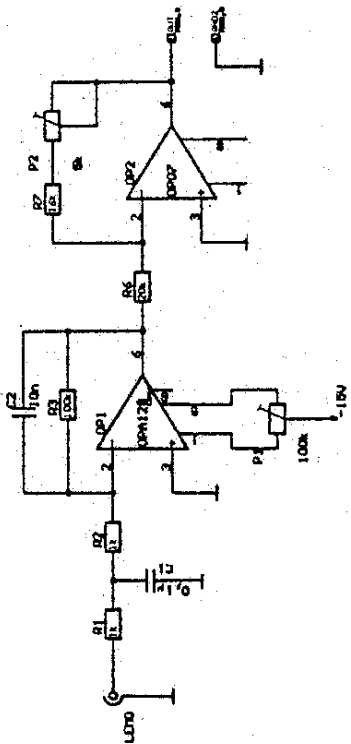
```



```
printf("(3) Null anfahren\n");
printf("(4) Positionsanzeige\n");
printf("(5) Photospannung auslesen\n");
printf("\n");
printf("\n");
printf("(SPACE) Abbruch\n");
printf("E(x)it \n");
cmd = getch ();
switch(cmd)
{
case '0' : Standard() ; break;
case '1' : Statik() ; break;
case '2' : Position() ; break;
case '3' : Nullen() ; break;
case '4' : {
Wo();
printf("\nCurrent Position: %s",response);
Ende = '<';
do
{
Ende = getch();
}
while (Ende == '<');
}
break;
case '5' : test12bit() ; break;
case ' ' : Abbruch(); break;
}
}
while (!((cmd == 'x') || (cmd == 'X')));
}
```

## 10.2 Schaltpläne

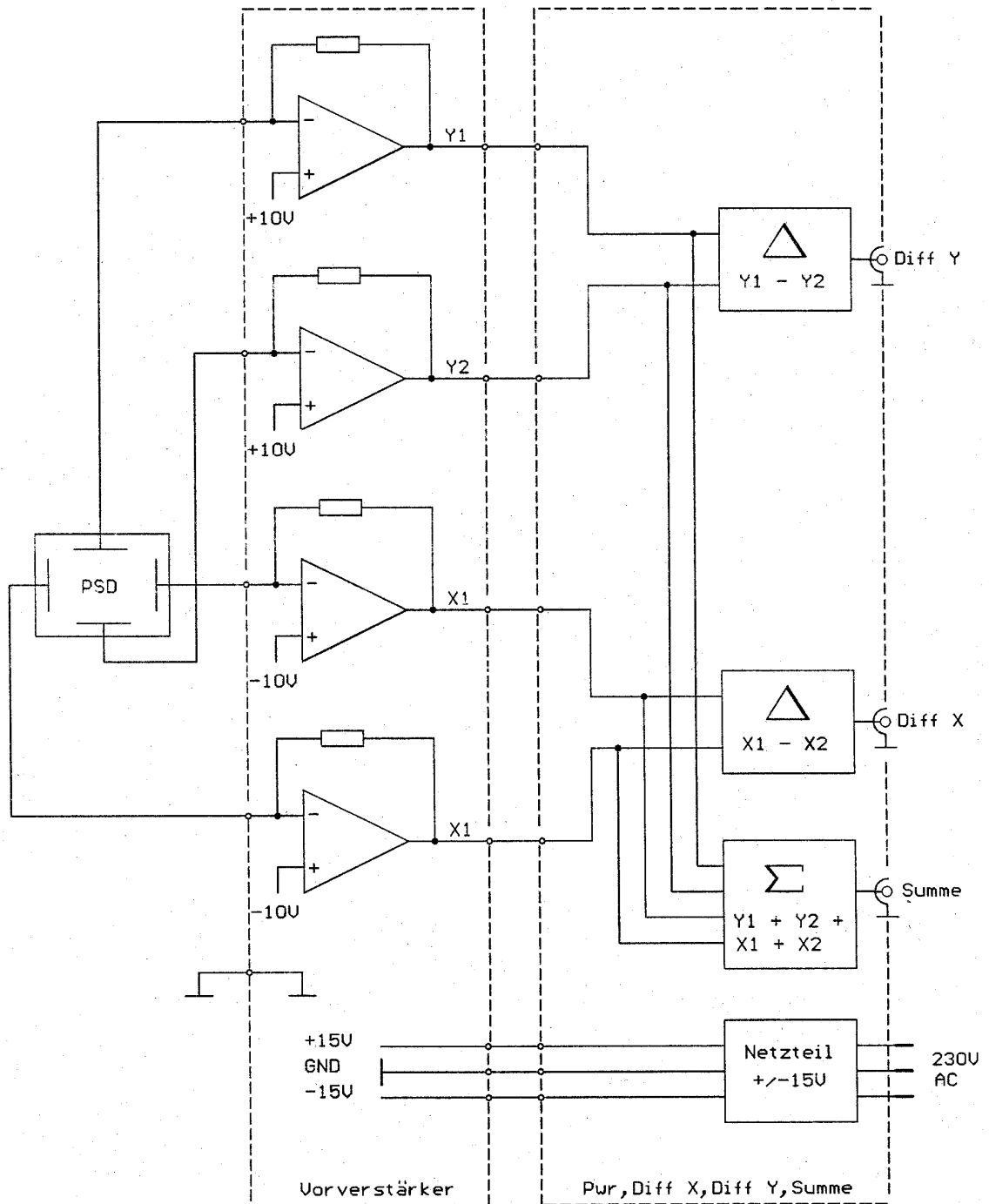
### 10.2.1 Schaltplan der Stromspannungswandlereinheit (SLS-Experiment)



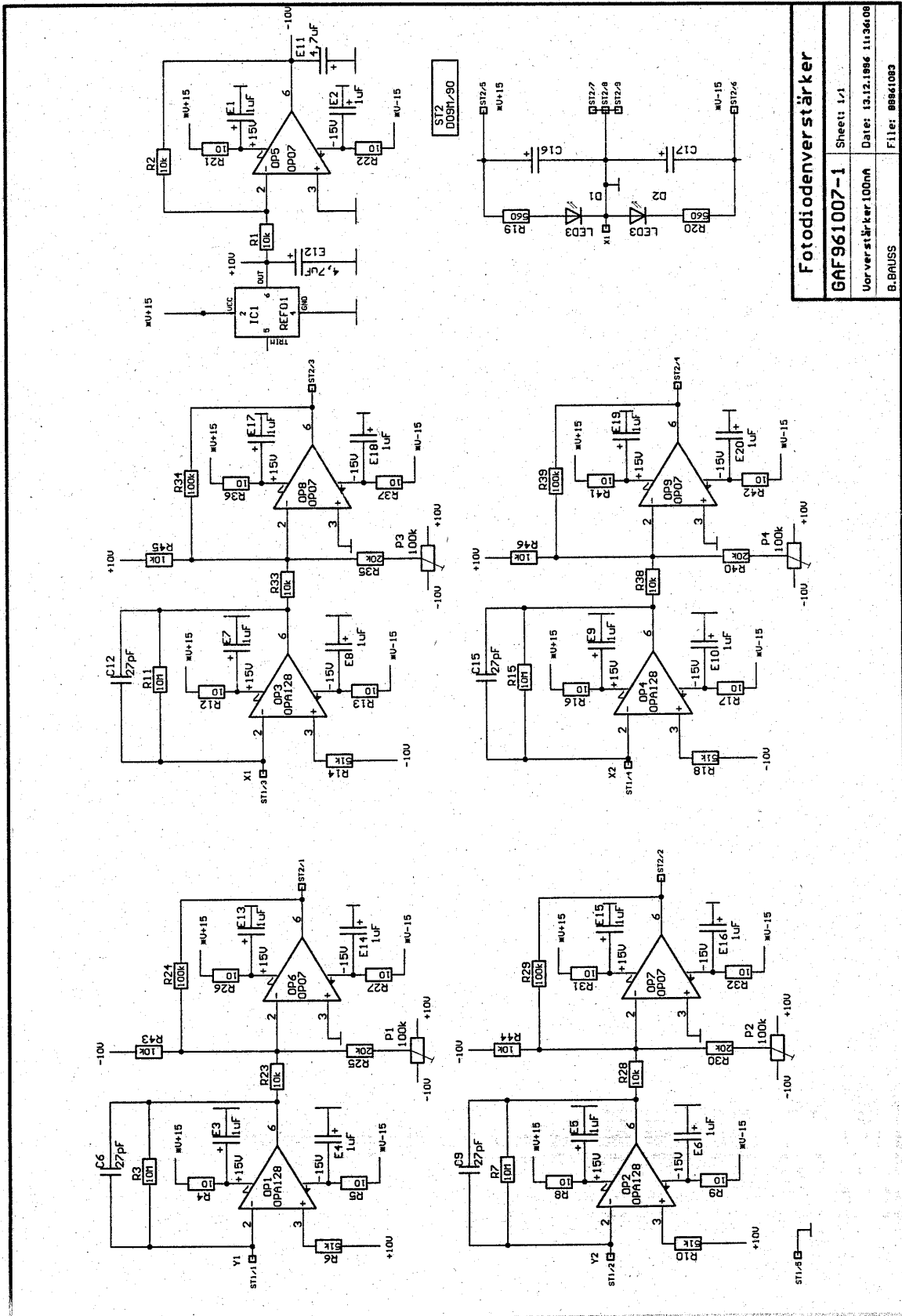
## 10.2.2 Blockschaltbild für die Verstärkereinheit des PSDs

Blockschaltbild Fotodiodenverstärker GAF961007-1/X2

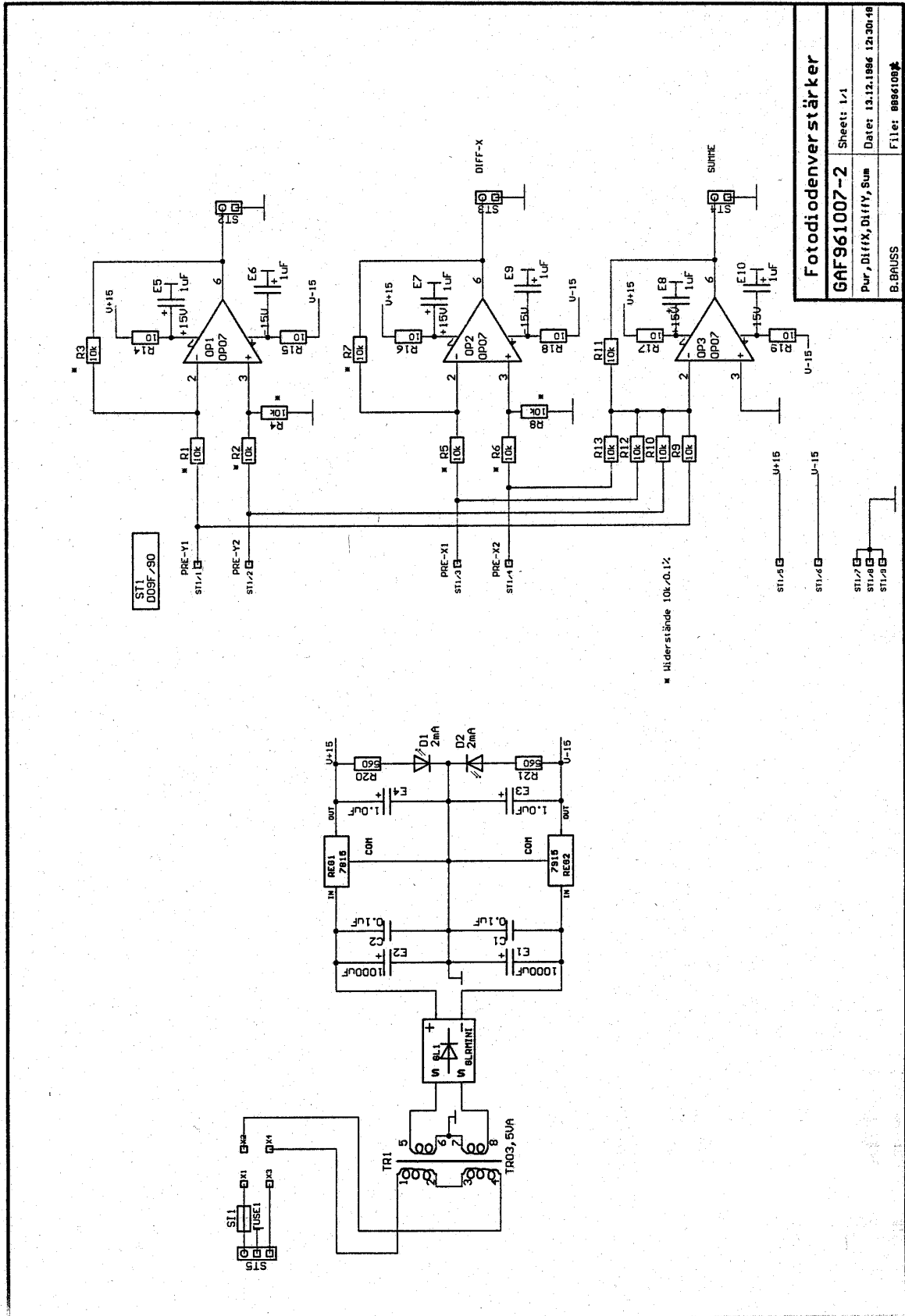
(GAF96100.sch, Orig3, eagle)



### 10.2.3 Schaltplan des Vorverstärkers des PSDs für niedrige Photoströme

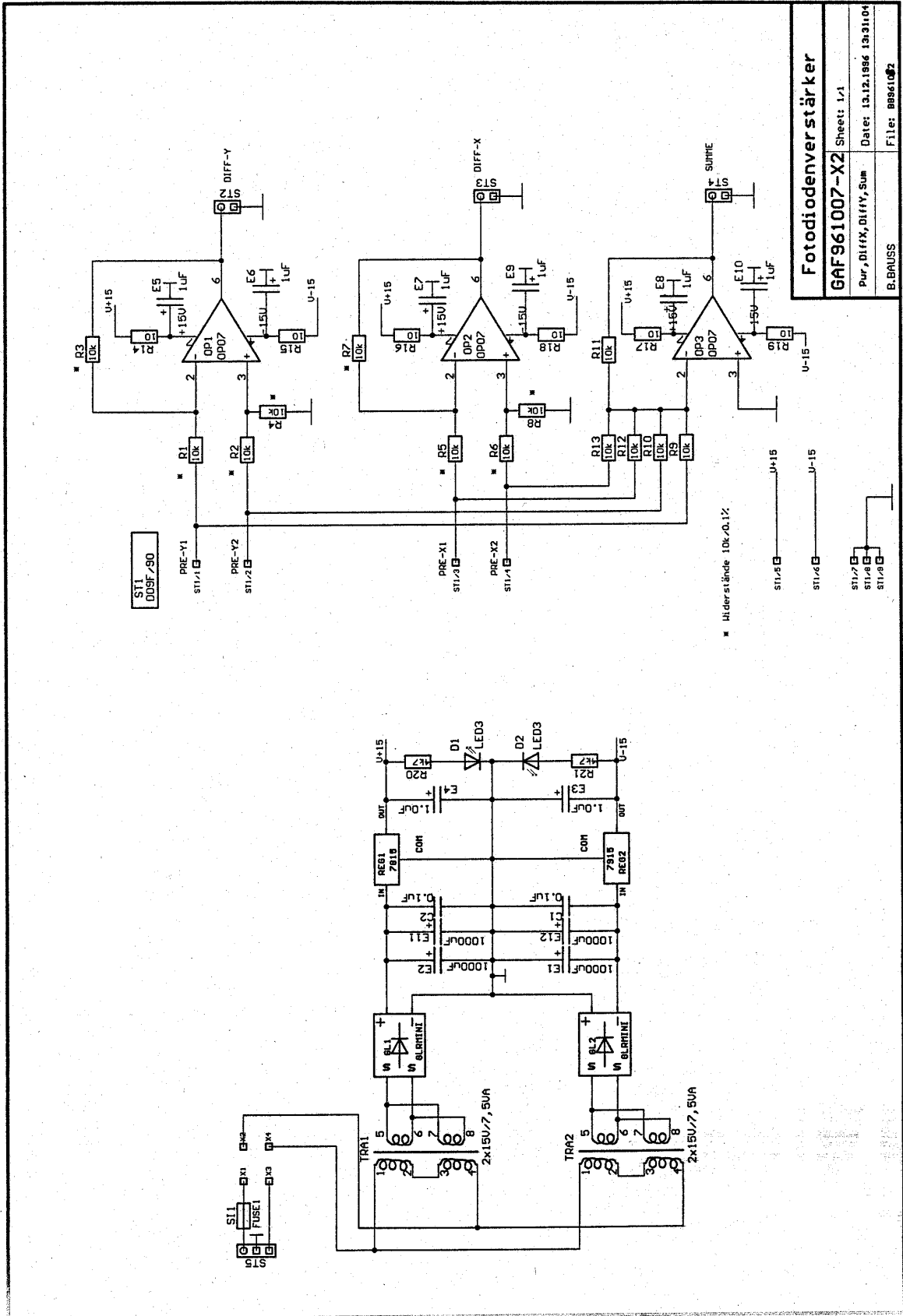


### 10.2.4 Schaltplan des Differenzenverstärkers des PSDs für niedrige Photoströme

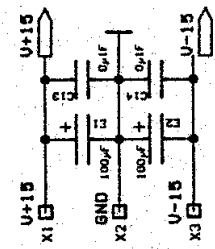
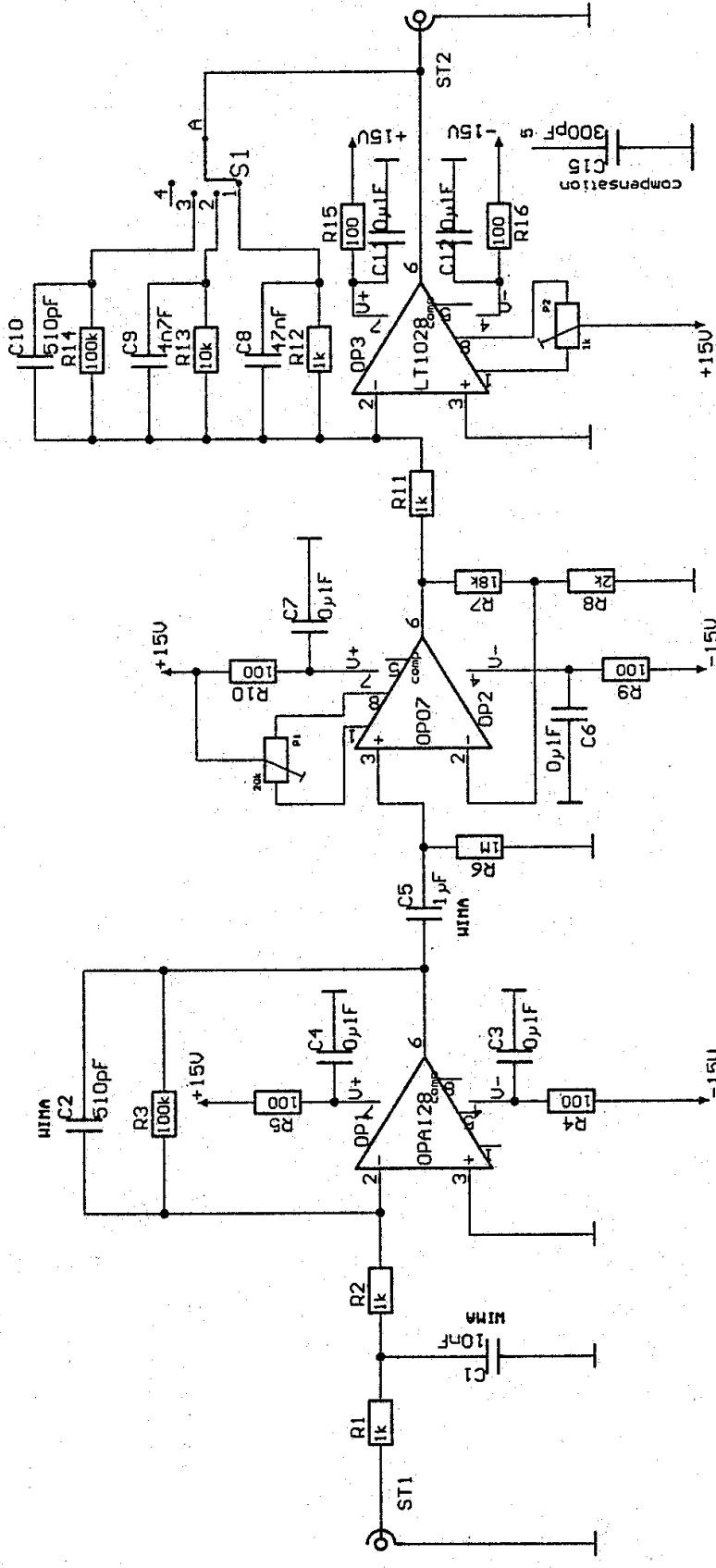




### 10.2.6 Schaltplan des Differenzenverstärkers des PSDs für mittlere Photoströme



10.2.7 Schaltplan der Stromspannungswandlereinheit (TRS-Experiment)





## Literaturverzeichnis

- [1] W. Härtl and H. Versmold, *J. Chem. Phys.* **88**, 7157 (1988).
- [2] R. K. Pandey and D. N. Tripathi, *Pr. J. of Phys.* **44**, 1 (1995).
- [3] J. C. Crocker and D. G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 352 (1994).
- [4] J. C. Crocker and D. A. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1897 (1996).
- [5] H. M. Lindsay and P. M. Chaikin, *J. Chem. Phys.* **76**, 3774 (1982).
- [6] E. Dubois-Violette, P. Pieranski, F. Rothen, and L. Strzelecki, *J. Phys.* **41**, 369 (1980).
- [7] T. Okubo, *Langmuir* **10**, 1695 (1994).
- [8] T. Okubo, *ACS Symposium Series* **548**, 364 (1994).
- [9] G. Brezesinski and H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide: Physikalisch Chemische Grundlagen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993.
- [10] P. Pieranski and F. Rothen, *J. d. Phys. C3* **46** (1985).
- [11] W. Luck, M. Klier, and H. Wesslau, *Die Naturwissenschaften* **14**, 37 (1963).
- [12] P. M. Chaikin, J. M. DiMeglio, W. Dozier, H. M. Lindsay, and D. A. Weitz, *Colloidal Crystals*, in *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, edited by S. A. Safran and N. A. Clark, page 65, New York, 1987, Wiley Interscience.
- [13] E. J. W. Verwey and J. T. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [14] D. Henderson and E. W. Grundke, *J. Chem. Phys.* **63**, 601 (1975).
- [15] S.-E. Phan et al., *Phys. Rev. E* **54**, 6633 (1996).
- [16] D. Debye and E. Hückel, *Physik Z.* **24**, 49, 185, 305 (1923).
- [17] D. Debye and E. Hückel, *Physik Z.* **25**, 97 (1924).
- [18] B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *Acta Physicochim USSR* **14**, 633 (1941).
- [19] G. Gouy, *J. Phys.* **9**, 457 (1910).
- [20] W. Luck, M. Klier, and H. Wesslau, *Berichte der Bunsengesellschaft* **67**, 84 (1963).
- [21] S. Alexander et al., *J. Chem. Phys.* **80**, 5776 (1984).
- [22] M. J. Stevens, M. L. Falk, and M. O. Robbins, *J. Chem. Phys.* **104**, 5209 (1996).

- [23] F. Bitzer, T. Palberg, H. Löwen, R. Simon, and P. Leiderer, *Phys. Rev. E* **50**, 2821 (1994).
- [24] W. D. Dozier, H. M. Lindsay, and P. M. Chaikin, *J. Phys. (Paris) Colloq.* (1985).
- [25] M. O. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
- [26] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, and T. Bellini, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4555 (1995).
- [27] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker, *Theoretische Physik, Band 9, Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Harri Deutsch, Frankfurt a. Main, 1987.
- [28] E. Allahyarov, H. Löwen, and S. Trigger, *Phys. Rev. E* **57**, 5818 (1998).
- [29] P. N. Pusey and W. v. Meegen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- [30] W. v. Meegen, P. N. Pusey, and P. Bartlett, *Phase Transitions* , 207 (1990).
- [31] W. C. K. Poon and P. N. Pusey, Phase transition of spherical colloids, in *Observations in Complex Fluids*, edited by M. Baus, pages 3–51, Amsterdam, 1995, Kluwer Academic Publishers.
- [32] W. G. Hoover and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).
- [33] L. V. Woodcock, *Ann. New York Acad. Sci.* **371**, 274 (1981).
- [34] D. Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **70**, 1474 (1983).
- [35] R. v. Roi and J. P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3082 (1997).
- [36] R. O. Watts and I. J. McGee, *Liquid State Chemical Physics*, Wiley-Interscience, New York, 1976.
- [37] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic press, London, 1990.
- [38] J. K. Dhont, *An Introduction to the Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [39] G. Nägele, M. Watzlawek, and R. Klein, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **104**, 31 (1997).
- [40] W. Härtl, *Untersuchung der statischen und dynamischen Eigenschaften von kolloidalen Dispersionen durch statische Lichtstreuung und Photonenkorrelationsspektroskopie*, PhD thesis, Dortmund, 1984.
- [41] A. J. Banchio, G. Nägele, and J. Bergenholtz, *J. Chem. Phys.* (in press).
- [42] E. B. Sirota et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1524 (1989).
- [43] D. Hessinger, Charakterisierung von Modell-Latex-Suspensionen, Master's thesis, Universität Mainz, 1997.

- [44] A. P. Gast and Y. Monovoukas, *Nature* **351**, 553 (1991).
- [45] Y. Monovoukas and A. P. Gast, *J. Colloid Inerf. Sci.* **128**, 2269 (1991).
- [46] M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, and T. Palberg, *Phys. Rev. E* **52**, 6415 (1995).
- [47] H. Löwen, *Physics Reports* **237**, 249 (1994).
- [48] R. D. Groot, *J. Chem. Phys.* **94**, 5083 (1991).
- [49] E. J. Meijer and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **94**, 2269 (1991).
- [50] L. P. Voegtli and C. F. Zukowski, *J. Colloid Inerf. Sci.* **141**, 79 (1991).
- [51] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, and T. Bellini, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4555 (1995).
- [52] F. Bitzer, *Lichtstreuexperimente an optisch anisotropen Suspensionen ladungsvaria-bler Kolloidpartikel*, PhD thesis, Konstanz, 1996.
- [53] R. Becker and W. Döring, *Ann. Physik* **24**, 719 (1935).
- [54] D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band X, Physi-kalische Kinetik*, Akademie Verlag, Berlin, 1990.
- [55] P. Haasen, *Physikalische Metallkunde*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [56] A. C. Zettelmoyer, *Nucleation*, Dekker, New York, 1969.
- [57] J. D. Verhoeven, *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Wiley, New York, 1975.
- [58] K. A. Jackson, *Prog. Solid State Chem.* **4**, 53 (1968).
- [59] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter, and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1733 (1986).
- [60] H. A. Wilson, *Phils. Mag.* **50**, 238 (1900).
- [61] M. R. Maaroufi, *Mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung von kolloidalen Schmelzen*, Master's thesis, Mainz, 1997.
- [62] T. Palberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R323 (1999).
- [63] B. J. Ackerson and K. Schätzel, *Phys. Rev. E* **52**, 6448 (1995).
- [64] C. Zener, *J. Appl. Phys.* **20**, 950 (1949).
- [65] D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V, Stati-stische Physik Teil I*, Akademie Verlag, Berlin, 1987.

- [66] S. M. Allen and J. W. Chan, *Acta Metall* **27**, 1085 (1979).
- [67] A. Stipp, PhD thesis, Mainz, in Vorbereitung.
- [68] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Material*, Longman Scientific and Technical, Hong Kong, 1990.
- [69] G. Parisi, *Physica A* **280**, 115 (2000).
- [70] F. F. Abraham, *J. Chem. Phys.* **72**, 359 (1980).
- [71] R. Kesavamoorthy, A. K. Sood, B. V. R. Tata, and A. K. Arora, *J. Phys. C* **21**, 4737 (1988).
- [72] I. Snook, W. v. Meegen, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* **43**, 6900 (1991).
- [73] W. Knaak, F. Mezei, and B. Farago, *Europhys. Lett.* **7**, 529 (1988).
- [74] W. Götze and L. Lücke, *Phys. Rev. A* **11**, 2173 (1975).
- [75] W. Götze, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, page 287, Amsterdam, 1991, Elsevier.
- [76] W. Götze and L. Sjörgen, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [77] W. v. Meegen and S. M. Underwood, *Phys. Rev. E* **49**, 4206 (1994).
- [78] S. I. Henderson, T. C. Mortensen, S. M. Underwood, and W. v. Meegen, *Physica A* **233**, 102 (1996).
- [79] W. v. Meegen and S. M. Underwood, *Nature* **362**, 616 (1993).
- [80] W. v. Meegen, S. M. Underwood, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1586 (1991).
- [81] W. v. Meegen and P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* **43**, 5429 (1991).
- [82] W. v. Meegen, *Transport Theory and Statistical Physics* **24(6-8)**, 1017 (1995).
- [83] C. Beck, W. Härtl, and R. Hempelmann, *J. Chem. Phys.* **111**, 8209 (1999).
- [84] W. Härtl, H. Versmold, and X. Zhang-Heider, *J. Chem. Phys.* **102**, 6613 (1995).
- [85] R. Simon, T. Palberg, and P. Leiderer, *J. Chem. Phys.* **99**, 3030 (1993).
- [86] A. Brands, H. Versmold, and W. v. Meegen, *J. Chem. Phys.* **110**, 1283 (1999).
- [87] A. Einstein, *Ann. d. Physik* **17**, 549 (1905).
- [88] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [89] T. G. M. v. de Ven, *Colloidal Hydrodynamics*, Academic Press, London, 1989.

- [90] P. N. Pusey and R. J. A. Tough, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **76**, 327 (1983).
- [91] P. Pusey, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, Amsterdam, 1991, Elsevier.
- [92] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **74**, 1 (1976).
- [93] C. W. J. Beenakker and P. Mazur, *Physica A* **126**, 349 (1984).
- [94] B. Cickocki and B. U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* **84**, 1049 (1988).
- [95] V. Degiorgio, R. Piazza, and R. B. Jones, *Phys. Rev. E* **52**, 2707 (1995).
- [96] G. Nägele, B. Mandl, and R. Klein, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **98**, 117 (1995).
- [97] J. A. Leegwater and G. Szamel, *Phys. Rev. A* **46**, 4999 (1992).
- [98] B. Cickocki and K. Hinsen, *Physica A* **166**, 473 (1990).
- [99] W. Hess and R. Klein, *Adv. Phys.* **32**, 173 (1983).
- [100] A. V. Blaaderen, J. Peetermans, G. Maret, and J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **96**, 4591 (1992).
- [101] D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.* **57**, 4814 (1972).
- [102] R. Zwanzig and B. Bixon, *Phys. Rev. A* , 2005 (1970).
- [103] U. Genz and R. Klein, *Physica A* **171**, 26 (1991).
- [104] G. Nägele, *Phys. Rep.* **272**, 217 (1996).
- [105] G. E. Murch and A. S. Nowick, *Diffusion in Crystalline Solids*, Academic press inc., Orlando, 1984.
- [106] R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy*, North Holland, Amsterdam, 1996.
- [107] R. Simon, *Selbstdiffusion in kolloidalen Suspensionen mit unterschiedlichen Ordnungsgrad*, PhD thesis, Konstanz, 1993.
- [108] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1191 (1961).
- [109] P. N. Pusey, *J. Phys. A: Math. Gen.* **11**, 119 (1978).
- [110] P. N. Pusey, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **293**, 429 (1979).
- [111] S. Flügge, *Handbuch der Physik, Band 7, Teil 1, Kristallphysik*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
- [112] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publications, Fort Worth, Philadelphia, San Diego, 1976.

- [113] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1910.
- [114] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 7, Elastizitätstheorie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- [115] W. Voigt, *Ann. Phys.* **33**, 573 (1889).
- [116] A. Reuss, *Z. angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [117] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 349 (1952).
- [118] Z. Hashin and S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids* **10**, 343 (1962).
- [119] R. Zeller and P. H. Dedericks, *Phys. Stat. Sol. (b)* **55**, 831 (1973).
- [120] R. W. Chan and R. Haasen, *Physical Metallurgy*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [121] J. Kottal, *Elastische Untersuchung von kolloidalen Festkörpern in der Nähe von Phasenübergängen*, Master's thesis, Konstanz, 1992.
- [122] T. Palberg et al., *J. Phys. III France* **4**, 457 (1994).
- [123] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* **6**, 2094 (1972).
- [124] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, London, 1967.
- [125] B. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley and Sons, New York, 1976.
- [126] H. C. V. der Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dove, New York, 1981.
- [127] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley Interscience, New York, 1998.
- [128] L. Rayleigh, *Phil. Mag.* **41**, 107, 274, 447 (1871).
- [129] P. Debye, *Ann. d. Physik* **46**, 809 (1915).
- [130] G. Mie, *Ann. d. Physik* **25**, 377 (1908).
- [131] A. Miller and W. J. Lenz, DAMIL Associates; Las Cruces, NM 88003, USA, 1998.
- [132] B. D'Aguzzo, R. Klein, J. M. Mendez-Alvarez, and G. Nägele, Polydisperse complex fluids, in *Complex Fluids*, edited by L. Garrido, New York, 1993, Springer.
- [133] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1986.
- [134] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading, Massachusetts, Menlo Park, California, London, Amsterdam, 1978.
- [135] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University

Press, Oxford, New York, 1998.

- [136] M. A. Krivoglaz, *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*, Springer, Berlin, 1996.
- [137] T. Yoshiyama, I. Sogami, and N. Ise, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2153 (1984).
- [138] I. S. Sogami and T. Yoshiyama, *Phase Transitions* **21**, 171 (1990).
- [139] P. Pieranski, E. Dubois-Violette, F. Rothen, and L. Strzelecki, *J. Phys.* **42**, 53 (1981).
- [140] W. Kossel and H. Vogel, *Ann. d. Physik* **23**, 45 (1935).
- [141] W. Kossel, *Ann. d. Physik* **26**, 533 (1936).
- [142] R. J. Carlson and S. A. Asher, *Applied Spectroscopy* **38**, 297 (1984).
- [143] C. Dux, *Strukturuntersuchung an schergeordneten Kolloidsuspensionen mittels Lichtstreuung, Neutronenstreuung und Röntgenstreuung*, PhD thesis, Aachen, 1997.
- [144] R. Pecora, *J. Chem. Phys.* **40**, 1604 (1964).
- [145] H. Z. Cummins, N. Knable, and Y. Yeh, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 150 (1964).
- [146] M. Hendrix and A. Leipertz, *Physik in unserer Zeit* **15**, 68 (1984).
- [147] J. C. Dainty, *Laser Speckle and Related Phenomena*, Springer, Berlin, 1984.
- [148] R. Brown, *Applied Optics* **26**, 4846 (1987).
- [149] R. Brown and A. P. Jackson, *J. Phys. E* **20**, 845 (1987).
- [150] H. S. Dhadwal and B. Chu, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 845 (1989).
- [151] T. Gisler et al., *Appl. Optics* **34**, 3546 (1995).
- [152] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum, New York, 1985.
- [153] B. Chu, *Laser Light Scattering*, Academic press inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1991.
- [154] K. S. Schmitz, *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, Academic press inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1990.
- [155] W. Brown, *Dynamic Light Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [156] Ch.Sinn, R. Niehüser, E. Overbeck, and T. Palberg, *Part. Part. Syst. Character.* **16**, 95 (1999).
- [157] V. Degiorgio, R. Piazza, M. Corti, and J. Stavans, *J. Chem. Faraday Trans.* **87**, 431 (1991).

- [158] S. E. Phan et al., Phys. Rev. E **60**, 1988 (1999).
- [159] P. Pusey and W. v. Meegen, Physica A **157**, 705 (1989).
- [160] J.-Z. Xue, D. J. Pine, S. T. Milner, X.-L. Wu, and P. M. Chaikin, Phys. Rev. **46**, 6550 (1992).
- [161] D. Bonn, H. Tanaka, G. Wegdam, H. Kellay, and J. Meunier, J. Europhys. Lett. **45**, 52 (1999).
- [162] J. Müller and T. Palberg, Progr. Coll. Polym. Sci. **100**, 121 (1996).
- [163] W. v. Meegen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Müller, Phys. Rev. E **58**, 6073 (1999).
- [164] W. v. Meegen and S. M. Underwood, Phys. Rev. Lett. **67**, 1586 (1991).
- [165] K. Schätzl, Appl. Opt. **32**, 3880 (1993).
- [166] J. F. Joanny, J. Coll. Int. Sci. **71**, 622 (1979).
- [167] E. Dubois-Violette, P. Pieranski, F. Rothen, and L. Strzelecki, J. Phys. **41**, 369 (1980).
- [168] M. Joanicot, M. Jorand, P. Pieranski, and F. Rothen, J. Phys. **45**, 1413 (1984).
- [169] W. Moore and D. Hummel, *Physikalische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, 1983.
- [170] D. Hessinger, M. Evers, and T. Palberg, Phys. Rev. E **61**, 5493 (2000).
- [171] L. E. Drain, *Laser Doppler Technique*, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- [172] M. Evers, Elektrophoretische Beweglichkeiten in Abhängigkeit des Salzgehaltes, Master's thesis, Universität Mainz, 1996.
- [173] E. Keser, Nichtveröffentlichte Messungen zur elektrophoretischen Mobilität, 1990.
- [174] N. Dingenouts and M. Ballauf, Macromolecules **31**, 7423 (1998).
- [175] M. Evers et al., Progr. Colloid Polym. Sci. **115**, 307 (2000).
- [176] K. Hahn, B. Ley, H. Schiller, and R. Oberthur, Colloid Polym. Sci. **264**, 1092 (1984).
- [177] K. D. Kim, L. H. Sperling, A. Klein, and B. Hammouda, Makromolecules **27**, 6841 (1994).
- [178] M. Joanicot et al., Progr. Colloid Polym. Sci. **270**, 806 (1990).
- [179] W. J. Hunt and C. F. Zukowski, J. Coll. Interf. Sci. **210**, 332 (1999).
- [180] W. J. Hunt and C. F. Zukowski, J. Coll. Interf. Sci. **210**, 343 (1999).



- [181] P. N. Pusey, J. M. Vaughan, and D. V. Willetts, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 1012 (1983).
- [182] F. L. Pedrotti and L. S. Pedrotti, *Introduction to Optics*, Prentice-Hall International, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993.
- [183] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamental of Photonics*, Wiley Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto Singapore, 1991.
- [184] K. Schätzel, Single-photon correlation techniques, in *Dynamic Light Scattering*, edited by W. Brown, Oxford, 1993, Clarendon Press.
- [185] R. Peters, Noise on photon correlation function and its effects on data reduction algorithm, in *Dynamic Light Scattering*, edited by W. Brown, Oxford, 1993, Clarendon Press.
- [186] K. Schätzel, *Inst. Phys. Conf. Ser* **77**, 185 (1985).
- [187] W. Karthe and R. Müller, *Integrierte Optik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1991.
- [188] A. Ghatak and K. Thyagarajan, *Introduction to Fiber Optics*, Cambridge University press, Cambridge, New York, Melbourne, 1998.
- [189] E. Neumann, *Single Mode Fibers*, Springer, Berlin, 1988.
- [190] R. T. Kersten, *Einführung in die Optische Nachrichtentechnik*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
- [191] T. Decker, Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper in der Nähe des Glasübergangs, Master's thesis, Universität Mainz, 1998.
- [192] S. I. Henderson, T. C. Mortensen, S. M. Underwood, and W. v. Megen, *Physica A* **233**, 102 (1996).
- [193] V. Grasso, F. Neri, and E. Fucile, *Appl. Optics* **36**, 2452 (1997).
- [194] P. Schurtenberger, *Lecture Notes for the Course on Light Scattering Techniques*, ETH Zürich, 1995.
- [195] M. Joanicot, M. Jorand, P. Pieranski, and F. Rothen, *J. Physique* **45**, 1413 (1984).
- [196] R. Piazza et al., *Progr. Coll. Polym. Sci.* **81**, 89 (1990).
- [197] J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley and Sons, New York, 1975.
- [198] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition*, CRC Press, London, Tokyo, 1994.
- [199] T. Palberg et al., *J. Phys. Chem.* **96**, 8180 (1992).
- [200] J. E. Seebergh and J. C. Berg, *Colloids and Surfaces A* **100**, 139 (1995).

- [201] P. N. Petsev and N. D. Denkov, *J. Coll. Int. Sci.* **149**, 329 (1992).
- [202] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloidal Science*, Academic Press, London, 1981.
- [203] Y. C. Shen and D. W. Oxtoby, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3585 (1996).
- [204] T. Palberg, W. Härtl, M. Deggelmann, E. Simnacher, and R. Weber, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **84**, 352 (1991).
- [205] T. Palberg et al., *J. Coll. Interf. Sci.* **169**, 85 (1995).
- [206] S. K. Lai, G. F. Wang, W. P. Peng, and J. L. Wang, *Physica B* **269**, 183 (1999).
- [207] B. J. Ackerson, *Phase Transitions* **21**, 2 (1990).
- [208] M. A. Rutgers, J.-Z. Xue, E. Herbolzheimer, W. B. Russel, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. E* **51**, 4674 (1995).
- [209] T. Palberg, *Curr. Opinion in Colloid Interf. Sci.* **607**, 2 (1997).
- [210] D. G. Grier and C. A. Murray, *J. Chem. Phys.* **100**, 9088 (1994).
- [211] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, J. C. Swindal, and C. D. Muzuy, *Phys. Trans.* **21**, 139 (1990).
- [212] K. E. Davis and W. B. Russel, *Adv. Ceram.* , 21 (1987).
- [213] K. Schätzl and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. E* **48**, 3766 (1993).
- [214] B. J. Ackerson and K. Schätzl, *Phys. Rev. E* **52**, 6448 (1995).
- [215] J. L. Harland and W. v. Meegen, *Phys. Rev. E* **54**, 6633 (1996).
- [216] Y. He, B. J. Ackerson, W. v. Meegen, W. Underwood, and K. Schätzl, *Phys. Rev. E* **54**, 5286 (1996).
- [217] W. v. Meegen and B. J. Ackerson, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **104**, 97 (1997).
- [218] A. Heymann, A. Stipp, C. Sinn, and T. Palberg, *J. Coll. Interf. Sci.* **206**, 119 (1998).
- [219] J. Schwarz, *Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an Kolloidkristallen*, Master's thesis, Konstanz, 1994.
- [220] T. Okubo, S. Okada, and A. Tsuchida, *J. Colloid and Interf. Sci.* **189**, 337 (1997).
- [221] T. Okubo and S. Okada, *J. Colloid and Interf. Sci.* **192**, 490 (1997).
- [222] T. Okubo, A. Tsuchida, and T. Kato, *Colloid and Polym. Sci.* **277**, 191 (1999).
- [223] M. R. Maaroufi, A. Stipp, and T. Palberg, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **108**, 83 (1998).
- [224] J. Liu, H. J. Schöpe, and T. Palberg, *Part. Part. Syst. Characterization* (in Press).

- [225] H. Ehrenreich and D. Turnbull, *Solid State Physics; Volume 45*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [226] J. Liu, PhD thesis, Universität Mainz, in Vorbereitung.
- [227] M. Medebach, PhD thesis, Universität Mainz, in Vorbereitung.
- [228] E. Bartsch, *Transport Theory and Statistical Physics* **24**, 1125 (1995).
- [229] B. J. Ackerson, *Physica A* **128**, 221 (1983).
- [230] J. Moriguchi, K. Kawasaki, and T. Kawakatsu, *J. Phys. II* **3**, 1179 (1993).
- [231] A. Meller and J. Stavans, *J. Phys. Rev. Lett.* **68**, 3646 (1992).
- [232] P. G. Bolhuis and D. A. Kofke, *Phys. Rev. E* **54**, 634 (1994).
- [233] W. v. Meegen, S. M. Underwood, and P. N. Pusey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 395 (1991).
- [234] L. K. Cotter and N. A. Clark, *J. Chem. Phys.* **86**, 6616 (1987).
- [235] W. Härtl, H. Versmold, and U. Wittig, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 1063 (1984).
- [236] S. K. Lai and G. F. Wang, *Phys. Rev. E* **58**, 3072 (1998).
- [237] S. K. Lai, W. J. Ma, W. v. Meegen, and I. K. Snook, *Phys. Rev. E* **56**, 766 (1997).
- [238] J. D. Bernal, *Nature* **185**, 68 (1960).
- [239] J. D. Bernal, *Nature* **188**, 908 (1960).
- [240] P. Wette, *Eigenschaften kolloidaler Festkörper: Nanokristalle, Mischkristalle, Gläser*, Master's thesis, Universität Mainz, 2000.
- [241] P. Bartlett, R. H. Ottewitt, and P. N. Pusey, *J. Chem. Phys.* **93**, 1299 (1990).
- [242] P. N. Pusey and W. v. Meegen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2083 (1987).
- [243] P. Bartlett, R. H. Ottewitt, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3801 (1992).
- [244] S. M. Underwood, W. v. Meegen, and P. N. Pusey, *Physica A* **221**, 438 (1995).
- [245] A. Imhof and J. K. G. Dhont, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1662 (1995).
- [246] T. Okubo and H. Fujita, *Coll. Polym. Sci.* **274**, 368 (1996).
- [247] S. Hachisu and S. Yoshimura, *Nature* **283**, 188 (1980).