

Konfokalmikroskopie an stabilen und metastabilen kolloidalen Hartkugel-Fluiden

**Interne Struktur, Kristallnukleation und
Kristallwachstum**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Achim Wolfgang Lederer

geb. in Essen
Mainz, den 09.02.2015

Erstgutachter: [Namen aus Datenschutzgründen entfernt]
Zweitgutachter: [Namen aus Datenschutzgründen entfernt]
Tag der mündlichen Prüfung: 30.06.2015

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Forschungsarbeit behandelt die experimentelle Untersuchung der Kristallbildung in metastabilen kolloidalen Suspensionen. Dabei wurde konfokale Mikroskopie an einem kolloidalen Hartkugelmodellsystem eingesetzt. Diese Methode liefert einen Einblick in die lokale Struktur des metastabilen Fluids und in die mikroskopischen Prozesse der Kristallnukleation.

Die globale Struktur des stabilen und metastabilen Fluids wurde mit der Percus-Yevick Theorie verglichen und es wurde eine gute Übereinstimmung für Volumenbrüche bis zu $\Phi \leq 0,45$ festgestellt. Für größere Volumenbrüche zeigten sich signifikante Abweichungen von der Theorie, die auf strukturelle Heterogenitäten hinweisen. Bereits unterhalb des Gefriervolumenbruchs wurden lokal geordnete Cluster vorgefunden, die mit ansteigendem Volumenbruch in Anzahl und Größe zunehmen. Die lokale Struktur des Fluids zeigt einen kontinuierlichen Anstieg der sechszähligen Symmetrieordnung als Funktion des Volumenbruchs. Die Beobachtungen zeigen, dass sich die Struktur des metastabilen Fluids kontinuierlich aus dem stabilen Fluid entwickelt und kein sprunghaftes Verhalten beim Gefrierpunkt zeigt.

Die homogene Nukleation wurde nahe dem Schmelzvolumenbruch untersucht und die Kristallisationskinetik über Ortsraumanalysetechniken gemessen. Kenngrößen der homogenen Nukleation wie die Grenzflächenspannung der prä-kristallinen Keime, die Nukleationsratendichte, die kritische Keimgröße und die Nukleationsbarriere konnten extrahiert werden, die alleamt in Übereinstimmung mit Literaturwerten sind. Die Ergebnisse weisen die Nützlichkeit der konfokalen Mikroskopie zur quantitativen Bestimmung der volumenbruchabhängigen Nukleationskinetik nach, die eine komplementäre Methode zu Lichtstreuexperimenten darstellt. Die Untersuchung der Verfestigungskinetik zeigte ein mehrstufiges Nukleationsszenario, bei dem zuerst nah-geordnete Cluster gebildet werden, die im weiteren Verlauf zu kristall-artigen Clustern transformieren. Ein mikroskopischer Eindruck konnte über die Verfolgung einzelner Cluster gewonnen werden. Zu Beginn finden sich im Inneren der Cluster neben HCP-Strukturen auch hexagonal nicht registrierte Stapelfolgen. Die Oberfläche der Cluster ist mit BCC- und fluid-artig geordneten Partikeln besetzt. Der hohe Anteil nah-geordneter Strukturen liefert einen direkten Nachweis der in Lichtstreuexperimenten und Simulationen beobachteten Precursor (Phys. Rev. Lett. **105**, 025701 (2010)). Im Inneren der Precursor bilden sich hexagonale Lagen, aus denen schließlich FCC-Strukturen entstehen. Vor der Nukleation zeigten sich keine strukturellen Korrelationen in dem metastabilen Fluid am Entstehungsort der Cluster. Die Cluster entstehen demnach spontan.

Die heterogene Nukleation an glatten und hexagonal strukturierten flachen Substraten wurde im Rahmen des DFG-Projekts SPP 1296 untersucht. Abhängig von der Gitterkonstante des Substrats zeigte sich eine unterschiedliche Kristallisationskinetik. Beim flachen Substrat und bei kommensurablen strukturierten Substraten wurde ein instantantes und unidirektionales Wachstum senkrecht zum Substrat beobachtet. Für große Abweichungen zwischen den Gitterkonstanten wurde hingegen ein verzögertes und ungerichtetes Wachstum vorgefunden. Anhand der Kristallisationskinetik und der direkten Messung der Benetzungswinkel konnte ein Übergang des Benetzungsverhaltens von einer vollständig benetzenden zu einer unvollständig benetzenden kristallinen Phase nachgewiesen werden, der in Molekulardynamiksimulationen vorhergesagt wurde (J. Chem. Phys. **136**, 044702 (2012)).

Abstract

This scientific work treats the experimental investigation of the crystal formation in meta stable colloidal suspensions. Confocal microscopy was used on a colloidal hard sphere model system. This method provides insight into the local structure of the meta stable fluid and into fundamental microscopic processes of crystal nucleation.

The global structure of the stable and the meta stable fluid was compared with the Percus Yevick theory and a good agreement was found for volume fractions less than $\Phi \leq 0,45$. At higher volume fractions, significant deviations from theory indicated structural heterogeneities. Even below the freezing volume fraction, locally ordered clusters appeared that grew in number and size with increasing volume fraction. The local structure of the fluid exhibited a continuous increase of six-fold symmetries as function of the volume fraction. This leads to the conclusion that the structure of the meta stable fluid emerges continuously from the stable fluid, showing no abrupt structural changes at freezing volume fraction.

Homogeneous nucleation was inspected near the melting volume fraction, providing a measure of the nucleation kinetics via real-space analysis techniques. To characterize homogeneous nucleation the interface tension of the pre-crystalline nucleus, the nucleation rate density, the critical nucleus size and the nucleation barrier height were extracted, all of which were in agreement with other publications. The results prove the utility of confocal microscopy in quantifying the nucleation rate densities as function of volume fraction complementary to light scattering experiments.

The investigation of the solidification kinetics showed a multi-step nucleation scenario, forming near-ordered clusters in the beginning. Later, local crystalline structures formed within these clusters. The development of individual clusters could be traced and a microscopic impression of the nucleation process was obtained. At the beginning, the clusters consisted of a core, showing a mixture of hexagonal unregistered regions and HCP-structures, that were surrounded by fluid-like ordered particles and by BCC-ordered particles. The near-ordered regions show evidence for the so called precursors observed in simulations and light scattering experiments (Phys. Rev. Lett. **105**, 025701 (2010)). Inside the precursor clusters hexagonal layers are formed. Eventually, FCC-structures arise from the hexagonal layers. Before the first appearance of the nucleus, no evidence for local structural correlations could be found at the nucleation site. Hence, the clusters appeared spontaneously.

As part of the DFG-project SPP 1296 the heterogeneous nucleation at smooth and hexagonal structured flat substrates was investigated. Depending of the lattice constant of the substrate a change in the crystallization kinetics was observed. At the smooth substrate and near commensurate structured substrates crystals grew instantaneously and unidirectional, perpendicular to the substrate. In contrast, at large mismatches between the lattice constants a delayed and isotropic growth was monitored. According to the crystallization kinetics and direct measurements of the wetting angle of the crystalline phase a wetting transition from a complete wetting to an incomplete wetting was proved as predicted by molecular dynamics simulations (J. Chem. Phys. **136**, 044702 (2012)).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Theoretischer Hintergrund	5
2	Kolloidale Suspensionen als Modellsysteme	7
2.1	Wechselwirkungen und Phasenverhalten	7
2.1.1	Die sterische Wechselwirkung	8
2.1.2	Elektrostatische Wechselwirkung	8
2.1.3	Das Phasenverhalten kolloidaler Systeme	9
2.1.4	Der Nutzen kolloidaler Modellsysteme	10
2.2	Das Phasenverhalten hartkugelhahnlicher Systeme	10
2.2.1	Das Hartkugel-Modellsystem	11
2.2.2	Polydisperse harte Kugeln	12
2.2.3	Der Einfluss weicher Wechselwirkungen	14
2.2.4	Das HK-Yukawa-Modell	15
2.3	Das PMMA-PHSA System als HK-Modellsystem	16
2.4	Zusammenfassung	17
3	Der fluid-kristalline Phasenübergang in kolloidalen Systemen	19
3.1	Die klassische Kristallisationstheorie	20
3.1.1	Die homogene Nukleation	20
3.1.2	Die Nukleationskinetik	21
3.1.3	Wachstum und Reifung	22
3.2	Die heterogene Nukleation	23
3.2.1	Der Einfluss flacher glatter Substrate	23
3.2.2	Der Einfluss sphärischer glatter Substrate	25
3.2.3	Der Einfluss periodisch strukturierter Substrate	25
3.3	Kritikpunkte der KNT	26
4	Die Struktur in Hartkugelsystemen	29
4.1	Charakterisierung der Struktur im Orts- und Impulsraum	29
4.2	Strukturelle Eigenschaften des Hartkugelfluids	30
4.2.1	Die Percus-Yevick-Theorie	31
4.2.2	Der Verlauf der PY-Strukturfunktionen	31
4.2.3	Die Verlet-Weis Korrektur	33
4.3	Die kristalline Struktur	34
4.4	Die lokale Struktur	35
5	Dynamik in kolloidalen Suspensionen	37
5.1	Beschreibung im Ortsraum	37
5.2	Das mittlere Verschiebungsquadrat	38
5.3	Beschreibung im Impulsraum	38
5.4	Die freie Diffusion	39

5.5	Konzentrierte Suspensionen	40
5.5.1	Kurzzeitregime	40
5.5.2	Langzeitregime	41
II	Experimentelle Methoden	43
6	Die konfokale Mikroskopie	45
6.1	Funktionsweise des Konfokalmikroskops	45
6.2	Die optische Auflösung	47
6.2.1	Bildgebung in linearen optischen Systemen	47
6.2.2	Auflösung des Hellfeldmikroskops	47
6.2.3	Die digitale Abtastung	48
6.2.4	Auflösung und Schärfentiefe des Konfokalmikroskops	49
6.3	Zeitauflösung	50
6.4	Konfokalmikroskopie an kolloidalen Systemen	51
6.5	Leica SP5	52
7	Lichtstremethoden	55
7.1	Aufbau des Lichtstreuexperimentes	55
7.2	Statische Lichtstreuexperimente	56
7.2.1	Die Formfaktormessung	57
7.2.2	Die Strukturfaktormessung	59
7.3	Dynamische Lichtstreuung	59
7.3.1	Die Autokorrelationsfunktionen	59
7.3.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	60
7.4	Mehrfachstreuung in der Lichtstreuung	61
7.5	Das Zweifarben Kreuzkorrelationsexperiment	61
8	Die Ortsraumanalyse	65
8.1	Datenaufbereitung	65
8.2	Identifizierung der Partikelkoordinaten	66
8.2.1	Methode des Helligkeitsschwerpunkts	67
8.2.2	Die Methode der OSF-Anpassung	67
8.2.3	Vergleich der Genauigkeit beider Methoden	69
8.3	Einzelpartikelverfolgung	71
8.3.1	Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrats	71
8.3.2	Bestimmung der Positionsfehler	71
8.4	Die Paarverteilungsfunktion	72
8.4.1	Berechnung der Paarverteilungsfunktion aus Strukturfaktoren	72
8.4.2	Die Modellierung des Hartkugelfluids	73
8.4.3	Polydisperse PY-Theorie	73
8.4.4	Der Einfluss von Messungenauigkeiten	74
8.4.5	Die Faltungsmethode zur Modellierung der Fehlerverbreiterung	75
8.4.6	Test der Faltungsmethode	76
8.4.7	Übersicht über die Modifizierungen der PY-Theorie	77
8.4.8	Zusammenfassung	77
8.5	Lokale Ordnungsparameter	79
8.5.1	Der hexatische Ordnungsparameter	79
8.5.2	Steinhardt-Ordnungsparameter	80

8.6	Clusterzuordnung über die Skalarproduktsmetrik	81
8.7	Strukturanalyse nach Lechner-Dellago	82
8.8	Test der Einstellungen	84
8.8.1	Der Cutoff-Abstand	84
8.8.2	Schwellenwerte	85
9	Präparative Vorarbeiten	87
9.1	Aufbereitung der Stammsuspension	87
9.2	Bestimmung des Massenbruchs	87
9.3	Bestimmung des Kernvolumenbruchs	88
9.4	Herstellung hexagonal strukturierter Substrate	88
9.5	Probenpräparation	90
9.5.1	Herstellung der Probenbehälter für die konfokale Mikroskopie	90
9.5.2	Reinigungsprozedur	91
9.5.3	Lösungsmittleigenschaften	91
9.5.4	Einstellung des Volumenbruchs	92
III	Messergebnisse	93
10	Charakterisierung der PMMA-Partikel ASM281B	95
10.1	Die Massendichte der PMMA-Partikel	95
10.2	Der Brechungsindex der PMMA-Partikel	95
10.3	Das Absorptions- und Emissionsspektrum des Farbstoffs	96
10.4	Die REM-Partikelgrößenverteilung	96
10.5	Größenbestimmung mit Lichtstreuungsmethoden	99
10.5.1	SLS	99
10.5.2	DLS	100
10.5.3	Quellungsverhalten	100
10.6	Das Gleichgewichtsphasendiagramm	101
10.7	Die Strukturen im Ortsraum	104
10.7.1	Die fluide Struktur	104
10.7.2	Die kristalline Struktur	105
10.8	Diskussion	106
10.8.1	Die Partikelgröße und die Polydispersität	106
10.8.2	Die Wechselwirkungseigenschaften	107
10.8.3	Der Quellungsfaktor	108
11	Untersuchungen zur Struktur des (meta-)stabilen Hartkugelfluids	111
11.1	Forschungsstand	111
11.2	Datenerfassung und in situ Bestimmung der Partikelanzahldichte	112
11.3	Bestimmung des PY-Durchmessers	114
11.4	Die fluide Struktur im Gleichgewicht: $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \leq 0,430$	115
11.5	Die fluide Struktur am Gefrierpunkt: $0,45 \leq \Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \leq 0,53$	117
11.6	Die Entwicklung des Strukturfaktors	118
11.7	Die Abweichungen des Strukturfaktors vom PY-Verlauf	120
11.8	Die lokale Struktur des Fluids	121
11.9	Zusammenfassung und Diskussion	124

12 Homogene Nukleation im Volumen	127
12.1 Forschungsstand	127
12.2 Probenpräparation und Datenerfassung	129
12.3 Die Clusteranalyse	130
12.3.1 Vorstellung der Auswertemethoden	130
12.3.2 Beschreibung der Kristallisationskinetik	131
12.3.3 Nukleationsratendichten	132
12.3.4 Bestimmung der Grenzflächenspannung	133
12.4 Die lokale Struktur	135
12.5 Die zeitliche Entwicklung einzelner Cluster	137
12.6 Diskussion	141
12.6.1 Vergleich der Grenzflächenspannungen	142
12.6.2 Vergleich der Nukleationsratendichten	142
12.6.3 Diskussion des Nukleationsszenarios	143
13 Kristallisation an hexagonal strukturierten Substraten	145
13.1 Forschungsstand	145
13.2 Datenaufnahme	147
13.2.1 Vorstellung der Proben	147
13.2.2 Positionierung des Probenausschnitts	147
13.2.3 Messvorgang	149
13.3 Das Lagenwachstum	149
13.3.1 Das Dichteprofil	149
13.3.2 Die zeitliche Entwicklung der Lagenzone	151
13.4 Die Struktur der Lagen	152
13.4.1 Voronoi-Zerlegung	152
13.4.2 Die 2d-Ordnungsparameteranalyse	153
13.5 Strukturentwicklung im Ortsraum	155
13.5.1 Die Morphologie der Cluster	157
13.5.2 Das Benetzungsverhalten	157
13.6 Zusammenfassung	158
IV Diskussion und Ausblick	161
14 Zusammenfassung	163
Anhang	166
A Formelsammlung	167
B Algorithmen	169
B.1 IDL-Codes	169
B.1.1 OSF-Anpassung	169
B.1.2 TiltCorrection	172
B.1.3 Ordnungsparameter	173
B.1.4 Clusteranalyse	177
B.1.5 Clusterzuordnung	178
B.1.6 Clusteranalyse	180
B.1.7 AssignCluster	180
B.1.8 2D-Clusteranalyse	185

B.1.9	Automatisierung	189
B.2	Mathematica-Codes	192
B.2.1	Chi-Quadrat	192
B.2.2	Faltungsmethode	193
B.2.3	PY-Strukturfaktor und PY-Paarverteilungsfunktion	194
B.2.4	Fouriertransformation $g(r) \rightarrow S(q)$	196
	Literaturverzeichnis	197
	Lebenslauf	211

Abkürzungsverzeichnis

BCC	kubisch innenzentriert (engl.: body centered cubic)
CDL	cis-Decahydronaphthalin
DLS	dynamische Lichtstreuung
DSK, DSL	Kurzzeit-, Langzeitselbstdiffusionskoeffizient
FAKF	Feldautokorrelationsfunktion
FCC	kubisch flächenzentriert (engl.: face centered cubic)
HCP	hexagonal dichteste Kugelpackung (engl.: hexagonal close packing)
HEX	hexagonal nicht registrierte Struktur
HK	Hartkugel
HM	Hellfeldmikroskop
HV	Hansen-Verlet
IAKF	Intensitätsautokorrelationsfunktion
IKKF	Intensitätskreuzkorrelationsfunktion
IDL	Interactive Data Language
KM	Konfokalmikroskop
KNT	klassische Nukleationstheorie
LBOP	lokale Orientierungsordnungsparameter (engl.: local bond orientational order parameter)
LIQ	fluid-artige Struktur (engl.: liquid-like structure)
LSC	Low Symmetry Cluster
MRCO	medium-range crystalline ordered cluster
MSD	mittleres Verschiebungsquadrat (engl.: mean square displacement)
NA	numerische Apertur
NN	nächster Nachbar
OSF	Objektbildfunktion (engl.: object spread function)
NRD	Nukleationsratendichte
PHSA	Polyhydroxystearinsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSD	Partikelgrößenverteilung (engl.: particle size distribution)
PSF	Punktbildfunktion (engl.: point-spread function)
PY	Percus-Yevick
RCP	zufällige hexagonal dicht gepackte Stapelung (engl.: random close packing)
RDG	Rayleigh-Debye-Gans
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHCP	zufällig hexagonal dichteste Kugelpackung (engl.: random hexagonal close packing)
SC	kubisch primitiv (engl.: simple cubic)
SLS	statische Lichtstreuung
TCE	Tetrachlorethen
TC-LS	Zweifarbigen Kreuzkorrelationsexperiment (engl.: two color dynamic light scattering)
TL	Tetrahydronaphthalin
VDW	Van-der-Waals
VW	Verlet-Weis
WK	Weichkugel
Y	Yukawa

Symbolverzeichnis

β	Kohärenzfaktor, Orientierungswinkel
d	Partikeldurchmesser
D_0, D_s^L, D_s^K	freier, Kurzzeit-, Langzeitselbstdiffusionskoeffizient
$\delta(x)$	Dirac'sche Delta-Distribution
ϵ_0, ϵ_r	elektrische Feldkonstante, Dielektrizitätszahl
ΔG	Gibbs-Energie
$\Delta\mu$	chemische Potentialdifferenz, Metastabilität
$\Phi, \Phi_C, \Phi_{\text{eff}}$	Volumenbruch, Kernvolumenbruch, effektiver Volumenbruch
Φ_F, Φ_M, Φ_G	Gefrier-, Schmelz-, und Glasübergangsvolumenbruch
$f(q, t)$	intermediäre Streufunktion
\mathcal{F}	Fouriertransformation
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
$G(\mathbf{r}, t)$	van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion
γ	Grenzflächenspannung
h, k, l	Millersche Indizes
η	Viskosität
J	Nukleationsratendichte
κ	inverse Abschirmlänge
k_B	Boltzmannkonstante
λ	Lichtwellenlänge, Kopplungsparameter
L	Objektgröße
m	Kohärenzparameter, Masse
N	Partikelanzahl
N_C	Clusteranzahl
N_X	Anzahl kristalliner Partikel
n	Brechungsindex
N_b	Anzahl nächster Nachbarn
Ψ_l	hexatischer Orientierungsordnungsparameter
$P(q)$	Partikelformfaktor
Q	Quellungsfaktor
\mathbf{q}	Streuvektor
q_{lm}	Steinhardt-Ordnungsparameter
q_l	rotationsinvarianter Steinhardt-Ordnungsparameter
\bar{q}_l	gemittelte Orientierungsordnungsparameter
\mathbf{r}	Ortsraumvektor
r	Radius, Abstand
ρ_N	Partikelanzahldichte
ρ	Massendichte
σ	Radienpolydispersität
S	Skalierungsfaktor
$S(\mathbf{q})$	statischer Strukturfaktor
$S(\mathbf{q}, t)$	dynamischer Strukturfaktor
T	Temperatur
τ_B	Brownsche Zeit
θ	Benetzungswinkel, Streuwinkel
$U(r)$	Wechselwirkungspotential
V	Volumen

w_l	rotationsinvarianter Steinhardt-Ordnungsparameter höherer Ordnung
$W(t)$	mittleres Verschiebungsquadrat
$X(t)$	Kristallinität
Y_{lm}	normierte Kugelflächenfunktion
Z	effektive Ladungszahl
S_{jk}	rotationsinvariantes Skalarprodukt

1 Einleitung

In der Grundlagenforschung werden speziell synthetisierte kolloidale Suspensionen als Modellsysteme eingesetzt, um physikalische Vorgänge in Flüssigkeiten, Festkörpern oder an Festkörperoberflächen zu studieren. Durch ausgereifte Syntheseverfahren und Präparationstechniken können die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln variabel durchgestimmt werden. Die verschiedenen Wechselwirkungen führen zu einem interessanten Phasenverhalten, bei dem fluide, kristalline und glasartige Strukturen auftreten können [1, 2]. Die Längenskalen der auftretenden Strukturen liegen im Bereich von sichtbarem Licht und erlauben eine einfache Untersuchung kolloidaler Suspensionen mit optischen Methoden [3–5]. Umordnungsprozesse finden aufgrund der langsamen Partikeldynamik auf experimentell zugänglichen Zeitskalen statt, anders als bei atomaren Systemen. Das kolloidale Modellsystem eignet sich durch die beobachtbaren Zeit- und Längenskalen sowie die durchstimmbare Wechselwirkung in vielen Bereichen besser zur Überprüfung der klassischen Konzepte der statistischen Mechanik, als dies in atomaren und molekularen Systemen der Fall ist [6, 7].

Von herausragendem Interesse ist der Übergang von einer metastabilen fluiden Phase in eine Kristallphase. Das Verständnis dieses Erstarrungsprozesses ist nicht nur aus Sicht der Grundlagenforschung interessant, sondern trägt zudem eine Schlüsselrolle für die gezielte Entwicklung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Nach klassischem Bild kann der Kristallisationsprozess in drei Zeitbereiche unterteilt werden: Nukleation, Kristallwachstum und Kristallreifung. Während die letzten beiden Prozesse weitgehend verstanden sind, ist die Nukleationsphase Bestandteil der aktuellen Forschung. In Ermangelung einer besseren Theorie wird oft die klassische Nukleationstheorie (KNT) zur Beschreibung des Nukleationsvorgangs verwendet [8–10]. Die KNT geht von einem strukturell und dynamisch homogenen metastabilen Fluid zu Beginn der Nukleationsphase aus. Energetische Fluktuationen führen zur Ausbildung von kleinen kristall-artig geordneten Bereichen. Wenn diese geordneten Bereiche eine kritische Größe überschreiten, kann der resultierende Keim unter Energieabnahme zu einem ausgedehnten Kristall wachsen. Andernfalls löst sich der vorgeordnete Bereich wieder auf. Die KNT liefert eine Parametrisierung der Nukleationsratendichte (NRD) und dient als Berechnungsgrundlage für wichtige Kenngrößen der Nukleation, wie die kritische Keimgröße, die Nukleationsbarriere und die Grenzflächenspannung des Keims. Diese KNT-Vorhersagen können mit Experimenten und Simulationen verglichen werden, um die Gültigkeit der KNT zu testen.

Zur Überprüfung der KNT ist die Verwendung eines Modellsystems mit definierten Wechselwirkungseigenschaften und überschaubarer Komplexität unabdingbar. Das einfachste thermodynamische System, das einen fluid-kristallinen Phasenübergang aufweist, ist das System harter Kugeln (HK), das voraussetzt, dass sich die Partikel nicht durchdringen können [11, 12]. Das einfache Wechselwirkungspotential macht das HK-System zu einem beliebten Modellsystem in der statistischen Physik. Pusey und van Megen wiesen anhand des Phasenverhaltens nach, dass kolloidale Suspensionen ein experimentelles Modellsystem für das HK-System darstellen können [13]. Das theoretische HK-System und das kolloidale HK-Modellsystem eignen sich hervorragend zur Untersuchung des fluid-kristallinen Phasenübergangs.

Durch den verstärkten Einsatz von Simulationen und Experimenten an kolloidalen Modellsystemen konnte das Wissen über den Kristallisationsvorgang in den letzten Jahrzehnten erheblich erweitert werden [14–18]. Der KNT gelingt die Beschreibung der Nukleation als Boltzmann-aktivierter Prozess, die sich qualitativ durch Experimente und Simulationen bestätigen lässt [19, 20]. Für HK-Systeme zeigen sich jedoch auch prekäre Abweichungen. Der Vergleich der Absolutwerte der NRD von kolloidalen HK-Systemen und Computersimulationen mit Vorhersagen der KNT schlägt um mehrere Größenordnungen fehl [10]. Zudem zeigt sich, dass die KNT die Höhe der Nukleationsbarriere stets unterschätzt.

Neben den quantitativen Diskrepanzen gibt es auch konzeptionelle Zweifel an der KNT: Aufgrund der diskreten Natur der Partikel ist die Annahme eines kontinuierlichen und isotropen Systems auf mikroskopischer Skala nicht gerechtfertigt. Die Situation ist besonders bei hohen Metastabilitäten problematisch, wenn die kritische Keimgröße in der Größenordnung weniger Partikelabstände ist.

Neuere Untersuchungen an HK-Systemen zeigen zudem ein klar vom klassischen Bild abweichendes Kristallisationsszenario [16, 20–24]. Nach dem neuen Bild ist die Nukleation ein zweistufiger Prozess: Vor der Erstarrung des Fluids wird ein vorkristalliner Nukleationsprozess beobachtet. Dabei bilden sich metastabile, nah-geordnete Cluster aus, die jedoch keine eindeutige kristalline Struktur aufweisen. Diese Bereiche konvertieren erst im späteren Verlauf zu kristallin geordneten Bereichen. Das Auftreten von mehrstufigen Nukleationsszenarien in Systemen mit unterschiedlicher Wechselwirkung wirft die Frage auf, ob es sich dabei um eine generelle Eigenschaft der Kristallisation handelt [25, 26].

Während Lichtstreuuntersuchungen zu weitreichenden Erkenntnissen über den Erstarrungsvorgang mittels ensemble-gemittelter Größen geführt haben, bleibt ein Einblick in die lokalen strukturellen Eigenschaften verwehrt. Eine zur Lichtstreuung komplementäre Methode ist die konfokale Fluoreszenzmikroskopie [27–30]. Diese ermöglicht zeitaufgelöste Messungen der Partikelkonfiguration im Ortsraum anhand von volumetrischen 3D-Aufnahmen. Die Methode ist ideal zur Untersuchung der lokalen strukturellen Eigenschaften auf Einzelpartikelebene und es kann ein mikroskopischer Eindruck des Nukleationsvorgangs gewonnen werden, der für die umfassende Beschreibung des Erstarrungsprozesses notwendig ist.

Die vorliegende Forschungsarbeit adressiert wichtige offene Fragen in der Beschreibung der Nukleation mit zeitaufgelöster konfokaler Mikroskopie an einem fluoreszenzmarkierten kolloidalen HK-Modellsystem.

In Computersimulationen wurde gezeigt, dass das HK-Fluid keineswegs homogen ist, sondern Bereiche mit unterschiedlicher Ordnung aufweisen kann [31, 32]. Insbesondere wurde im Strukturfaktor als auch in der Paarverteilungsfunktion eine Signatur vorgefunden, die auf strukturelle Heterogenitäten des HK-Fluids hindeutet. Die strukturellen Heterogenitäten zeigen sich bereits unterhalb des Gefriervolumenbruchs und erscheinen mit zunehmender Metastabilität ausgeprägter. Diese Merkmale sind in den gängigen theoretischen Konzepten zur Beschreibung der Struktur eines homogenen HK-Fluids nicht erklärbar.

Die Beobachtungen struktureller Heterogenitäten im Fluid stehen im Gegensatz zu der KNT-Annahme, dass zu Beginn der Nukleation ein homogenes Fluid vorliegt. Die lokale Struktur kann das Nukleationsszenario entscheidend beeinflussen und erfordert deswegen eine detaillierte Charakterisierung. Systematische experimentelle Untersuchungen zu der lokalen Struktur des (meta-)stabilen Fluids sind noch nicht erfolgt. In dieser Arbeit wird die lokale und die globale Struktur des (meta-)stabilen HK-Fluids als Funktion des Volumenbruchs untersucht. Ferner wird untersucht, ob sich die Strukturen im metastabilen und stabilen Fluid signifikant voneinander unterscheiden. Die Beobachtungen werden in Kapitel 11 diskutiert.

Bei der homogenen Nukleation aus einem metastabilen Fluid heraus weist die NRD Diskrepanzen zwischen Simulationsdaten und experimentellen Lichtstreuendaten auf. In dieser Forschungsarbeit wird eine Methode vorgestellt, die der Klärung der Frage dient, ob die Diskrepanzen zwischen Simulation und Lichtstreuexperimenten physikalischen Ursprungs sind, oder aus den unterschiedlichen Analysemethoden resultieren. Dabei werden die konfokalmikroskopischen Untersuchungen über eine Clusteranalyse ausgewertet und die Kristallisationskinetik im Ortsraum gemessen. Dies stellt eine zu Lichtstreuexperimenten komplementäre Methode zur Erfassung des Kristallisationsvorgangs dar und ermöglicht insofern die Überprüfung der Fehler zwischen verschiedenen Analysetechniken. In Kapitel 12 wird die Nutzbarkeit der Methode durch den Vergleich mit Literaturwerten für einen Volumenbruch diskutiert, bei dem nur geringe Abweichungen erwartet werden.

Nach neuen Erkenntnissen erfolgt die Kristallbildung aus dem metastabilen Fluid über die Ausbildung vorgeordneter Precursorbereiche. Die zeitliche Entwicklung der lokalen Struktur ist im Falle der Precursor-nukleation noch weitgehend unerforscht. Ein wichtiger Aspekt dieser Forschungsarbeit ist deshalb die zeitaufgelöste Beobachtung der homogenen Nukleation im Ortsraum. Zur mikroskopischen Validierung des Precursor-Bilds wird die lokale Struktur einzelner anwachsender Cluster als Funktion der Zeit verfolgt. Zudem wird in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, ob bereits vor der Bildung eines wachstumsfähigen Keims eine lokale Strukturänderung in dem Fluid entsteht.

Teile dieser Forschungsarbeit sind als Teilprojekt *Heterogene Nukleation und Mikrostruktur-bildung in kolloidalen Kristallen* in das Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft *Heterogene Keim- und Mikrostruktur-bildung: Schritte zu einem system- und skalenübergreifenden Verständnis* (SPP 1296) eingebettet. Heterogene Nukleation an Gefäßwänden oder Verunreinigungen ist oftmals unvermeidbar und steht insofern stets in Konkurrenz zur homogenen Nukleation. Durch den gezielten Einsatz von heterogenen Kristallisationskeimen kann zudem entscheidend Einfluss auf den Kristallisationsprozess und die resultierende Mikrostruktur genommen werden. Trotz seiner technischen Relevanz ist der Prozess der heterogenen Nukleation noch nicht hinreichend verstanden [33, 34].

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wird die Kristallisation an flachen, glatten Substraten und auf flachen, periodisch strukturierten Substraten untersucht. Die Kristallisation harter Kugeln an strukturierten Substraten wurde in mehreren Computersimulationen untersucht [35–38]. Es gibt jedoch nur wenige experimentelle Studien des Erstarrungsprozesses kolloidaler Modellsuspensionen in der Nähe von strukturierten Substraten [39–41]. Computersimulationen zeigen einen Übergang des Benetzungsverhaltens der kristallinen Phase bei Variation der Gitterkonstante eines triangulär strukturierten Substrats von einer vollständigen Benetzung hin zu einer unvollständigen Benetzung [36]. Der vorhergesagte Übergang von einer kommensurablen zu einer inkommensurablen Situation wird in dieser Forschungsarbeit experimentell überprüft. Im Fokus steht die Untersuchung des Benetzungsverhaltens der kristallinen Phase an dem Substrat und die daraus resultierende Wachstumskinetik. Die Untersuchungen zur Kristallisation an flachen strukturierten Substraten werden in Kapitel 13 beschrieben.

Nach dieser kurzen Einführung wird in Teil I ein Überblick über die theoretischen Grundlagen geliefert. Dabei werden die Eigenschaften kolloidaler Modellsuspensionen dargelegt, die theoretische Beschreibung des fluid-kristallinen Phasenübergangs im Rahmen der KNT eingeführt sowie die Struktur und Dynamik in kolloidalen HK-Systemen diskutiert.

In Teil II werden die Messmethoden und die Probenpräparation vorgestellt. Zuerst wird die konfokale Mikroskopie eingehend eingeführt. Die statische und die dynamische Lichtstreuung werden anschließend beschrieben. Dabei wird neben dem konventionellen Lichtstreaufbau

auch ein Zweifarbenkreuzkorrelationsexperiment beschrieben, das zur mehrfachstreuungsfreien Untersuchung der Partikeleigenschaften verwendet wird. In dem darauffolgenden Kapitel werden die Methoden zur Ortsraumanalyse vorgestellt. Dabei werden vor allem die im Rahmen dieser Forschungsarbeit entwickelten Methoden und Algorithmen beschrieben. Abschließend werden die Methoden zur Probenherstellung und zur Probenpräparation vorgestellt.

Der Teil III fasst die Untersuchungen zur Klärung unterschiedlicher physikalischer Fragestellung zusammen. Zunächst wird die Charakterisierung des verwendeten kolloidalen HK-Modellsystems beschrieben. Im darauffolgenden Kapitel werden die Untersuchungen zur lokalen und globalen Struktur des HK-Fluids im stabilen und meta-stabilen Bereich diskutiert. Anschließend werden die Untersuchungen der homogenen Nukleation im Volumen vorgestellt. Dabei wird sowohl auf die ensemble-gemittelte Verfestigungskinetik als auch auf das mikroskopische Bild der Kristallnukleation eingegangen. Im letzten experimentellen Kapitel wird das Kristallwachstum und das Benetzungsverhalten an glatten und periodisch strukturierten flachen Substraten untersucht.

Im abschließenden Teil IV werden die Messergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Untersuchungen gegeben.

Teil I

Theoretischer Hintergrund

2 Kolloidale Suspensionen als Modellsysteme

Als kolloidale Suspensionen werden mikroheterogene Systeme bezeichnet, die eine disperse Phase beinhalten, welche gleichmäßig in fein verteiltem Zustand in einem kontinuierlichen flüssigen Dispersionsmedium eingebettet ist. Die Partikel der dispersen Phase haben eine charakteristische Größe im Bereich $1 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$ [42, 43]. Dieser Größenbereich wird als mesoskopisch bezeichnet. In diesem Kapitel werden die relevanten Eigenschaften einkomponentiger kolloidaler Suspensionen zusammengefasst. Ein Überblick über die vielfältigen kolloidalen Systeme und deren Eigenschaften wird in der Fachliteratur gegeben [1, 42–44].

Kolloidale Partikel sind, bedingt durch den Herstellungsprozess, nicht identisch in Größe und Form, sondern unterliegen einer Partikelgrößenverteilung (PSD, engl.: particle size distribution). Man bezeichnet diese Eigenschaft als Polydispersität, wobei Abweichungen in der Form als Formpolydispersität und Abweichungen in der Kugelgröße als Größepolydispersität bezeichnet werden. Im Folgenden wird nur der Einfluss der Größepolydispersität berücksichtigt. Als Maß für die Polydispersität wird die relative Standardabweichung der Teilchengröße R vom Mittelwert R_0 , definiert:

$$\sigma^2 = \frac{\langle (R - R_0)^2 \rangle_{\text{PSD}}}{R_0^2} . \quad (2.1)$$

Mit der Rechenoperation $\langle \cdot \rangle_{\text{PSD}}$ wird ein mit der Partikelgrößenverteilung des Ensembles gewichteter Ensemblemittelwert gebildet. Im Folgenden wird dieser Parameter σ als Polydispersität bezeichnet. Partikel werden monodispers genannt, wenn sie eine sehr enge Partikelgrößenverteilung ($\sim 1\%$ - 2%) aufweisen.

Die Interaktion mit dem Dispersionsmedium beeinflusst die Partikelbewegung maßgeblich. Durch die Einbettung in einem viskosen Dispersionsmedium steht der Partikelbewegung stets die geschwindigkeitsabhängige Stokes-Reibung entgegen. Durch Fluktuationsbewegungen im Dispersionsmedium erfahren die Partikel eine zufällige Kraft, die im Mittel ungerichtet ist, aber zu einer Diffusionsbewegung der Partikel führt. Die Dynamik kolloidaler Suspensionen wird in Kapitel 5 diskutiert.

2.1 Wechselwirkungen und Phasenverhalten

Kolloidale Suspensionen zeichnen sich durch extrem große Grenzflächen bei kleinem Volumen aus. Deswegen sind die Eigenschaften einer kolloidalen Suspension vor allem durch die Oberflächenkräfte bestimmt. Vom Partikelvolumen abhängige Wechselwirkungen wie die Gravitation spielen hingegen eine untergeordnete Rolle bei kleinen Partikelgrößen. Auf kurzen Zeitskalen dominiert stets die Diffusionsbewegung. Erst auf langen Zeitskalen führen die Massendichteunterschiede zwischen der dispersen Phase und der kontinuierlichen Phase letztendlich zur Sedimentation. Abhängig von Partikelgröße, Viskosität und Massendichteunterschied können kolloidale Suspensionen über mehrere Stunden bis mehrere Monate gegenüber Gravitationseffekten stabil gehalten werden.

In kolloidalen Suspensionen tritt stets die attraktive Van-der-Waals (VDW) Wechselwirkung auf: Die Wechselwirkung zwischen fluktuierenden atomaren Dipolen auf angrenzenden Oberflächen führt zu einer kurzreichweitigen Attraktion, die die thermische Energie $k_B T$ um ein Vielfaches übersteigt. Bei Kontakt werden Kolloidpartikel durch die attraktive VDW-Wechselwirkung irreversibel gebunden, es kommt zur Koagulation. Deshalb sind kolloidale Suspensionen in der Regel instabil. Die Herstellung langzeitstabiler kolloidaler Suspensionen benötigt geeignete Stabilisierungsmechanismen.

In der Kolloidwissenschaft werden verschiedene Mechanismen zur Stabilisierung verwendet. Dazu bedarf es einer starken repulsiven Wechselwirkung, deren Reichweite größer als die Reichweite der VDW-Wechselwirkung ist. Die wichtigsten repulsiven Wechselwirkungen sind die sterische Wechselwirkung und die Wechselwirkung geladener Partikel.

2.1.1 Die sterische Wechselwirkung

Bei der sterischen Stabilisation werden die Partikeloberflächen mit lyophilen Polymerketten beschichtet. Ein Ende der Polymerketten ist dabei mit dem Partikel verbunden, das andere ist frei. Die lyophilen Polymerketten strecken sich, um eine möglichst große Benetzung mit dem Dispersionsmedium zu erzielen. Bei Annäherung zweier Partikel erhöht sich die Polymerkonzentration im Überlappbereich der Polymerketten. Die Überlappung erzeugt eine Abnahme des Konfigurationsraums der Polymerketten. Das bewirkt eine entropische Repulsion der Polymerketten, einhergehend mit einer zurücktreibenden Kraft zwischen den Partikeln. Die Wechselwirkung tritt nur für Partikelabstände $r < 2(R + l)$ auf, wobei R der Partikelradius und l die Kettenlänge ist. Je kleiner die Partikelabstände werden, desto größer wird die Repulsion zwischen den Partikeln. Über die Länge der Polymerketten kann die Reichweite der Wechselwirkung gesteuert werden. Im Grenzfall kleiner Kettenlängen mit starker Repulsion geht das System in das Hartkugelsystem über, das in Abschnitt 2.2.1 diskutiert wird.

2.1.2 Elektrostatische Wechselwirkung

Durch Dissoziation von Oberflächengruppen im Dispersionsmedium kann die Partikeloberfläche geladen sein. Die dissoziierten Oberflächengruppen und andere im Dispersionsmedium gelöste Fremdionen verteilen sich als Ionenwolke um das zentrale Kolloidpartikel und schirmen die Oberflächenladung ab. In einfacher Näherung beschreibt die Debye-Hückel Theorie das elektrostatische Potential in der Nähe des Zentralpartikels [45]. Im Rahmen dieser Theorie folgt die abschirmende Ionenwolke einer Boltzmann-Verteilung und führt zu einem exponentiell abklingenden Faktor, mit dem das Coulomb-Potential, das das elektrostatische Potential im Vakuum beschreibt, modifiziert wird. Das resultierende Potential wird als Yukawa-Potential bezeichnet, in Anlehnung an das formal gleiche Wechselwirkungspotential zwischen Neutronen und Protonen in der Kernphysik [46]. Das Yukawa-Potential beschreibt die Paarwechselwirkung zweier Partikel, deren Mittelpunkte sich im Abstand r befinden:

$$U_Y(r) = \frac{(Z e)^2 \exp(-\kappa(r - 2R))}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r (1 + \kappa R)^2} . \quad (2.2)$$

Der erste Term entspricht der Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei identischen Ladungen (Ladungszahl Z), der zweite Term beschreibt die Abschirmung durch die Ionen. Die inverse Abschirmlänge κ^{-1} ist über den Abstand definiert, bei dem das Potential auf $1/e$ abgefallen ist:

$$\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B \sum_i \rho_i z_i^2} . \quad (2.3)$$

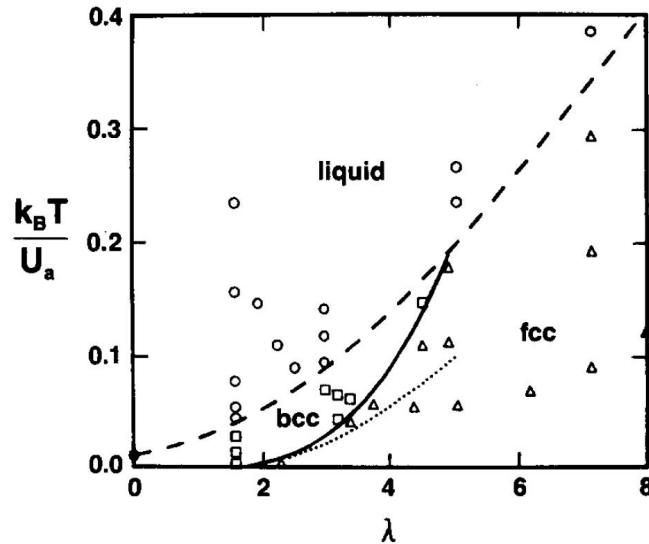


Abbildung 2.1: Phasendiagramm punktförmiger geladener Yukawa-Partikel von Robbins, Kremer und Grest [47]. Als Achsen dienen die effektive Temperatur $T_{\text{eff}} = k_B T / U_Y(r_{\text{NN}})$ und der Kopplungsparameter $\lambda = \kappa r_{\text{NN}}$. Als Referenzabstand dient der mittlere nächste Nachbarabstand r_{NN} . Abhängig von den Parametern liegt das System in einer flüssigen Phase, im BCC-Kristall oder im FCC-Kristall vor. Die Linien kennzeichnen die Phasengrenzen.

Die Bjerrumlänge $\lambda_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$ ist eine spezifische Größe des Dispersionsmediums. Die Größe ρ_i ist die Ionenanzahldichte und z_i die Valenz der i -ten Komponente. Neben den dissoziierten Gegenionen werden Fremdionen und durch Autoprotolyse des Dispersionsmediums entstandene Ionen bei der Summation berücksichtigt.

In stark geladenen Systemen sind die Größen Z und κ die Stellschrauben für Stärke und Reichweite der Wechselwirkung. Durch die gezielte Variation der Partikelladung und der Ionenkonzentration kann die Wechselwirkung in einem großen Parameterbereich eingestellt werden und es können sowohl kurzreichweitige als auch langreichweitige Wechselwirkungen realisiert werden.

2.1.3 Das Phasenverhalten kolloidaler Systeme

Durch die vielfältigen Wechselwirkungen zeigen kolloidale Suspensionen ein komplexes Phasenverhalten. Die auftretenden Phasen sind dabei analog zu den Phasen in atomaren oder molekularen Systemen und können fluid, kristallin oder amorph sein [1].

Die typischen Partikelanzahldichten kolloidaler Systeme ($\rho_N \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$) sind um ca. 10 Größenordnungen kleiner als in atomaren Systemen ($\rho_N \sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$). Die Paarwechselwirkungsenergien liegen hingegen in der gleichen Größenordnung (1–100 eV). Durch die großen Abstände ist die Energiedichte kolloidaler Systeme jedoch gering und kolloidale Festkörper sind wesentlich schwächer gebunden als atomare Festkörper. Offensichtlich wird das bei Betrachtung des Schermoduls: Die Schermodule kolloidaler Festkörper liegen im Pa Bereich, die atomarer Festkörper im GPa Bereich.

Beispielhaft ist in Abbildung 2.1 das Phasendiagramm monodisperser ladungsstabilisierter Partikel nach Robbins et al. [47] dargestellt. Zum Vergleich mit atomaren Systemen, deren Phasendiagramme in der Regel als Funktion der Temperatur und eines Kopplungsparameters aufgetragen werden, werden die inverse Wechselwirkungsstärke $T_{\text{eff}} = k_B T / U_Y(r_{\text{NN}})$ gegen

den normierten Kopplungsparameter $\lambda = \kappa r_{\text{NN}}$ aufgetragen. Die Größe T_{eff} wird auch als effektive Temperatur bezeichnet. In kolloidalen Systemen wird zur Variation der effektiven Temperatur die Wechselwirkungsstärke anstelle der Systemtemperatur variiert. Die mittlere Distanz zwischen den Partikeln r_{NN} dient als Bezugswert für die Wechselwirkungsstärke und für den Kopplungsparameter. Ein kleiner Kopplungsparameter entspricht einer langreichweitigen Wechselwirkung, ein großer Kopplungsparameter einer kurzreichweitigen Wechselwirkung. Es bilden sich mehrere Bereiche aus: Für eine geringe Wechselwirkungsstärke (hohe effektive Temperatur) befindet sich das System in der fluiden Phase. Bei hoher Wechselwirkungsstärke (niedrige effektive Temperatur) ist die kristalline Phase stabil. Abhängig vom Kopplungsparameter liegt die kristalline Phase BCC-geordnet (langreichweitige Wechselwirkung, kleine Kopplung) oder FCC-geordnet (kurzreichweitige Wechselwirkung, große Kopplung) vor. Das Phasendiagramm für den Grenzfall monodisperser harter Kugeln ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Es wird in Abschnitt 2.2.1 umfassend diskutiert.

2.1.4 Der Nutzen kolloidaler Modellsysteme

Kolloidale Systeme haben sich als nützlich für die Beobachtung des kristallinen Phasenübergangs herausgestellt [2, 7, 48]. Der besondere Nutzen gegenüber atomaren Systemen im Bezug auf das Studium des Phasenübergangs wird im Folgenden aufgeführt:

- Das durchstimmbare Wechselwirkungspotential geladener Partikel und das besonders einfache Wechselwirkungspotential harter Kugeln machen derartige kolloidale Systeme zu idealen Modellsystemen, um Phasenübergänge zu studieren.
- Die latente Wärme, die bei der Kristallisation freigesetzt wird, ist gering und kann an das Dispersionsmedium abgegeben werden. In atomaren Systemen beeinflusst der Abtransport der latenten Wärme die Phasenumwandlung oftmals entscheidend.
- Das Aufschmelzen kolloidaler Festkörper durch Scherung stellt eine einfache Möglichkeit dar, ein metastabiles Fluid herzustellen. Die für den Phasenübergang relevanten Wechselwirkungsparameter bleiben dabei konstant.
- Die Partikelabstände im Bereich von sichtbarem Licht ermöglichen ein Studie des Verhaltens mit optischen Methoden. Diese sind zerstörungsfrei und können in situ durchgeführt werden.
- Durch die verhältnismäßig langsame Partikeldynamik in einem viskosen Dispersionsmedium und die vergleichsweise geringe Unterkühlung dauern Phasenübergänge typischerweise Minuten bis Tage. Dies ermöglicht zeitaufgelöste Messungen des Erstarrungsvorgangs. Die Zeitskalen atomarer Systeme sind hingegen sehr kurz und für experimentelle Methoden oft unzugänglich.
- Kolloidale Systeme ermöglichen die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens in der Nähe von glatten Substraten, im Gegensatz zu atomaren Systemen, bei denen Oberflächenrauheiten in der Größenordnung des Gitterabstands unvermeidbar sind.

2.2 Das Phasenverhalten hartkugelähnlicher Systeme

In dieser Arbeit werden kolloidale Suspensionen als Modellsystem zur Untersuchung von Phasenübergängen in der Physik der kondensierten Materie verwendet. Dabei wird das denkbar einfachste System der statistischen Physik modelliert, das Hartkugelsystem (HK). In diesem

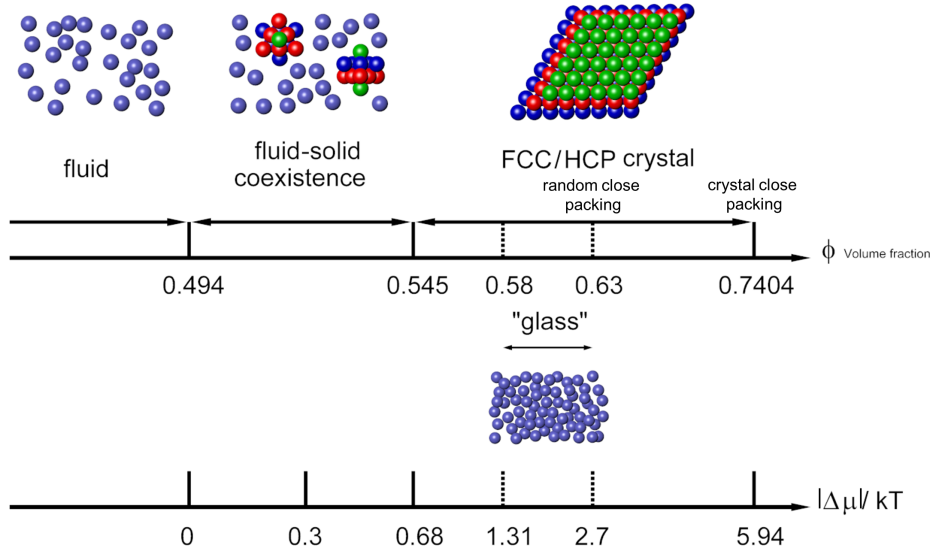


Abbildung 2.2: Das Phasendiagramm monodisperser harter Kugeln nach Hoover und Ree [49]. In der Abbildung ist zudem der Glaspunkt nach Pusey und van Megen [50] eingezeichnet. Auf der unteren Achse ist die chemische Potentialdifferenz zwischen der fluiden Phase und der kristallinen Phase aufgetragen. Die Abbildung ist aus [51] entnommen.

Abschnitt werden die Eigenschaften des HK-Systems und hartkugelähnlicher Systeme zusammengefasst und die Eignung kolloidaler Suspensionen als Modellsystem für harte Kugeln allgemein diskutiert.

2.2.1 Das Hartkugel-Modellsystem

Das denkbar einfachste thermodynamische System, welches einen fluid-kristallinen Phasenübergang erster Ordnung und einen Glasübergang aufweist, ist das System monodisperser harter Kugeln. Dabei wird angenommen, dass zwei Kugeln mit identischem Radius R sich nicht durchdringen können. Für größere Abstände beeinflussen sich zwei Kugeln nicht direkt, das Wechselwirkungspotential ist null. Um dies zu realisieren, wird das Wechselwirkungspotential unendlich groß, wenn der Abstand beider Kugeln kleiner oder gleich der Summe beider Kugelradien ist:

$$U_{\text{HK}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq 2R \\ 0 & \text{für } r > 2R \end{cases} . \quad (2.4)$$

Diese Wechselwirkung ist rein repulsiv. Eine Besonderheit des Hartkugelsystems ist die Temperaturunabhängigkeit der Gleichgewichtsstrukturen. Durch das nicht-endliche Wechselwirkungspotential ist die Temperatur als Energieskala für die Gleichgewichtsphasen bedeutungslos. Für monodisperse harte Kugeln ist damit der Volumenbruch Φ der einzige Systemparameter. Dieser gibt das Verhältnis von durch Partikel ausgefülltem Volumen zum Gesamtvolumen der Probe an. Der Volumenbruch Φ ist über das Partikelvolumen eines Einzelpartikels $V_P = \frac{4\pi}{3}R^3$ mit der Partikelanzahldichte $\rho_N = \frac{N}{V_{\text{Gesamt}}}$ verknüpft:

$$\Phi = N \frac{V_P}{V_{\text{Gesamt}}} = \rho_N \frac{4\pi}{3} R^3 . \quad (2.5)$$

N ist dabei die Partikelanzahl im Gesamtvolumen V_{Gesamt} .

Simulationen von Alder und Wainwright [11] sowie Wood und Jacobson [12] zeigten bereits in den 1950er Jahren Anzeichen dafür, dass ein Fluid harter Kugeln einen Gefrierübergang aufweist. Die Existenz des Gefrierübergangs ist allein durch eine Entropiezunahme des Gesamtsystems begründet. Im kristallinen Zustand steht jedem Einzelpartikel mehr Bewegungsfreiraum zur Verfügung als im Fluid. Dadurch gewinnt das System mehr Entropie, als durch die zwangsläufige Besetzung regelmäßiger Gitterpunkte benötigt wird.

Die genaue Position der Phasengrenzen wurde erstmals von Hoover und Ree [49] bestimmt. Diese Phasengrenzen sind in Abbildung 2.2 anschaulich dargestellt. Unterhalb des Gefriervolumenbruchs ($\Phi_F = 0,494(2)$) ist das Fluid die Gleichgewichtsphase. Oberhalb des Schmelzvolumenbruchs ($\Phi_M = 0,545(2)$) ist die Gleichgewichtsphase der Kristall. Dazwischen erstreckt sich ein Koexistenzbereich, in dem sowohl fluide Bereiche (loser gepackt: $\Phi = \Phi_F$) als auch kristalline Bereiche (dichter gepackt: $\Phi = \Phi_M$) vorliegen. Der Anteil beider Phasen wird über die Hebel-Regel bestimmt, die besagt, dass der Anteil kristallin geordneten Volumens im Koexistenzbereich eine lineare Funktion des Volumenbruchs ist. Diese Beziehung folgt aus der Erhaltung der Partikelanzahl. Für Volumenbrüche oberhalb des Gefriervolumenbruchs haben das kubisch flächenzentrierte Gitter (FCC, engl.: face-centered cubic) und das hexagonal dicht gepackte Gitter (HCP, engl.: hexagonal closest packing) eine geringere freie Energie als das Fluid und sind demgegenüber begünstigt. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen FCC- und HCP-Ordnung ($\sim 10^{-3}k_B T$) liegen Hartkugeln in der Regel als hexagonale Lagen mit zufälliger Stapelung (RHCP, engl.: random hexagonal closest packing) vor [52, 53]. Das kubisch innenzentrierte Gitter (BCC, engl.: body-centered cubic) ist zwar ebenfalls gegenüber dem Fluid begünstigt, tritt jedoch zugunsten der anderen Kristallstrukturen nicht als Gleichgewichtsphase auf.

Neben dem fluid-kristallinen Phasenübergang tritt auch ein Glasübergang bei $\Phi_G \approx 0,57-0,59$ auf [54, 55]. Die Glasphase ist metastabil und geht in die energetisch günstigere kristalline Phase über. Die Dynamik des Systems wird jedoch so langsam, dass die Zeitskalen der Umordnungsprozesse zu lang werden, um Kristallisation beobachten zu können. Der Glasbereich ist ebenfalls in Abbildung 2.2 eingezeichnet. Eine glasartige Phase kann nur bis zum Volumenbruch der zufällig dicht gepackten Kugelpackung ($\Phi_{TCP} \approx 0,64$) bestehen. Oberhalb dieses Volumenbruchs unterliegt das System dem Zwang, auszukristallisieren.

Die kurzreichweitige, repulsive Wechselwirkung harter Kugeln wird wegen ihrer Einfachheit in Simulationen und analytischen Theorien oft verwendet. Der Phasenübergang von einem Fluid zum Kristall wird allein über die Maximierung der Entropie angetrieben und stellt damit einen wichtigen Spezialfall dar. Zudem dient das Hartkugelsystem als Ausgangspunkt und als Referenzsystem für Berechnungen in thermodynamischen Systemen mit komplexerer Wechselwirkung.

2.2.2 Polydisperse harte Kugeln

Die unvermeidbare Größenpolydispersität kolloidaler Systeme beeinflusst das Gleichgewichtsphasenverhalten und die Erstarrungskinetik signifikant. Erstmals wurde das Phasendiagramm polydisperser harter Kugeln unter Verwendung einer gaußförmigen Partikelgrößenverteilung von Bolhuis und Kofke [56] simuliert.

Das Phasendiagramm nach Bolhuis und Kofke ist in Abbildung 2.3 links abgebildet. Im Grenzfall kleiner Polydispersitäten ($\sigma < 0,03$) weichen die Phasengrenzen nur gering von den Phasengrenzen eines monodispersen Hartkugelfluids ab. Bei größeren Polydispersitäten verschieben sich beide Phasengrenzen zu größeren Werten.

In neueren Simulationen von Sollich et al. wurde die Möglichkeit einer Fraktionierung in verschiedene Bereiche mit geringerer Polydispersität berücksichtigt [57, 58]. In Abbildung 2.3

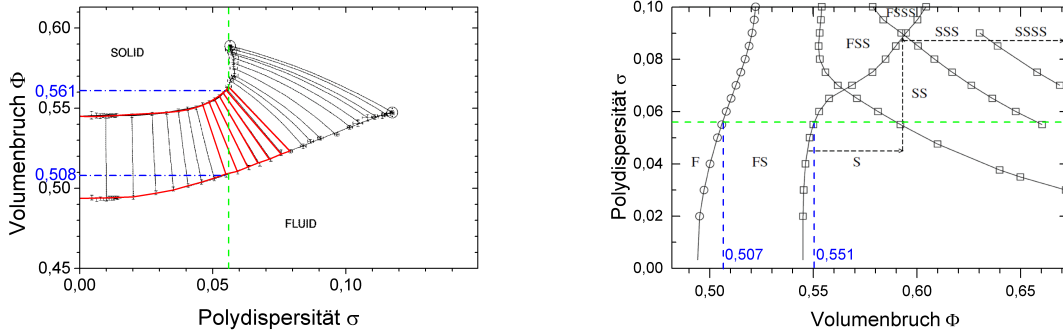


Abbildung 2.3: Links: Phasendiagramm für polydisperse harte Kugeln nach Bolhuis und Kofke [56]. Den Simulationen liegt eine gaußförmige Verteilungsfunktion zu Grunde. Im Koexistenzbereich fraktioniert das System entlang der eingezeichneten roten Linien in einen verdünnten fluiden Anteil und in einen verdichteten kristallinen Anteil. Der Gefriervolumenbruch und der Schmelzvolumenbruch sind, anders als im Fall monodisperser Kugeln, eine Funktion des Ausgangsvolumenbruchs und der Ausgangspolydispersität. In dieser Arbeit wird ein kolloidales HK-Modellsystem mit Polydispersität $\sigma = 0,056$ verwendet (vergleiche Kapitel 10). Proben mit verschiedenen Volumenbrüchen werden entlang der gestrichelten grünen Linie präpariert. Die Phasengrenzen sind $\Phi_F = 0,508$ und $\Phi_M = 0,561$. Rechts: Phasendiagramm für polydisperse harte Kugeln nach Sollich und Wilding [57] mit rechteckiger Teilchengrößenverteilung. Das Phasendiagramm schließt die Möglichkeit von multipler Fraktionierung bei großen Polydispersitäten ein. F bezeichnet die fluide und S verschiedene feste Phasen. Die Phasengrenzen für ein System mit Polydispersität $\sigma = 0,056$ liegen bei $\Phi_F = 0,507$ und $\Phi_M = 0,551$.

rechts ist das Phasendiagramm nach Sollich und Wilding mit rechteckiger Partikelgrößenverteilung dargestellt, welches auch Fraktionierungseffekte berücksichtigt. Für geringe Polydispersitäten ($\sigma < 0,057$) verlaufen die Phasendiagramme von Sollich und Wilding und von Bolhuis und Kofke sehr ähnlich. Während der Verlauf des Gefriervolumenbruchs fast identisch zu dem von Bolhuis und Kofke ist, nimmt der Schmelzvolumenbruch hier etwas niedrigere Werte an. Für größere Polydispersitäten unterscheiden sich die Verläufe signifikant. Über den Mechanismus der Fraktionierung in kristalline Bereiche mit geringerer Polydispersität findet dennoch Kristallisation oberhalb dieser begrenzenden Polydispersität statt. Dabei nimmt die Anzahl der Fraktionen mit zunehmender Polydispersität zu. Die Fraktionierungseffekte treten unter Verwendung verschiedener Größenverteilungsfunktionen auf und erscheinen eine generelle Eigenschaft polydisperser harter Kugeln zu sein [57–59].

Das System polydisperser harter Kugeln, dessen Volumenbruch und Polydispersität so gewählt sind, dass die fluide und die feste Phase koexistieren, entmischt in beide Phasen entlang der im Phasendiagramm (Abb. 2.3 links) eingezeichneten durchgezogenen Verbindungslinien. Auch hier fraktioniert das System ab einer Polydispersität von $\sigma = 0,03$ in eine kristalline Phase mit höherer Dichte und kleinerer Polydispersität und in eine fluide Phase mit geringerer Dichte und größerer Polydispersität. Der Volumenbruch der kristallinen Phase ist auf den Schmelzvolumenbruch erhöht, der Volumenbruch der fluiden Phase erniedrigt sich auf den Gefriervolumenbruch.

Die Volumenbrüche und Polydispersitäten beider koexistierender Phasen weisen bei Fraktionierung eine leichte Abhängigkeit vom Ausgangsvolumenbruch auf. Sowohl der Volumenbruch im Fluid als auch der Volumenbruch im Kristall steigen als Funktion des Ausgangsvolumenbruchs an, im Gegensatz zum monodispersen HK-System. In verschiedenen theoretischen Abhandlungen wurde ein komplexes Phasenverhalten für polydisperse harte Kugeln voraus-

gesagt, bei dem sich ab einer Polydispersität von $\sigma \approx 0,07$ unterschiedliche kristalline Phasen in Koexistenz mit der fluiden Phase befinden [57, 60, 61]. Oberhalb einer Polydispersität von $\sigma \approx 0,12$ findet keine Kristallisation mehr statt [62].

Eine größere Polydispersität verlangsamt die Kristallisationskinetik signifikant. Der verlangsamende Effekt der Polydispersität auf die Kristallisationskinetik konnte experimentell nachgewiesen werden [63]. In den Arbeiten von Schöpe et al. [16, 64, 65] wurde festgestellt, dass die Induktionszeit für die Kristallisation mit zunehmender Polydispersität ansteigt. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Kristallisationsmechanismus jedoch nicht ändert.

Für geringe Polydispersitäten $\sigma \leq 0,06$ ist der Einfluss der Fraktionierung klein und es koexistiert nur eine kristalline Phase mit der fluiden Phase. Oberhalb des Schmelzvolumenbruchs kristallisieren harte Kugeln mit solch geringer Polydispersität vollständig. Zudem behält die Hebel-Regel in guter Näherung ihre Gültigkeit. Bis auf die Verschiebung der Phasengrenzen sind in diesem Bereich die Abweichungen von dem Phasenverhalten monodisperser harter Kugeln klein.

2.2.3 Der Einfluss weicher Wechselwirkungen

Sterisch stabilisierte Partikel und stark abgeschirmte Oberflächenladungen erzeugen eine kurzreichweitige, aber nicht unendlich harte und steile Wechselwirkung. Die Wechselwirkung wird dadurch weicher. Eine einfache Modellierung der Weichheit des Wechselwirkungspotentials einer sterischen Stabilisierung ist die Annahme eines inversen Potenzgesetzes:

$$U_{\text{WK}}(r) = \epsilon \left(\frac{r}{2R} \right)^{-1/s} \quad (2.6)$$

Dabei ist ϵ die Wechselwirkungsstärke, der Parameter R ist der Kugelradius. Der Kehrwert des Exponenten s gibt die Weichheit der Wechselwirkung an.

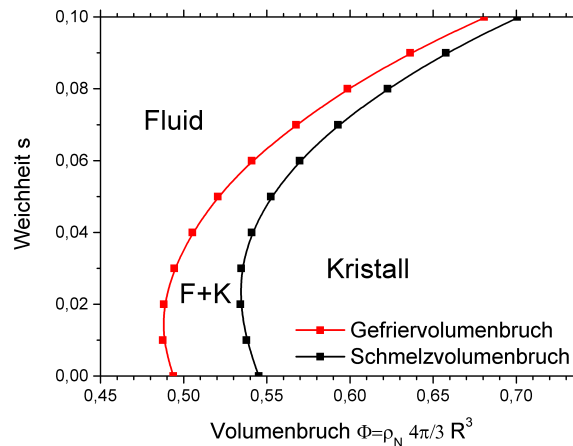


Abbildung 2.4: Das Phasendiagramm von weichen Kugeln ist als Funktion des Weichheitsparameters s und des Volumenbruchs Φ nach Daten von Agrawal und Kofke [66] gezeichnet. Das Wechselwirkungspotential folgt dem inversen Potenzgesetz aus Gleichung 2.6. Oberhalb des Gefriervolumenbruchs liegt die kristalline Phase als FCC-/HCP-Mischkristall vor. Zwischen den eingezeichneten Phasenlinien koexistieren die fluide und die kristalline Phase (F+K).

Das Phasendiagramm monodisperser weicher Kugeln nach Agrawal und Kofke [66] ist in Abbildung 2.4 als Funktion der Parameter s und $\Phi = \rho_N \frac{4\pi}{3} R^3$ aufgetragen. Im Grenzfall $s = 0$

geht das Wechselwirkungspotential in das ideale Hartkugelpotential über. Bei ansteigender Weichheit unterscheidet sich das Phasendiagramm zunehmend vom Grenzfall harter Kugeln. Durch die Weichheit des Potentials ist der Wechselwirkungsradius einer Kugel nicht mehr klar definiert, so dass der Parameter Φ nur noch formal dem Volumenbruch entspricht. Für kleine s verschieben sich Gefrier- und Schmelzvolumenbruch zu kleineren Werten, die relative Breite des Koexistenzbereichs, skaliert auf den Gefriervolumenbruch, bleibt jedoch fast unverändert. Bei einer größeren Weichheit steigt der Gefriervolumenbruch an und die Breite des Koexistenzbereichs verringert sich.

Der Gefriervolumenbruch, die Viskosität und die Diffusionskoeffizienten variieren mit der Weichheit. Lange et al. [67] zeigten jedoch, dass die strukturellen und dynamischen Eigenschaften mit dem idealen HK-System zusammenfallen, wenn der Volumenbruch auf den Gefriervolumenbruch skaliert wird. Abweichungen durch die Weichheit der Partikel sind in der Struktur nur auf sehr kurzen Längenskalen (nächster Nachbarabstand) und in der Dynamik bei kurzen Zeiten spürbar. Die Skalierung auf den Gefriervolumenbruch ist für $s < 0,04$ gerechtfertigt.

Yiannourakou et al. [68, 69] haben das Phasenverhalten polydisperser Kugeln mit weichem Wechselwirkungspotential bei verschiedenen Weichheitsparametern simuliert. Für $s \leq 0,02$ ergeben sich keine signifikanten Abweichungen vom Phasenverhalten polydisperser harter Kugeln, lediglich die Phasengrenzen verschieben sich zu etwas kleineren Werten. Das Verhalten polydisperser Kugeln mit geringer Weichheit weicht nicht signifikant von dem Verhalten polydisperser harter Kugeln ab. Sowohl die Hebel-Regel als auch die Skalierbarkeit des Volumenbruchs behält seine Gültigkeit.

2.2.4 Das HK-Yukawa-Modell

Im Dispersionsmedium können Molekülgruppen von der Oberfläche der Kolloidpartikel dissoziieren, wodurch es zu einer Aufladung der Oberfläche kommt. Weitere Ladung kann durch Adsorption von Ionen und von Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche entstehen. Zudem verleihen einige Fluoreszenzfarbstoffe den Partikeln eine zusätzliche Ladung [70, 71]. Auch in experimentellen Hartkugelsystemen ist ein Ladungsbeitrag zum Wechselwirkungspotential nicht apriori auszuschließen.

Empirisch zeigt sich, dass sich die Oberflächenladung proportional zum Partikeldurchmesser d und antiproportional zur Bjerrumlänge des Suspensionsmediums verhält: $Z \propto d/\lambda_B$ [72]. In organischen Dispersionsmedien ist die Bjerrumlänge λ_B typischerweise um den Faktor 10–40 größer als in Wasser, es findet demnach kaum Dissoziation statt. Roberts et al. [73] haben die Ladung sterisch stabilisierter PMMA Partikel in unpolarem Dodecan bestimmt ($\lambda_B = 30$ nm) und fanden in diesen Systemen Oberflächenladungen im Bereich 5–10 Elementarladungen. Da in organischen Lösungsmitteln nur sehr wenige Ionen zur Abschirmung beitragen, kann die Abschirmlänge mehrere Mikrometer betragen, so dass Partikel langreichweitig wechselwirken. Partikel aus der ersten Koordinationsschale liefern als multivalente Makroionen einen zusätzlichen Beitrag zur Abschirmung. Diese sehr effektive Abschirmung tritt jedoch erst jenseits der ersten Koordinationsschale auf.

Hynninen et al. [74] bestimmten das Phasenverhalten von HK-Systemen mit zusätzlicher Yukawa-Wechselwirkung. In Abbildung 2.5 ist das Phasenverhalten für den Fall $U_Y(d_{HK}) \approx 8 k_B T$ als Funktion des Volumenbruchs und des inversen Kopplungsparameters $\lambda^{-1} = \frac{1}{(\kappa d_{HK})}$ aufgetragen. Die reine Yukawa-Wechselwirkung ist dabei wie Abschnitt 2.1.2 definiert. Für kleine inverse Kopplungsparameter geht das System in das HK-System über. Bei großen inversen Kopplungsparametern sind der Gefriervolumenbruch und die Breite des Koexistenzbereichs erniedrigt. In einem kleinen Parameterbereich bildet sich eine BCC-Phase aus, in

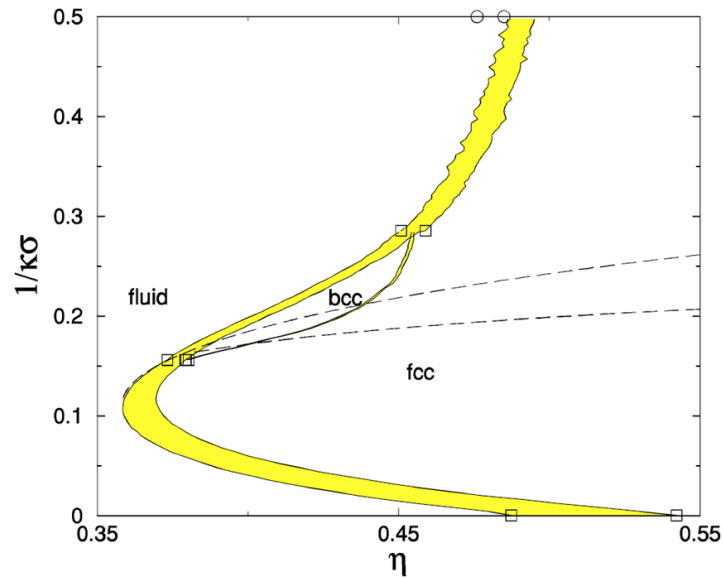


Abbildung 2.5: Phasendiagramm des HK-Yukawa-Modells. Die Stärke der Yukawa-Wechselwirkung am Kontaktabstand ist $U_Y(d_{HK}) = 8 k_B T$. Aufgetragen sind der inverse Kopplungsparameter $\lambda^{-1} = 1/(\kappa\sigma)$ und der Volumenbruch η . Der HK-Durchmesser wird hier mit $\sigma = d_{HK}$ bezeichnet. Die Abbildung ist aus [74] übernommen.

den beschriebenen Grenzfällen kommt jedoch nur die FCC-Phase vor. Für stärkere Yukawa-Potentiale verbreitert sich der BCC-Bereich und die Phasengrenzen verschieben sich zu geringeren Werten. Die Breite des Koexistenzbereichs nimmt stark ab.

Um den Einfluss geringer Ladung auf ein Hartkugelsystem abzuschätzen, wird das Paarwechselwirkungspotential bei verschiedenen Ladungen und Volumenbrüchen berechnet, wobei nur die dissoziierten Gegenionen berücksichtigt werden.¹ Bei der Ladungszahl $Z = 5$ ist die Wechselwirkungsstärke beim mittleren nächsten Nachbarabstand etwa $U_Y(r_{NN}) \approx 1-2 k_B T$. Der inverse Kopplungsparameter $1/(\kappa r_{NN})$ ist größer als 1. Die Wechselwirkungsstärke ist wesentlich geringer als beim in Abbildung 2.5 dargestellten Fall. Die Yukawa-Wechselwirkung beeinflusst das Phasenverhalten in diesem Grenzfall nur gering.

Heinen et al. [75] untersuchten die Paarverteilungsfunktion des HK-Yukawa-Systems. Bei geringen Ionenkonzentrationen verschiebt sich die Peakposition der Paarverteilungsfunktion zu größeren Abständen und höheren Peakwerten, im Vergleich zum idealen HK-System.

2.3 Das PMMA-PHSA System als HK-Modellsystem

Ein etabliertes kolloidales Modellsystem für das HK-System ist das PMMA-PHSA System. Bei diesem handelt es sich um Partikel aus Polymethylmethacrylat (PMMA), die in einem schlechten, unpolaren Lösungsmittel dispergiert sind. Um die Agglomeration in dem schlechten Lösungsmittel zu verhindern, werden die Partikel durch eine Beschichtung mit Poly(12)hydroxystearinsäure (PHSA) sterisch stabilisiert.

Die Wahl des richtigen Dispersionsmittels hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zum einen muss das Dispersionsmittel so gewählt werden, dass sich das Probensystem über lange Zeiten stabil verhält, das PMMA darf sich also weder im Dispersionsmedium lösen, noch soll es merklich quellen. Durch die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wird das Dissoziieren

¹Die Berechnung erfolgt mit $d = 1,4 \mu\text{m}$, $\lambda_B = 22 \text{ nm}$ und $\rho_{\text{Ionen}} = \Phi \cdot Z / (\pi/6 d^3)$ bei Volumenbrüchen $\Phi = 0,01-0,61$. Die Bjerrumlänge korrespondiert mit der eines Gemisches aus cis-Decalin und Tetrachlorethen.

von Oberflächengruppen vermieden, das zu einer langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkung führen kann. Für optische Untersuchungsmethoden muss der Brechungsindex des Dispersionsmediums an den Brechungsindex der Partikel adaptiert werden, um den Einfluss von Mehrfachstreuung zu minimieren. Durch Anpassen des Brechungsindex verringert sich zudem die Stärke der attraktiven VDW-Wechselwirkung. Insbesondere bei der Verwendung von größeren Partikeln muss die Massendichte des Dispersionsmittels an die der Partikel angepasst werden, um Sedimentationseffekte zu verringern.

Als Dispersionsmittel dient oft cis-Decahydronaphthalin (CDL, cis-Decalin). Zur genauen Anpassung des Brechungsindex kann eine Mischung mit 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (TL, Tetralin) verwendet werden. Die Anpassung der Dichte kann in einem Gemisch mit Tetrachlorethen (TCE) erfolgen. Die Eigenschaften der Dispersionsmittel und der PMMA-Partikel sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Bei einer anderen Realisierung werden die PMMA-Partikel in einem Gemisch aus den organischen Lösungsmitteln Cycloheptylbromid und cis-Decalin bzw. Cyclohexylbromid und cis-Decalin dispergiert [70]. In diesem Dispersionsmittel sind Massendichte und Brechungsindex angepasst, jedoch treten in den Systemen Oberflächenladungen auf, die ein weiches Wechselwirkungspotential erzeugen. Durch Zugabe von Tetrabutylammonium Chlorid, einem organischen Salz, kann die Ladung abgeschirmt werden und ein HK-ähnliches Wechselwirkungspotential erzeugt werden.

Bryant et al. [76] stellten fest, dass die sterische Wechselwirkung des PMMA-PHSA Systems für Partikel mit Durchmesser < 50 nm nicht signifikant von der HK-Wechselwirkung abweicht. Auf die Auswirkungen von Oberflächenladungen auf das Verhalten kolloidaler Partikel wird in Abschnitt 2.2.4 näher eingegangen.

2.4 Zusammenfassung

Kolloidale Suspensionen, die als Modellsystem für harte Kugeln dienen, müssen eine kurzreichweitige und rein repulsive Wechselwirkung aufweisen. In dem Fall sind die physikalischen Eigenschaften des Gleichgewichtszustands von entropischen Effekten dominiert. Die Eigenschaften experimenteller kolloidaler Modellsuspensionen unterscheiden sich in mehreren Punkten von den Eigenschaften idealer harter Kugeln:

- Die Polydispersität beeinflusst die Lage der Phasengrenzen und beeinflusst die Kristallisationskinetik. Mit zunehmender Polydispersität können Fraktionierungseffekte auftreten.
- Die komprimierbare PHSA-Beschichtung und Oberflächenladungen führen zu einem weicherem Potentialverlauf. Es konnte gezeigt werden, dass die Zustandsgleichung, die strukturellen Eigenschaften und die Transporteigenschaften von Kugeln mit geringer Weichheit mit den Eigenschaften des HK-Systems übereinstimmen, wenn der Gefrier-volumenbruch reskaliert wird [67, 77].
- In kolloidalen HK-Modellsystemen können repulsive elektrostatische Beiträge nicht a priori ausgeschlossen werden [73]. Die Oberflächenladungen bewirken eine HK-Yukawa-Wechselwirkung, deren Verlauf von der Abschirmlänge κ^{-1} abhängt. Bei kurzen Abschirm-längen und bei geringen Ladungsbeiträgen verbleibt das System hartkugelähnlich. Der Gefrier-volumenbruch und die Breite des Koexistenzbereichs werden im Fall geringer Ladungsbeiträge abgesenkt. Starke langreichweitige Yukawa-Beiträge können jedoch zur Ausbildung von BCC-Strukturen führen.

Das PMMA-PHSA System stellt ein geeignetes Modellsystem für harte Kugeln dar [76, 77]. Bei fluoreszierenden Partikeln muss allerdings der Farbstoff sorgfältig gewählt werden, da einige Farbstoffe für eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln sorgen [14, 70, 71, 78]. Bei einigen Farbstoffen ist der Ladungsbeitrag gering und der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen kann vernachlässigt werden [79–81]. PMMA-PHSA Systeme mit derartigen Farbstoffen können als kolloidale Hartkugelsysteme verwendet werden. Zu diesen Farbstoffen zählt insbesondere der in dieser Arbeit verwendete Farbstoff DiIC₁₈ [82].

Um Experimente an kolloidalen Modellsystemen mit dem theoretischen Hartkugelsystem zu vergleichen, muss das verwendete kolloidale System sorgfältig präpariert und im Hinblick auf das Wechselwirkungsverhalten charakterisiert werden [72, 83]. Von besonderem Interesse ist dabei die genaue Kenntnis des Volumenbruchs und des HK-Durchmessers sowie der Polydispersität. Der Charakterisierung des verwendeten PMMA-PHSA Systems ist Kapitel 10 gewidmet.

3 Der fluid-kristalline Phasenübergang in kolloidalen Systemen

Die Erstarrung eines metastabilen Fluids zu einem kristallinen Festkörper ist eines der bedeutendsten Nicht-Gleichgewichtsphänomene der Physik der kondensierten Materie. Neben dem grundlagentheoretischen Wissen spielt das Verständnis des Kristallisationsvorgangs eine Schlüsselrolle für den Entwurf neuer hochentwickelter Materialien. Von besonderem Interesse ist dabei die Kontrolle der Mikrostruktur: Mikroskopische Eigenschaften wie die Korngröße, Kristallstruktur und Defektdichte des auskristallisierten Materials bestimmen die makroskopischen Eigenschaften des Festkörpers in hohem Maße. Ein vollständiges physikalisches Verständnis des Kristallisationsvorgangs ist deswegen sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die anwendungsbezogene Materialherstellung von großer Wichtigkeit.

Im Gleichgewicht befindet sich ein thermodynamisches System in dem Zustand mit der geringsten freien Enthalpie

$$G = U + pV - TS \quad . \quad (3.1)$$

In dieser Gleichung ist U die innere Energie, p der Druck, V das Volumen, T die absolute Temperatur und S die Entropie. Dabei kann der Zustand in einer oder mehreren koexistierenden Phasen vorliegen, die miteinander im Gleichgewicht sind. Unter der Annahme einer konstanten Temperatur und eines konstanten Drucks sind die einzigen relevanten Parameter das chemische Potential μ_i der Phase i , das sich aus der partiellen Ableitung von Gleichung 3.1 nach der Partikelanzahl N_i ergibt:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p} \quad . \quad (3.2)$$

Anhand der Zustandsgleichung $Z(\Phi)$ lässt sich das chemische Potential der vorliegenden Phasen berechnen [48]:

$$\frac{\mu(\Phi)}{k_B T} = \int \frac{Z(\Phi)}{\Phi} d\Phi + Z(\Phi) + c \quad . \quad (3.3)$$

Die Konstante c ist zunächst unbestimmt.

Im Gleichgewicht ist das chemische Potential der koexistierenden Phasen identisch. Die chemische Potentialdifferenz zwischen der kristallinen Phase und der fluiden Phase stellt die treibende Kraft des Phasenübergangs dar. Über die Gleichheit der chemischen Potentiale im Gleichgewicht kann die unbestimmte Konstante c in der chemischen Potentialdifferenz eliminiert werden.

Für das Hartkugelsystem wird oberhalb des Gefriervolumenbruchs in der vorliegenden Arbeit der von Heymann vorgeschlagene Ausdruck verwendet [84].

$$\Delta\mu = \mu_{\text{Kristall}} - \mu_{\text{Fluid}} = -(10,354(\Phi - \Phi_F) + 56,23(\Phi - \Phi_F)^2)k_B T \quad . \quad (3.4)$$

Dabei wird für das chemische Potential der kristallinen Phase die Gleichung von Young und Alder [85] verwendet. Für die fluide Phase wird die Carnahan-Starling-Gleichung verwendet [86]. Oberhalb des Gefriervolumenbruchs ist die chemische Potentialdifferenz stets negativ.

Für eine negative chemische Potentialdifferenz wird der Betrag der chemischen Potentialdifferenz synonym als *Metastabilität* oder *Unterkühlung* bezeichnet.

Die Ausbildung eines Kristalls aus einer unterkühlten Schmelze ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Dies bedeutet, dass bei der Kristallisation latente Wärme frei wird. In kolloidalen Systemen ist die frei werdende Wärme gering und wird im Folgenden vernachlässigt.

3.1 Die klassische Kristallisationstheorie

Die energetische Betrachtungsweise gibt zwar an, welcher Zustand letztendlich im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht wird, sie erlaubt aber keine Aussagen über den zeitlichen Ablauf des Umwandlungsprozesses. Im Folgenden wird die klassische Theorie der Kristallisationskinetik vorgestellt. Nach klassischem Bild kann der Kristallisationsprozess in drei Zeitbereiche unterteilt werden: Nukleation, Kristallwachstum und Kristallreifung. Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit ist dabei der Nukleationsprozess, der hier im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie (KNT) beschrieben wird. Die KNT geht auf Volmer und Weber zurück [8] und liefert eine einfache energetische Beschreibung. Ursprünglich wurde sie zur Beschreibung der Kondensation von Wassertröpfchen aus einer übersättigten Gasphase verwendet und später für die Beschreibung der Kristallisation erweitert [10, 25]. Bei dem Nukleationsvorgang wird zwischen homogener Nukleation und heterogener Nukleation unterschieden. Zuerst wird die KNT anhand der homogenen Nukleation dargestellt.

3.1.1 Die homogene Nukleation

Bei der homogenen Nukleation führen energetische Fluktuationen im metastabilen Fluid zu kristallin geordneten Partikelverbänden, die als Keim bezeichnet werden. Die Ausbildung eines solchen kristall-artigen Keims hat eine Änderung der freien Enthalpie im Inneren des kristall-artigen Keims zur Folge. Die freie Enthalpie ist proportional zur Keimgröße, beziehungsweise zur Partikelanzahl N im Keim:

$$\Delta G_V = \Delta\mu \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_N = \Delta\mu N \quad . \quad (3.5)$$

Die Größe ρ_N ist die Partikelanzahldichte im Keim, R der Keimradius und N die Partikelanzahl im Keim. Der Term ΔG_V wird als Volumenterm bezeichnet. Oberhalb des Gefriervolumenbruchs ist $\Delta\mu$ gemäß Gleichung 3.4 negativ, die Ausbildung eines Keims führt also zu höheren Bindungsenergien. Ferner bildet sich eine Grenzfläche zwischen der fluiden und der kristallinen Phase aus, die Energie kostet:

$$\Delta G_A = 4\pi R^2 \gamma_{f,x} = (6\sqrt{\pi} N / \rho_N)^{2/3} \gamma_{f,x} \quad . \quad (3.6)$$

Die Grenzflächenspannung zwischen der fluiden und kristallinen Phase wird mit $\gamma_{f,x}$ bezeichnet. Der Term ΔG_A ist der sogenannte Grenzflächenterm. Die Änderung der Gesamtenthalpie setzt sich aus beiden Termen zusammen:

$$\Delta G = \Delta\mu \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_N + 4\pi R^2 \gamma_{f,x} = \Delta\mu N + (6\sqrt{\pi} N / \rho_N)^{2/3} \gamma_{f,x} \quad . \quad (3.7)$$

Unterhalb des Gefriervolumenbruchs muss für die Bildung eines beliebigen Keims Energie aufgebracht werden, die Keime sind instabil und zerfallen wieder. Oberhalb des Gefriervolumenbruchs ist die Ausbildung eines kristallinen Keims energetisch begünstigt, sofern die Grenzflächenenergie überwunden werden kann. Dazu muss der Keim (Radius R bzw. Partikelanzahl N) eine bestimmte Größe überwunden haben. Für kleinere Keimgrößen stellt der

Keim eine energetisch ungünstige Anordnung dar und zerfällt wieder. Gleichung 3.7 definiert also eine energetische Barriere, die für die Bildung eines wachstumsfähigen Keims überwunden werden muss. Deswegen wird ΔG auch als Nukleationsbarriere bezeichnet.

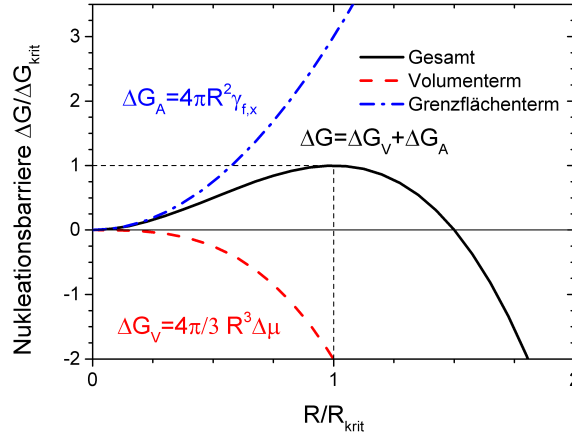


Abbildung 3.1: Verlauf der Nukleationsbarriere als Funktion des Keimradius R . Nur für $R > R_{\text{krit}}$ ist der Keim wachstumsfähig. Berechnet für $\gamma_{f,x} = 1$, $\rho_{N,s} = 0,5$, $\Delta\mu = 1$.

In Abbildung 3.1 ist der Verlauf der Nukleationsbarriere ΔG , der Grenzflächenenergie und der Volumenenergie als Funktion des Keimradius R beispielhaft dargestellt.

Für kleine Radien überwiegt die Arbeit, die zur Bildung der Grenzfläche aufgebracht werden muss. Derartige Keime sind instabil und zerfallen wieder in die fluide Phase. Keime, die eine gewisse Größe überschritten haben, wachsen jedoch unter fortwährender Verringerung der freien Enthalpie. Der kritische Radius R_{krit} bezeichnet den Radius eines Keims, für den Zerfall und kristallines Wachstum gleichwahrscheinlich sind. Bei der kritischen Keimgröße ist die Nukleationsbarriere maximal. Der kritische Radius R_{krit} und die Höhe der Nukleationsbarriere ΔG_{krit} können aus einer Kurvendiskussion hergeleitet werden:

$$R_{\text{krit}} = \frac{2\gamma}{\rho_N(-\Delta\mu)}, \quad N_{\text{krit}} = \frac{32\pi}{3\rho_N^2} \left(\frac{\gamma_{f,x}}{-\Delta\mu} \right)^3, \quad \Delta G_{\text{krit}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{f,x}^3}{(\rho_N \Delta\mu)^2}. \quad (3.8)$$

Mit zunehmender Unterkühlung schrumpft die Nukleationsbarriere und die kritische Keimgröße.

3.1.2 Die Nukleationskinetik

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Nukleationsprozess als einzelnes Ereignis beschrieben. In der Regel treten aber mehrere Nukleationsprozesse in einem Ensemble auf.

Die Nukleationsratendichte (NRD) J ist ein wichtiges Maß zur Beschreibung der Nukleationskinetik. Sie ist definiert über die Anzahl der wachstumsfähigen Keime pro Volumen und Zeiteinheit.

Die Wahrscheinlichkeit einen kritischen Keim vorzufinden ist über die Boltzmann-Statistik mit der freien Enthalpie verknüpft:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{krit}}}{k_B T}\right). \quad (3.9)$$

Der kinetische Vorfaktor $J_0 = \nu \rho_n Z$ ist ein Produkt aus Partikelanzahldichte ρ_N , der Kondensationsrate ν , mit der Partikel der fluiden Phase auf den Keim treffen, und dem Zel'dovich

Faktor Z , der die Breite der Nukleationsbarriere berücksichtigt [10]. Über Modellannahmen kann der kinetische Vorfaktor berechnet werden.

Für die Kristallisation in kolloidalen HK-Systemen mit Partikelradius a gilt für den kinetischen Vorfaktor [87]:

$$J_0 \propto (2a)^{-5} D_S^L \Phi_{\text{Kristall}}^{-1/3} \Phi_{\text{Fluid}}^{5/3} \gamma_{f,x}^{1/2} . \quad (3.10)$$

Die Dynamik des Systems fließt über den Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_S^L ein. Es wird zudem berücksichtigt, dass der Kristall und das Fluid unterschiedliche Packungsdichten haben können.

In der Literatur werden dimensionslose Größen zum Vergleich verwendet. Mit der reduzierten Grenzflächenspannung

$$\gamma^* = \gamma_{f,x} \frac{(2a)^2}{k_B T} \quad (3.11)$$

und dem reduzierten chemischen Potential

$$\Delta\mu^* = \frac{\Delta\mu}{k_B T} \quad (3.12)$$

ergibt sich für die reduzierte Potentialbarriere

$$\Delta G_{\text{krit}}^* = \frac{\Delta G_{\text{krit}}}{k_B T} = \frac{4}{27} \frac{\pi^3 (\gamma^*)^3}{(\Phi_{\text{Kristall}} \Delta\mu^*)^2} . \quad (3.13)$$

Ebenso kann die Nukleationsratendichte zum Vergleich normiert werden:

$$J^* = \frac{J(2a)^5}{D_S^L} . \quad (3.14)$$

Die reduzierten Größen sind unabhängig von der systemspezifischen Partikelgröße und Partikeldynamik.

3.1.3 Wachstum und Reifung

Nach der Nukleationsphase können die kristallinen Keime zu ausgedehnten Kristalliten anwachsen. Dabei nimmt die Grenzfläche des Keims relativ zum Keimvolumen ab, die freie Enthalpie wird reduziert. Zu Beginn der Wachstumsphase sind die Abstände zwischen den wachstumsfähigen Keimen groß, so dass sie einander nicht beeinflussen können. Das Wachstum eines einzelnen Keims kann also unabhängig von den restlichen Keimen betrachtet werden.

Man unterscheidet zwei Wachstumsmechanismen: Als reaktionsbegrenztes Wachstum bezeichnet man das Wachstumsverhalten, wenn in dem angrenzenden Fluid genügend Material vorhanden ist, das in den Kristallit eingebaut werden kann. In dem Fall lässt sich für die Assoziation und Dissoziation von Partikeln eine Ratengleichung angeben, das Wilson-Frenkel-Gesetz [48, 88, 89]:

$$\frac{dR}{dt} = v_\infty (1 - \exp(\Delta\mu^*)) . \quad (3.15)$$

R ist der Kristallitradius und v_∞ die Wachstumsgeschwindigkeit bei hohen Metastabilitäten. Im stationären Zustand ist die Wachstumsrate konstant und der Kristallitradius wächst linear mit der Zeit t an.

In vielen Systemen sind die gebildeten Kristallite dichter gepackt als das umgebende Fluid. Insbesondere ist dies der Fall für Hartkugelsysteme im Koexistenzbereich. Durch die Assoziation von Partikeln wird das Fluid in der lokalen Umgebung des Kristallits verdünnt, es entsteht eine Verarmungszone. Für den weiteren Anbau müssen die Partikel zunächst die Verarmungszone passieren. Das Kristallwachstum ist durch den diffusiven Partikelantransport begrenzt. Deswegen wird dieses Wachstumsverhalten auch als diffusionsbegrenztes Wachstum bezeichnet [90]. Bei diffusionslimitiertem Wachstum gilt (Zeit t):

$$R \propto \sqrt{t} . \quad (3.16)$$

Im Hartkugelsystem tritt nahe dem Gefriervolumenbruch und im Koexistenzbereich diffusionslimitiertes Wachstum auf, bei hohen Volumenbrüchen ist das Wachstum reaktionsbegrenzt.

Nukleation und Wachstum kommt zum Erliegen, wenn das freie Volumen aufgebraucht ist und sich die Kristalle gegenseitig beim Wachstum behindern oder wenn das umliegende Fluid nicht länger metastabil ist. Über den Mechanismus der Reifung nimmt das Volumen der größeren Kristalle auf Kosten von angrenzenden kleineren Kristallen zu. Der Vorgang ist durch eine Verringerung der Grenzflächenenergie getrieben.

Ein ähnliches Szenario zeigt sich, wenn das angrenzende Fluid durch den fortwährenden Einbau von Partikeln in die dichter gepackte kristalline Phase soweit verdünnt wurde, dass sie nicht mehr metastabil ist. In dem Fall sind die Kristallite in der fluiden Phase eingebettet, die den Reifungsprozess vermittelt (Ostwald-Reifung) [91, 92]. Für den Reifungsprozess ergibt sich

$$R \propto t^\alpha . \quad (3.17)$$

Je nach Szenario ist $\alpha = 0,33 - 0,5$.

3.2 Die heterogene Nukleation

Bisher wurde die homogene Nukleation betrachtet, bei der sich ein wachstumsfähiger Keim spontan aus einem homogenen metastabilen Fluid formt. Als heterogene Nukleation wird die Keimbildung in Anwesenheit einer Heterogenität bezeichnet, zum Beispiel an einem Substrat oder einem Fremdkörper. Die Fremdkörper können unabsichtliche Verunreinigungen sein, aber auch Impfkörper, die zu diesem Zweck zugefügt wurden. Die Kornfeinung über die Zugabe geeigneter Substanzen ist eine wichtige Technik in der Metallurgie, mit der die Mikrostruktur von Metallen beeinflusst werden kann [34].

Im Allgemeinen begünstigt die Anwesenheit von Fremdkörpern die Entstehung von Nukleationskeimen, indem ΔG_{krit} abgesenkt wird. Aus diesem Grund ist die heterogene Nukleation vor allem nahe dem Gefrierpunkt der dominierende Prozess. Durch die gezielte Zugabe geeigneter Fremdpartikel oder geeigneter Substrate kann zudem ein erheblicher Einfluss auf das Kristallisationsszenario ausgeübt werden. Im Folgenden wird die heterogene Nukleation anhand von wichtigen Spezialfällen diskutiert.

3.2.1 Der Einfluss flacher glatter Substrate

Die Schemazeichnung 3.2 zeigt einen kristallinen Keim, der das flache, glatte Substrat in Gegenwart der fluiden Phase benetzt. Der Keim bildet als energetisch günstigste Anordnung auf dem Substrat eine Kugelkappe aus. Die Form des Keims kann über einen einzigen Parameter ausgedrückt werden, den Benetzungswinkel θ . Über die Young-Gleichung [93] kann der

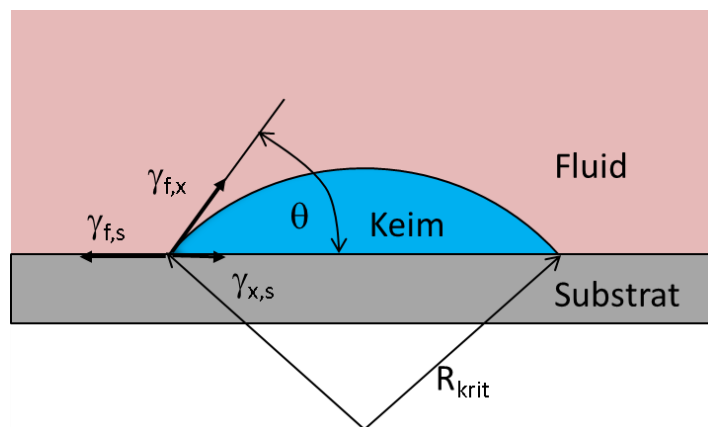


Abbildung 3.2: Schema der heterogenen Nukleation. Die Graphik ist im Text erläutert.

Benetzungswinkel aus dem Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen zwischen Fluid-Keim $\gamma_{f,x}$, Fluid-Substrat $\gamma_{f,s}$ und zwischen Keim-Substrat $\gamma_{x,s}$ bestimmt werden:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{f,s} - \gamma_{x,s}}{\gamma_{f,x}} . \quad (3.18)$$

Wenn die Grenzflächenspannung zwischen Keim und Substrat geringer als die Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Substrat ist, wird das Substrat mit der kristallinen Phase benetzt. Für den Benetzungswinkel gilt $\theta < 90^\circ$. Wenn hingegen die Grenzflächenspannung $\gamma_{x,s}$ größer als $\gamma_{f,s}$ ist, wird das Substrat vornehmlich mit der fluiden Phase benetzt. Der Benetzungswinkel ist $\theta > 90^\circ$.

Unter Berücksichtigung der veränderten Keimgeometrie kann die Beschreibung im Rahmen der KNT analog zur homogenen Nukleation erfolgen. Der Krümmungsradius der fluid-kristallinen Grenzfläche bei der heterogenen Nukleation ist identisch zu dem kritischen Keimradius der homogenen Nukleation. Dabei führt die Stabilisierung der Grenzfläche zu einer Abnahme der Nukleationsbarriere:

$$\Delta G_{\text{krit}}^{\text{het}} = \Delta G_{\text{krit}}^{\text{hom}} \cdot f(\theta) \text{ mit } f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} . \quad (3.19)$$

Der Faktor $f(\theta)$ wird in der Literatur als katalytischer Faktor bezeichnet. Der katalytische Faktor entspricht dem Verhältnis der Volumina eines heterogenen Keims zum Volumen eines homogenen Keims mit gleichem Krümmungsradius. Dementsprechend ändert sich die notwendige Anzahl der Partikel für einen wachstumsfähigen Keim zu $N_{\text{krit}}^{\text{het}} = N_{\text{krit}}^{\text{hom}} \cdot f(\theta)$.

Im Grenzfall der vollständigen Benetzung ($\theta=0^\circ$) des Substrats mit der kristallinen Phase ist der katalytische Faktor $f(\theta) = 0$ und die Nukleationsbarriere verschwindet. Bereits kleine Partikelverbände können Ausgangspunkt des Kristallwachstums sein, der Wachstumsprozess startet instantan. Für eine vollständige Benetzung des Substrats mit der fluiden Phase ($\theta=180^\circ$) gilt $f(\theta) = 1$ und die Nukleationsbarriere ist identisch mit der Barriere der homogenen Nukleation.

Die Nukleationsratendichten bei heterogener Nukleation können in der Nähe eines benetzten Substrats um mehrere Größenordnungen höher als beim homogenen Fall sein. Insbesondere bei niedrigen Metastabilitäten findet die heterogene Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation stark bevorzugt statt. Als Randbemerkung wird darauf hingewiesen, dass der heterogene Nukleationsmechanismus einen Einfluss auf den kinetischen Vorfaktor J_0 hat.

3.2.2 Der Einfluss sphärischer glatter Substrate

Ein wichtiger Spezialfall, der im Rahmen der KNT behandelt werden kann, ist das sphärische Substrat. Eine besondere Rolle spielt das sphärische Substrat bei der Beschreibung des Einflusses von Verunreinigungen. In Abbildung 3.3 links ist eine Schemazeichnung dargestellt. Auf einem sphärischen Substrat mit Krümmungsradius R_{Substrat} bildet sich ein Keim mit Radius R_{krit} . Durch die verzerrte Substratfläche nimmt der Keim eine Form an, die über den geometrischen Faktor $f(k, x)$ mit $k = \cos \theta$ und dem Radienverhältnis $x = \frac{R_{\text{Substrat}}}{R_{\text{krit}}}$ beschrieben wird [94]. Der kritische Radius ist dabei identisch zum homogenen Fall.

$$\Delta G_{\text{krit}}^{\text{het}} = \Delta G_{\text{krit}}^{\text{hom}} \cdot f(k, x) . \quad (3.20)$$

Der analytische Ausdruck für $f(k, x)$ wird in der Fachliteratur beschrieben [94]. In Abbildung 3.3 rechts ist die Funktion $f(k, x)$ als Kurvenschar dargestellt.

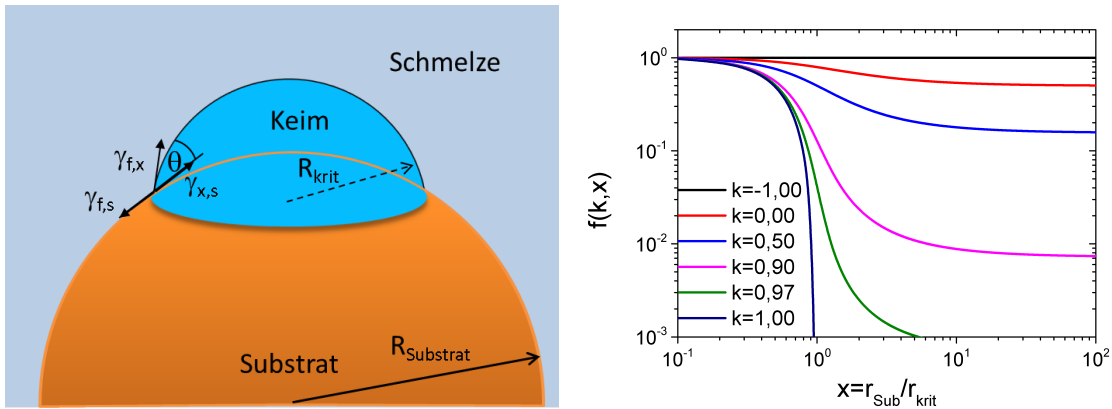


Abbildung 3.3: Links: Schema der heterogenen Nukleation auf einem sphärischen Keim. Rechts: Der geometrische Faktor $f(k, x)$ als Funktion des Radienverhältnisses x bei verschiedenen k -Werten. $k=1$: vollständig benetzend. $k=-1$: vollständig entnetzend.

Die Nukleation an einem sphärischen Substrat ist stets ungünstiger als die Nukleation an einem flachen Substrat mit identischem Benetzungswinkel. Im Grenzfall $R_{\text{Substrat}} \rightarrow \infty$ geht der geometrische Faktor in den katalytischen Faktor aus Gleichung 3.19 über. Für einen vollständig entnetzenden Kristallkeim ($\theta=180^\circ$) entspricht die Situation dem Fall der homogenen Nukleation $f(\theta) = 1$, unabhängig vom Radienverhältnis x . Bei gleich bleibendem Benetzungswinkel kann die Nukleationsbarriere abhängig vom Radienverhältnis um mehrere Größenordnungen variiert werden. Die Verwendung von maßgeschneiderten sphärischen Substraten bietet die Möglichkeit der gezielten Kontrolle des Nukleationsvorgangs.

3.2.3 Der Einfluss periodisch strukturierter Substrate

Die Einführung von periodisch strukturierten Substraten kann das Nukleations- und Kristallisationsszenario entscheidend beeinflussen. Die Nukleation an strukturierten Substraten kann nicht im Rahmen der KNT berücksichtigt werden. Das Verhalten harter Kugeln an strukturierten Substraten wurde aber in mehreren theoretischen Arbeiten [38, 95, 96] und Simulationen untersucht [35–37].

In theoretischen Arbeiten und Simulationen wurde das Benetzungsverhalten von harten Kugeln in Anwesenheit periodisch strukturierter Substrate untersucht. Durch die Einführung strukturierter Substrate kann bereits unterhalb der fluid-kristallinen Phasengrenze eine Ausbildung kristalliner Lagen induziert werden [38]. Bei Strukturierung mit der (111)-Ebene eines

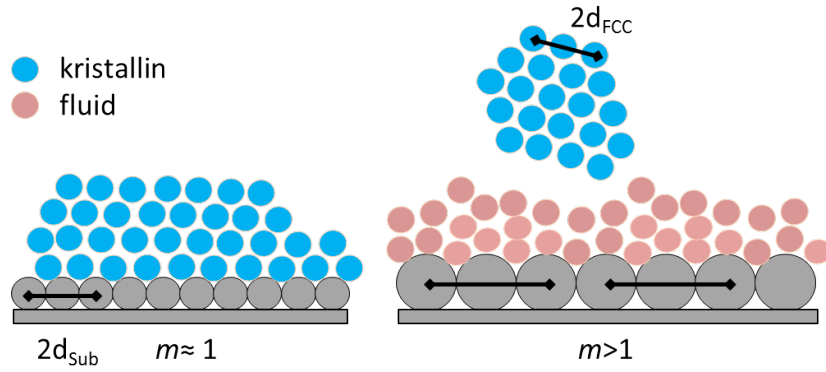


Abbildung 3.4: Schema der verschiedenen Benetzungsszenarien. Blaue Partikel stellen kristallin geordnete Konfigurationen dar, rosafarbene Partikel symbolisieren fluid geordnete Konfigurationen. Links: kommensurable Situation. Rechts: inkommensurable Situation. Eingezeichnet ist die Gitterkonstante des Substrats und des Gleichgewichtskristalls.

FCC-Kristalls (hexagonale Lage) konnte eine vollständige Benetzung des Substrats mit der kristallinen Phase beobachtet werden. Abweichende Strukturen wie die (100)- oder (110)-Ebene des FCC-Kristalls sowie rhombischen Strukturen führten zu einer unvollständigen Benetzung [96]. Durch die Vorgabe einer Kristallstruktur durch ein strukturiertes Substrat können ausgedehnte Einkristalle gezüchtet werden [41, 97] und metastabile Kristallphasen über lange Zeiten stabil gehalten werden [35, 98].

Neben der Variation der Kristallstruktur kann auch der Gitterabstand der kristallinen Lage variiert werden. Dabei wird das Verhältnis zwischen der Gitterkonstante des Substratgitters g_{Sub} und eines koexistierenden Volumen-Kristalls g_{FCC} als dimensionsloses Maß für die Komensurabilität eingeführt.

$$m = \frac{g_{\text{Sub}}}{g_{\text{FCC}}} . \quad (3.21)$$

Der Parameter m wird als Kohärenzparameter (engl.: mismatch) bezeichnet.

Für den unverzerrten Fall ($m = 1$) wird eine kommensurable Situation erwartet, bei der das Substrat vollständig benetzt wird. Dorosz et al. zeigten in Simulationen, dass bei zunehmender Verzerrung des Kristalls ein Übergang zu unvollständiger Benetzung einhergehend mit einem veränderten Kristallisationsszenario auftritt [36].

3.3 Kritikpunkte der KNT

Trotz des Erfolges der KNT in der Beschreibung des Nukleationsvorgangs beinhaltet die KNT ein paar Annäherungen, die angezweifelt werden können:

- Die Isotropieannahme und die Behandlung als Kontinuum ist aufgrund der kristallinen Struktur des Clusters und der diskreten Natur der Partikel fragwürdig. Letzteres wird bedeutsam, wenn bei großen Unterkühlungen die Größe des kritischen Keims nur wenige Partikel umfasst.
- Es wird angenommen, dass die Cluster ideal kristallin geordnet sind, auch wenn sie nur wenige Partikel beinhalten.

- Es wird die Ausbildung einer scharfen Grenzfläche zwischen dem Cluster und der fluiden Umgebung angenommen. Die Grenzflächenspannung, die in die Berechnung der KNT eingeht, wird unabhängig von der Form und Größe des Keims definiert, die tatsächliche Oberflächenstruktur wird also nicht berücksichtigt.
- Die Annahme einer homogenen und isotropen Struktur und Dynamik des metastabilen Fluids, von dem die KNT ausgeht, nicht geklärt.

Die KNT wurde im Vergleich mit Computersimulationen und Experimenten an kolloidalen Modellsystemen überprüft. Der kinetische Vorfaktor offenbart Diskrepanzen um mehrere Größenordnungen zwischen KNT und Simulationen. Die KNT unterschätzt zudem die Höhe der Nukleationsbarriere. Bei Verwendung einer variablen Grenzflächenspannung konnten der Verlauf der freien Enthalpie und die Höhe der Nukleationsbarriere aus Simulation und KNT in Einklang gebracht werden [99, 100]. Dabei wurde festgestellt, dass die Grenzflächenspannung als Funktion der Metastabilität ansteigt. Dieser Zusammenhang konnte auch experimentell beobachtet werden [22].

Die qualitative Übereinstimmung der Datenverläufe belegt die KNT-Annahme eines Boltzmann-aktivierten Kristallisationsprozesses. Die großen Diskrepanzen zwischen KNT, Simulation und Experiment zeigen aber auch, dass eine Erweiterung oder Neuformulierung der theoretischen Beschreibung notwendig ist.

4 Die Struktur in Hartkugelsystemen

In den untersuchten Systemen treten die fluide Phase und die kristalline Phase auf. Jede Phase weist charakteristische strukturelle Eigenschaften auf. Anhand dieser Eigenschaften kann auf den thermodynamischen Zustand der jeweiligen Phase geschlossen werden.

Zuerst wird zur Beschreibung der Struktur im Ortsraum die Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ und der Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ im Impulsraum definiert. Nach der Einführung dieser physikalischen Größen werden ihre Charakteristika in der fluiden Phase und in der kristallinen Phase herausgestellt. Anschließend wird der Nutzen lokaler Orientierungsordnungsparameter zur Untersuchung von Phasenübergängen dargelegt.

4.1 Charakterisierung der Struktur im Orts- und Impulsraum

In diesem Abschnitt wird die Paarverteilungsfunktion im Ortsraum und der Strukturfaktor im Impulsraum eingeführt. Eine detaillierte Übersicht über die Bedeutung dieser Messgrößen ist in der Fachliteratur zu finden [10, 101].

Die Anordnung von Partikeln im Ortsraum wird über die lokale Partikelanzahldichte $\rho_N(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$ beschrieben. Der Ortsvektor \mathbf{r}_i beschreibt die Position von Partikel i , N ist die Partikelanzahl im Ensemble. Die Struktur kann im Ortsraum über Dichtekorrelationsfunktionen charakterisiert werden. Insbesondere die Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ nimmt eine bedeutende Rolle bei der Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften ein. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Partikel am Ort \mathbf{r} zu finden, wenn sich ein Referenzpartikel im Koordinatenursprung $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ befindet. Formal berechnet sich die Paarverteilungsfunktion aus der statischen van Hove-Korrelationsfunktion [101]

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\rho_N} \langle \rho_N(\mathbf{r}) \cdot \rho_N(\mathbf{0}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle . \\ &= \delta(\mathbf{r}) + \rho_N g(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

Zur Normierung wird die über das gesamte Volumen V gemittelte Partikelanzahldichte $\rho_N = N/V$ verwendet. Explizit berechnet man die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ über

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N\rho_N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle . \quad (4.2)$$

Durch die Normierung auf die ensemblegemittelte Anzahldichte ρ_N misst die Paarverteilungsfunktion die relative Abweichung der Struktur des Systems von einer vollständig zufälligen Anordnung – dem idealen Gas. In diesem Grenzfall ist die Paarverteilungsfunktion konstant und es gilt $g(\mathbf{r}) = (1 - 1/N) \approx 1$.

In der Regel wird anstelle der Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ die radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$ berechnet:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \oint_{\Omega} r^2 \sin(\theta) g(\mathbf{r}) d\theta d\phi . \quad (4.3)$$

Dabei wird über die gesamte Kugel­fläche $\Omega = 4\pi r^2$ gemittelt. Diese ist einzig eine Funktion des Abstands $r = |\mathbf{r}|$ und deswegen einfach darzustellen. Im Gegensatz zur Paarverteilungsfunktion ist die radiale Paarverteilungsfunktion unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Für isotrope Phasen ist die Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ mit der radialen Paarverteilungsfunktion $g(r)$ identisch. Die Paarverteilungsfunktion ist mit der mittleren Partikelanzahl innerhalb einer Kugelschale mit Radius r und Dicke dr über

$$n(r)dr = 4\pi r^2 \rho_N g(r) dr \quad (4.4)$$

verknüpft.

In vielen Systemen sind die Positionen der einzelnen Partikel nicht bekannt. Oft ist dennoch ein Zugang zur Struktur über Streuexperimente möglich. Die Struktur eines Systems wird im reziproken Impulsraum durch den statischen Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$ beschrieben. Der statische Strukturfaktor lässt sich aus der Fouriertransformierten der lokalen Partikelanzahldichte

$$\hat{\rho}_N(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(\rho_N)(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (4.5)$$

berechnen:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \langle \hat{\rho}_N(-\mathbf{q}) \hat{\rho}_N(\mathbf{q}) \rangle = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)) \right\rangle \\ &= \int \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \mathcal{F}(G)(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Der Wellenvektor \mathbf{q} entspricht der Raumfrequenz, auf der sich eine Struktur wiederholt. Er ist mit der zugehörigen Längenskala d über $|\mathbf{q}| \approx \frac{2\pi}{d}$ verknüpft. Für isotrope und homogene Systeme ist der Strukturfaktor unabhängig von der Richtung des Wellenvektors: $q = |\mathbf{q}|$. Der statische Strukturfaktor und die Paarverteilungsfunktion sind formal miteinander über eine Fouriertransformation verknüpft¹

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= 1 + \rho_N \mathcal{F}(g - 1)(r) \\ &= 1 + \rho_N \int \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) (g(\mathbf{r}) - 1) d^3\mathbf{r} + \rho_N (2\pi)^3 \delta^{(3)}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

In konventionellen Streuexperimenten ist der Strukturfaktor bei $\mathbf{q} = 0$ unzugänglich und die δ -Distribution kann ignoriert werden. Im radialsymmetrischen Fall ist die Fouriertransformation für $q \neq 0$ einfach zu berechnen:

$$S(q)_{q \neq 0} = 1 + 4\pi \rho_N \int_{r=0}^{\infty} r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (4.8)$$

4.2 Strukturelle Eigenschaften des Hartkugelfluids

Die Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ ist die grundlegendste und wichtigste Größe zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines Gleichgewichtsfluids [10]. Die fluide Phase

¹Die Funktion $g(\mathbf{r})$ strebt in homogenen und isotropen Systemen für große r gegen eins und ist deswegen nicht integrierbar. Für die Berechnung wird deswegen $g(\mathbf{r})$ durch $h(r) = g(r) - 1$ ausgedrückt.

ist im Gleichgewichtszustand isotrop und homogen und zeichnet sich insbesondere durch das Ausbleiben einer Fernordnung aus. In der lokalen Umgebung eines Partikels bilden sich Koordinationsschalen aus, in denen die benachbarten Partikel bevorzugt vorzufinden sind. Es liegt also eine Nahordnung vor. Aufgrund der Isotropie der fluiden Phase ist die Paarverteilungsfunktion mit der radialen Paarverteilungsfunktion identisch.

Die thermodynamischen Eigenschaften eines fluiden Systems werden über eine Zustandsgleichung miteinander in Beziehung gesetzt. Über die Virial-Gleichung ist die Zustandsgleichung eines Fluids direkt mit der Paarverteilungsfunktion verknüpft, sofern das Wechselwirkungspotential paarweise additiv ist [10]. Zudem folgt die isotherme Kompressibilität κ_T direkt aus der Paarverteilungsfunktion. Zentrale physikalische Größen eines Fluids können also direkt aus der Paarverteilungsfunktion bestimmt werden. Die Zustandsgleichung des HK-Systems wird über die Carnahan-Starling-Gleichung beschrieben [86].

4.2.1 Die Percus-Yevick-Theorie

Die Paarverteilungsfunktion $g(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) + 1$ eines Fluids kann rekursiv aus der Ornstein-Zernike Integralgleichung berechnet werden:

$$h(\mathbf{r}) = \underbrace{c(\mathbf{r})}_{\text{direkte Korrelation}} + \underbrace{\rho_N \int_V c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'}_{\text{indirekte Korrelation}} . \quad (4.9)$$

Die Integration wird über das gesamte Volumen V durchgeführt. Die Ornstein-Zernike Integralgleichung liefert eine exakte Rechenvorschrift und kann rekursiv gelöst werden, indem $h(\mathbf{r}')$ im indirekten Korrelationsterm durch den gesamten Ausdruck substituiert wird. Dafür wird allerdings eine Abschlussrelation benötigt: Die direkte Korrelationsfunktion $c(\mathbf{r})$ muss für die Berechnung vorgegeben werden.

Es existieren verschiedene Ansätze für die Abschlussrelation, mit denen die Ornstein-Zernike Integralgleichung gelöst werden kann. Für das Hartkugelpotential eignet sich die Percus-Yevick (PY) Abschlussrelation

$$c_{\text{PY}}(r) = g(r)(1 - \exp[\beta U(r)]) \quad (4.10)$$

besonders [102]. Der Faktor $\beta = \frac{1}{k_B T}$ definiert die Temperaturskala. Für harte Kugeln ist das Potential $U(r)$ durch Gleichung 2.4 gegeben. Nach Einsetzen von $U_{\text{HK}}(r)$ vereinfacht sich die Abschlussrelation zu

$$c_{\text{PY,HK}}(r) = \begin{cases} -\exp[\beta U(r)]g(r) & \text{für } r < 2R \\ 0 & \text{für } r \geq 2R \end{cases} . \quad (4.11)$$

Mithilfe dieser PY-Abschlussrelation lässt sich die Ornstein-Zernike Integralgleichung geschlossen lösen und die PY-Paarverteilungsfunktion $g_{\text{PY}}(r)$ analytisch berechnen [103–105]. Ferner lässt sich über die PY-Abschlussrelation der Strukturfaktor analytisch berechnen [106]. In der Literatur finden sich verschiedene Algorithmen zur Berechnung der Paarverteilungsfunktion und des Strukturfaktors des polydispersen PY-Fluids [107–110].

4.2.2 Der Verlauf der PY-Strukturfunktionen

In Abbildung 4.1 links sind die PY-Paarverteilungsfunktion des monodispersen Fluids bei verschiedenen Volumenbrüchen dargestellt. Die Position des Hauptmaximums der PY-Paarverteilungsfunktion entspricht dem HK-Durchmesser. Davor ist $g(r)$ konstant null, da die

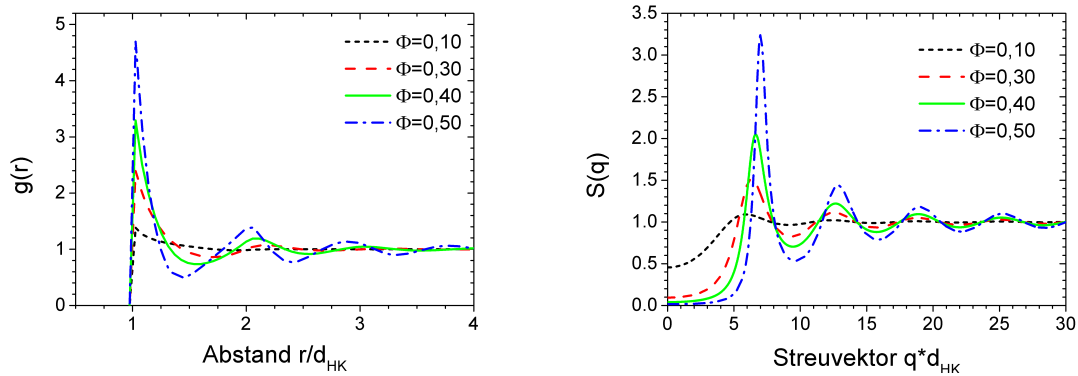


Abbildung 4.1: Links: PY-Paarverteilungsfunktionen für das HK-Fluid bei Packungsdichten im Bereich $\Phi = 0,10-0,50$. Rechts sind die zugehörigen PY-Strukturfaktoren aufgetragen.

Partikel undurchdringbar sind. Bei größeren Abständen zeigt der Verlauf eine gedämpfte Oszillation, die letztendlich auf den Wert eins abfällt. Mit zunehmender Packungsdichte steigt die Höhe der Peaks an und die Oszillationen bleiben über mehrere Perioden bestehen. Während die Position des ersten Maximums stets beim Kontaktabstand d_{HK} liegt, verschieben sich die darauffolgenden Peaks mit zunehmender Packungsdichte zu kleineren Abständen, die Partikel rücken also zusammen.

In Abbildung 4.1 rechts sind die korrespondierenden Strukturfaktoren gegen den Betrag des Streuvektors $q = |\mathbf{q}|$ dargestellt. Der Strukturfaktor steigt beim ersten Peak erstmals über den Wert eins an. Der weitere Verlauf vollführt eine gedämpfte Oszillation, die asymptotisch dem Wert eins entgegenstrebt. Die Maximumpositionen entsprechen Raumfrequenzen, die besonders häufig vorkommen. Die Position des ersten Maximums korrespondiert mit dem am häufigsten vorkommenden Partikelabstand, dem nächsten Nachbarabstand über $q \approx \frac{2\pi}{d_{\text{NN}}}$. Mit zunehmender Packungsdichte werden die Maxima höher und schmaler und die Positionen der Maxima verschieben sich zu größeren q -Werten. Die Verschiebung der Peakpositionen korrespondiert mit dem Zusammenrücken der Partikel im Ortsraum.

Im Limes $q \rightarrow 0$ ist der Strukturfaktor mit der isothermen Kompressibilität κ_T verknüpft: $S(q \rightarrow 0) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^0}$ [10]. Die Größe κ_T^0 entspricht der isothermen Kompressibilität des idealen Gases. Der Strukturfaktor ist bei kleinen q kleiner als eins, da das Hartkugelsystem stets weniger kompressibel als das ideale Gas ist. Bei höheren Packungsdichten sinkt der Strukturfaktor für $q \rightarrow 0$ weiter ab, das System wird zunehmend inkompressibel.

Die Gültigkeit der PY-Theorie kann über den direkten Vergleich der $g(r)$ bzw. der $S(q)$ und über den Vergleich der Zustandsgleichungen mit HK-Simulationsdaten überprüft werden. Die Berechnung der Zustandsgleichung aus der PY-Theorie kann dabei über die Virialgleichung und über die isotherme Kompressibilitätsgleichung erfolgen.

Bei niedrigen Packungsdichten ($\Phi \leq 0,4$) stimmen die PY-Paarverteilungsfunktionen sehr gut mit den Simulationen überein. In den Bereichen liefert die PY-Näherung eine gute Beschreibung der Struktur des HK-Systems. Bei höheren Packungsdichten, insbesondere nahe dem Gefriervolumenbruch ($\Phi_F = 0,494$), treten systematische Diskrepanzen in der Paarverteilungsfunktion zwischen der PY-Näherung und Simulationen harter Kugeln auf [111–113]. Zum einen ist der Kontaktwert der PY-Paarverteilungsfunktion niedriger als bei Computersimulationen von einem Hartkugelfluid. Die Oszillationen sind zudem leicht außer Phase und zu schwach gedämpft. Das langsame Abfallen der Amplitude führt zu einem zu hohen Haupt-

peak im Strukturfaktor. Der Peakwert im PY-Strukturfaktor bei der fluiden Phasengrenze $\Phi \approx 0,49$ ist 3,05, anstelle von 2,85 nach den Simulationen eines Hartkugelfluids von Hansen und Verlet [114]. In Simulationen wird zudem knapp unterhalb des Schmelzvolumenbruchs ($\Phi > 0,45$) eine Aufspaltung des zweiten Peaks im $g(r)$ und im $S(q)$ beobachtet [31, 32, 115].

4.2.3 Die Verlet-Weis Korrektur

Verlet und Weis (VW) führten eine semi-empirische Korrektur ein, mit der die drei oben angesprochenen Unzulänglichkeiten der PY-Näherung behoben werden können [111]. Dabei wird der Partikelabstand d_{HK} und dazu korrespondierend der Volumenbruch Φ reskaliert:

$$\Phi^* = \Phi \left(1 - \frac{1}{16} \Phi \right) \quad \text{und} \quad (d_{\text{HK}}^*)^3 = d_{\text{HK}}^3 \frac{\Phi^*}{\Phi} . \quad (4.12)$$

Der reskalierte Volumenbruch und der Partikeldurchmesser sind dadurch etwas kleiner, die Partikelanzahldichte bleibt jedoch identisch. Damit sind die Oszillationen in Phase und die Amplitudenverläufe passen gut zueinander. Auf kurzen Abständen weichen die Verläufe der Paarverteilungsfunktionen durch diese Reskalierung jedoch noch stärker voneinander ab. Vor allem der Kontaktwert wird signifikant unterschätzt. Deswegen wird zusätzlich ein kurzreichweitiger Term $\delta g_1(r)$ zur Paarverteilungsfunktion addiert, der den Verlauf bei kleinen Abständen beschreibt. Die Verlet-Weis Paarverteilungsfunktion berechnet sich aus

$$g_{\text{VW}}(r, d_{\text{HK}}, \Phi) = g_{\text{PY}}(r, d_{\text{HK}}^*, \Phi^*) + \delta g_1(r) \quad (4.13)$$

mit

$$\delta g_1(r) = \left(\frac{A}{r} \right) \exp[-\mu(r - d_{\text{HK}})] \cos[-\mu(r - d_{\text{HK}})] . \quad (4.14)$$

Die Parameter A und μ berechnen sich aus

$$A \approx d_{\text{HK}} \frac{3 (\Phi^*)^2 (1 - 0,7117\Phi^* - 0,114 (\Phi^*)^2)}{4 (1 - \Phi^*)^4} \quad (4.15)$$

und

$$\mu \approx \frac{24 A}{\Phi^* g(d_{\text{HK}}^*, d_{\text{HK}}^*, \Phi^*)} . \quad (4.16)$$

Der Kontaktwert $g(d_{\text{HK}}^*, d_{\text{HK}}^*, \Phi^*)$ kann aus der Zustandsgleichung des Hartkugelfluids bestimmt werden. Die PY-Näherung mit Verlet-Weis Korrektur zeigt über einen breiten Volumenbruchbereich eine gute Übereinstimmung mit Simulationen [111]. Die Aufspaltung des zweiten Peaks wird durch die VW-Korrektur jedoch nicht erfasst.

Oberhalb des Gefriervolumenbruchs ($\Phi_{\text{F}} = 0,495$) ist das Hartkugelfluid metastabil und separiert in einen stabilen fluiden und einen kristallinen Anteil, die miteinander koexistieren können. Die PY-Näherung wird häufig verwendet, um die Struktur des fluiden Anteils im metastabilen Bereich zu beschreiben. Zudem existieren semi-empirische Erweiterungen, um die Struktur über den stabilen fluiden Bereich hinaus beschreiben zu können [116, 117].

4.3 Die kristalline Struktur

Kristallin geordnete Phasen sind durch eine periodische Anordnung in einem Gitter gekennzeichnet [118, 119], sie sind also nicht isotrop. Dabei sind alle Gitterpunkte \mathbf{r}_i durch Translation um ein ganzzahliges Vielfaches der Gittervektoren \mathbf{a}_i miteinander verbunden:

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad . \quad (4.17)$$

Die Gittervektoren sind charakteristisch für die jeweilige Kristallstruktur². Die Paarverteilungsfunktion eines idealen Kristalls folgt aus Gleichung 4.17:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \\ |n_1| + |n_2| + |n_3| \neq 0}} \delta(\mathbf{r} - (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)) \quad . \quad (4.18)$$

Die Paarverteilungsfunktion eines idealen Kristallgitters besteht aus Delta-Peaks an den Gitterpunkten. Ansonsten ist sie Null. Für große Abstände wird kein asymptotischer Grenzwert erreicht. Bei Berechnung der radialen Paarverteilungsfunktion wird über eine Kugelschale im Abstand r gemittelt. Da der Kristall nicht radialsymmetrisch ist, treten nur bei kleinen Abständen ausgeprägte Delta-Peaks auf. Bei größeren Abständen beinhaltet die radiale Mittelung stets mehrere Gitterpunkte, die radiale Paarverteilungsfunktion strebt für große r gegen eins.

Im reziproken Impulsraum wird der Kristall über die reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad \text{mit } i \in \{1, 2, 3\}, \quad j = (i + 1) \bmod 3 \quad \text{und } k = (i + 2) \bmod 3 \quad (4.19)$$

beschrieben. Der korrespondierende Strukturfaktor ist nur von null verschieden, wenn für den reziproken Wellenvektor die Laue-Bedingung $\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ erfüllt ist:

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\substack{h, k, l \in \mathbb{N}_0 \\ h+k+l \neq 0}} \delta(\mathbf{q} - (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)) \quad . \quad (4.20)$$

Die Millerschen Indizes h, k, l definieren dabei die Netzebenen im Kristallgitter. Je höher die Millerschen Indizes sind, desto kleiner sind die Abstände zwischen den Netzebenen im Ortsraum und desto größer der korrespondierende q -Vektor [119]. Wenn die Einheitszelle des Gitters eine mehratomige Basis hat, müssen für die Berechnung des Strukturfaktors zudem Auswahlregeln betrachtet werden. Diese lassen sich über Kombinationen von Millerschen Indizes beschreiben.

In Abbildung 4.2 sind die Peakpositionen zu den Millerschen Indizes eingetragen, bei denen der Strukturfaktor von null verschieden ist. Die Peakpositionen beziehen sich für die kubischen Strukturen SC, FCC und BCC jeweils auf die selbe kubische Einheitszelle. Für die HCP-Struktur beziehen sich die eingezeichneten Peakpositionen auf ein hexagonales Gitter mit gleicher Packungsdichte wie die FCC-Struktur.

²Im einfachen kubischen Kristallgitter (SC, engl.: simple cubic) gilt: $\mathbf{a}_1 = d_G \hat{\mathbf{x}}, \mathbf{a}_2 = d_G \hat{\mathbf{y}}, \mathbf{a}_3 = d_G \hat{\mathbf{z}}$.

Das BCC-Gitter lässt sich als einfaches kubisches Kristallgitter mit mehratomiger Basis darstellen: $\mathbf{b}_1 = \mathbf{0}$ und $\mathbf{b}_2 = \frac{d_G}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$.

Für das FCC-Gitter gilt analog: $\mathbf{b}_1 = \mathbf{0}, \mathbf{b}_2 = \frac{d_G}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \mathbf{b}_3 = \frac{d_G}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, und $\mathbf{b}_4 = \frac{d_G}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$.

Die HCP ist nicht als kubischer Kristall darstellbar: $\mathbf{a}_1 = d_G \hat{\mathbf{x}}, \mathbf{a}_2 = \frac{d_G}{2} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}d_G}{2} \hat{\mathbf{y}}, \mathbf{a}_3 = 2\sqrt{\frac{2}{3}} d_G \hat{\mathbf{z}}$. Die Basis ist dabei zweiatomig: $\mathbf{b}_1 = \mathbf{0}$ und $\mathbf{b}_2 = \frac{d_G}{2} \hat{\mathbf{x}} + \frac{d_G}{2\sqrt{3}} \hat{\mathbf{y}} + d_G \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{\mathbf{z}}$.

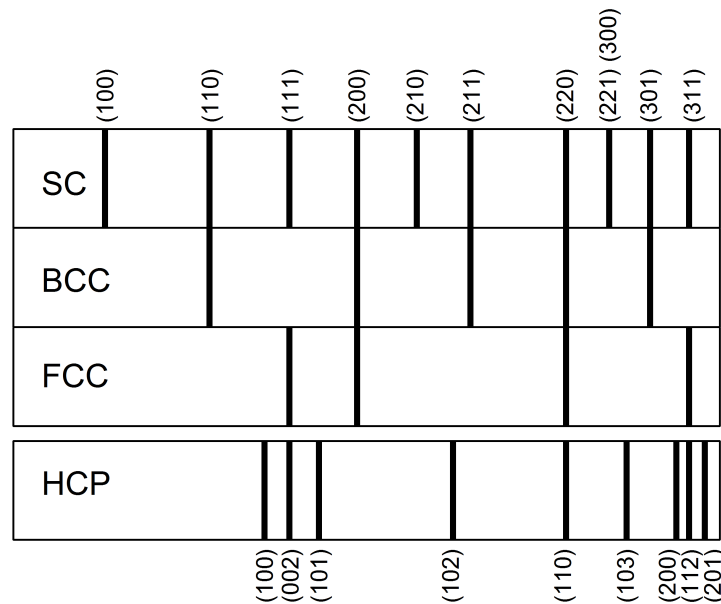


Abbildung 4.2: Die Reflexabfolge in kubischen Kristallgittern SC, FCC, BCC und in der hexagonalen HCP-Struktur. Die Positionen der HCP-Peaks sind so gewählt, dass die Packungsdichte identisch zur FCC-Struktur ist. Die Millerschen Indizes sind zu den jeweiligen Reflexen notiert. Die Abbildung ist aus [120] entnommen.

Hartkugelsysteme kristallisieren bei großen Packungsdichten aufgrund der entropischen Natur der Wechselwirkung in der dichtesten Kugelpackung. Diese wird durch Stapelung hexagonal dicht gepackter Ebenen erreicht. Die Stapelung einer dicht gepackten Kugelpackung kann über die drei möglichen Konfigurationen (A , B , C) klassifiziert werden.

Eine dicht gepackte Kugelpackung ist nur möglich, wenn direkt aufeinanderfolgend unterschiedliche Konfigurationen gestapelt werden. Es gibt demnach zwei Möglichkeiten, einer AB -Stapelfolge eine weitere Ebene anzulagern: ABC und ABA . Eine Wiederholung der Stapelfolge $ABCABC\dots$ ist äquivalent zu einer FCC-Kristallstruktur. Eine Wiederholung der Stapelfolge $ABABAB\dots$ entspricht einer HCP-Struktur. In Hartkugelnkristallen können beide Kristallstrukturen auftreten, aber auch Stapelfolgen, bei denen eine gemischte Stapelung erfolgt. Im Extremfall kommt es zu einer vollkommen zufälligen Stapelung. Die resultierende Struktur ist nicht mehr translationsinvariant und somit kein Kristall im herkömmlichen Sinne. Solch eine Struktur wird als hexagonal dichteste Kugelpackung mit zufälliger Stapelfolge (RHCP, engl.: random hexagonal close packed) bezeichnet.

4.4 Die lokale Struktur

In mehrphasigen Systemen mit lokal unterschiedlicher Struktur ist die Zuordnung der Phase anhand von lokalen strukturellen Eigenschaften notwendig. In heterogenen Systemen ist es von besonderem Interesse, für jedes Partikel über die Phasenzugehörigkeit separat zu entscheiden, also heterogene Phasen lokal zuzuordnen zu können.

Ein Maß für die lokale Ordnung sind die lokalen Orientierungsordnungsparameter (LBOP, engl.: local bond orientational order parameter) [121–124]. Für jedes Partikel werden die Bindungsvektoren zu den Nachbarpartikeln nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, um ein Maß für die Orientierung der Partikelumgebung zu erhalten. Mithilfe von LBOP kann der Zustand

eines Systems auf Einzelpartikelebene beschrieben werden. Durch Vergleich der LBOP einer Partikelkonfiguration mit den LBOP verschiedener Referenzstrukturen kann eine lokale Zuordnung der Partikelkonfiguration zu einer Phase erfolgen. LBOP können auch in Systemen eingesetzt werden, in denen keine ausgeprägte Fernordnung vorliegt.

Benachbarte Partikel, die ähnliche LBOP aufweisen, können zu zusammenhängenden Clustern zusammengefasst werden. Die Clusterzuordnung über LBOP wird in Abschnitt 8.6 eingeführt. In Abschnitt 8.5 und 8.6 werden lokale Orientierungsordnungsparameter definiert. Der Abschnitt 8.7 beschäftigt sich mit der Zuordnung von lokal kristallinen Strukturen.

5 Dynamik in kolloidalen Suspensionen

In einer kolloidalen Suspension führen die Partikel gerichtete und ungerichtete Bewegungen aus. Bei den gerichteten Bewegungen handelt es sich um Strömungen, die durch Gradientenfelder in einem unvollständig equilibrierten System entstehen. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung vollführen Kolloidpartikel zudem stets eine ungerichtete Diffusionsbewegung. Diese ist abhängig von verschiedenen Eigenschaften der Suspension. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Partikelgeometrie und der Eigenschaften des Dispersionsmediums. Zudem spielen Wechselwirkungen zwischen Kolloidpartikeln eine bedeutende Rolle. Dabei ist einerseits die direkte Wechselwirkung zwischen den Partikeln von Bedeutung, andererseits fließt die hydrodynamische Wechselwirkung ein, die über das Dispersionsmedium vermittelt wird [125]. Die Dynamik bestimmt die Geschwindigkeit von Umordnungsprozessen und spielt eine wichtige Rolle für die Kinetik von Phasenübergängen.

Die Dynamik eines Systems ist im Ortsraum direkt über zeitaufgelöste Mikroskopietechniken zugänglich. Dabei können die Koordinaten der Partikel zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt werden und die Spuren der Partikel verfolgt werden. Im Impulsraum ist die Dynamik eines Systems über die dynamische Lichtstreuung zugänglich. Zunächst wird die Dynamik im Ortsraum betrachtet. Anschließend erfolgt die Beschreibung im Impulsraum. Die Dynamik in verdünnten und in konzentrierten Suspensionen wird abschließend vorgestellt.

5.1 Beschreibung im Ortsraum

Die Koordinaten eines Systems können über die lokale, zeitabhängige Anzahldichte $\rho_N(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$ beschrieben werden. Die Beschreibung der Dynamik eines Systems erfolgt über die van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\rho_N} \langle \rho_N(\mathbf{r}, t) \rho_N(\mathbf{0}, 0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)) \right\rangle \\
 &= \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) \right\rangle}_{G_S(\mathbf{r}, t)} + \frac{1}{N} \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)) \right\rangle}_{G_D(\mathbf{r}, t)}, \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

die im statischen Fall ($t = 0$) mit Gleichung 4.1 zusammenfällt [101]. Die van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion beschreibt die zeitliche Entwicklung der Partikelpositionen im Ensemblemittel und lässt sich in zwei Terme zerlegen, den Selbstterm $G_S(\mathbf{r}, t)$ und den Distinkttterm $G_D(\mathbf{r}, t)$. Während der Selbstterm nur zeitliche Korrelationen zwischen der Position des selben Partikels zu verschiedenen Zeiten berücksichtigt, fließen im Distinkttterm nur die zeitlichen Korrelationen zwischen verschiedenen Partikeln ein. Der Selbstterm dient der Beschreibung der Partikelbewegung eines Einzelpartikels in der Suspension. Der Distinkttterm beschreibt hingegen kollektive Bewegungen und berücksichtigt die Koordinaten aller Partikel. Während der Selbstterm $G_s(\mathbf{r})$ als Diffusionsbewegung eines Tracer-Partikels in der umgebenden kolloidalen Suspension zu interpretieren ist, ist der Distinkttterm nicht intuitiv und bedarf einer sorgfältigen Interpretation. Im Folgenden wird auf die physikalische Interpretation des Distinkttterms verzichtet und nur der Selbstterm diskutiert.

5.2 Das mittlere Verschiebungsquadrat

Aus dem Abstand zwischen der Position eines Partikels zu verschiedenen Zeitpunkten, der Verschiebung $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$, kann eine gerichtete Driftgeschwindigkeit des Ensembles \mathbf{V} über Berechnung des Ensemblemittelwerts angegeben werden:

$$\langle \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) \rangle = \mathbf{V}t . \quad (5.2)$$

Die Mittelung wird über alle Partikel des Ensembles durchgeführt. Die Driftgeschwindigkeit \mathbf{V} charakterisiert eine gerichtete Strömung, an der alle Partikel teilnehmen.

Diffusionsbewegungen sind hingegen ungerichtet und können nicht über Gleichung 5.2 charakterisiert werden. Stattdessen erfolgt die Beschreibung von Diffusionsbewegungen über den quadratischen Abstand zwischen der Position eines Partikels zu verschiedenen Zeitpunkten. Diese Größe wird als das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD, engl.: mean square displacement)

$$W(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (5.3)$$

bezeichnet. Die Mittelung wird über alle Partikel des Ensembles durchgeführt. Für eine reine Diffusionsbewegung nimmt das mittlere Verschiebungsquadrat mit der Zeit linear zu,

$$W(t) = 6Dt . \quad (5.4)$$

Die Proportionalitätskonstante D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet.

5.3 Beschreibung im Impulsraum

Analog zum statischen Strukturfaktor lässt sich der dynamische Strukturfaktor ebenfalls aus der Fouriertransformierten der zeitabhängigen lokalen Partikelanzahldichte $\hat{\rho}_N(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t))$ berechnen:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{N} \langle \hat{\rho}_N(-\mathbf{q}, 0) \hat{\rho}_N(\mathbf{q}, t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(0))] \right\rangle . \\ &= \int \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \\ &= \mathcal{F}(G)(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Der dynamische Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, t)$ stellt eine Verallgemeinerung des statischen Strukturfaktors $S(\mathbf{q})$ dar und geht im Grenzfall $t \rightarrow 0$ in diesen über.

Die intermediäre Streufunktion

$$f(\mathbf{q}, t) = \frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q})} = \frac{\langle \hat{\rho}_N(-\mathbf{q}, 0) \hat{\rho}_N(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle \hat{\rho}_N(-\mathbf{q}) \hat{\rho}_N(\mathbf{q}) \rangle} \quad (5.6)$$

beschreibt den zeitlichen Zerfall der strukturellen Korrelationen. Durch die Normierung auf den statischen Strukturfaktor gilt $f(\mathbf{q}, 0) = 1$. Die intermediäre Streufunktion ist direkt aus dynamischen Lichtstreuexperimenten zugänglich. Darauf wird in Kapitel 7.3 eingegangen.

Als Fouriertransformation von $G(\mathbf{r}, t)$ tragen sowohl der Selbstterm als auch der Distinkterm zum dynamischen Strukturfaktor bei. Der dynamische Strukturfaktor beschreibt also

im Allgemeinen die kollektive Dynamik aller Partikel. Die Interpretation des dynamischen Strukturfaktors ist daher in der Regel kompliziert.

Bei Partikeln, die nicht miteinander wechselwirken, sind die Partikelbewegungen unkorreliert und der Distinktterm verschwindet. Der Selbstterm der Korrelationsfunktion kann über die intermediäre Streufunktion separat gemessen werden. Dieser Fall tritt bei hoch verdünnten Suspensionen auf, bei denen die Partikelabstände wesentlich größer als die Wechselwirkungsreichweite sind.

In hoch konzentrierten Systemen kann der Selbstterm nur durch den Einsatz von Tracer-Partikeln gemessen werden. Diese werden in geringer Menge in der Suspension dispergiert, so dass der typische Abstand wesentlich größer als die Wechselwirkungsreichweite ist und die Bewegungen unkorreliert erscheinen. Diese Tracer-Partikel sind in ihren dynamischen Eigenschaften identisch zu den umgebenden Host-Partikeln, haben jedoch einen stark erhöhten Streukontrast. Die Streubeiträge der Host-Partikel sind idealerweise vernachlässigbar klein.

Die intermediäre Streufunktion ist die Fouriertransformierte der van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion. Bei der freien Diffusion ist die intermediäre Streufunktion eine Lösung der Diffusionsgleichung im Impulsraum [3]. Demnach muss

$$f(q, t) = \exp(-q^2 D_s(q)t) \quad (5.7)$$

gelten. Die Größe D_s ist der Selbstdiffusionskoeffizient. Die Korrelation zerfällt exponentiell mit der charakteristischen Zeit $\tau = \frac{1}{q^2 D_s}$. Die intermediäre Streufunktion steht mit dem MSD über

$$\ln f(q, t) = -\frac{1}{6} q^2 W(t) \quad (5.8)$$

in Beziehung.

5.4 Die freie Diffusion

Im Grenzfall hochverdünnter Suspensionen lässt sich der Diffusionsprozess über den gesamten Zeitbereich mit dem selben Diffusionskoeffizienten beschreiben. Dieser Diffusionskoeffizient wird als freier Selbstdiffusionskoeffizient D_0 bezeichnet. Für kugelförmige Partikel mit Radius a , die in einem Dispersionsmedium mit Viskosität η dispergiert sind, ergibt sich der freie Selbstdiffusionskoeffizient aus der Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (5.9)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Über Messung des mittleren Verschiebungsquadrats mit Mikroskopie oder der intermediären Streufunktion mit DLS an hochverdünnten Proben ist der freie Selbstdiffusionskoeffizient experimentell zugänglich.

Als charakteristisches Maß für die Diffusionszeit kolloidaler Partikel wird die Brownsche Zeit τ_B eingeführt. Diese bezeichnet die Zeitdauer, die zum Zurücklegen eines Partikelradius notwendig ist:

$$\tau_B = \frac{a^2}{D_0} = \frac{a^2(6\pi\eta a)}{k_B T} \quad (5.10)$$

Typischerweise liegt die Brownsche Zeit bei $\tau_B \approx 10^{-4}$ – 10^0 s.

5.5 Konzentrierte Suspensionen

Bei konzentrierten Suspensionen ist das Diffusionsverhalten durch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln beeinflusst. Dadurch ist der Diffusionskoeffizient eine Funktion des statischen Strukturfaktors $S(q)$, der hydrodynamischen Funktion $H(q)$, des freien Diffusionskoeffizienten D_0 und des Volumenbruchs Φ [125, 126].

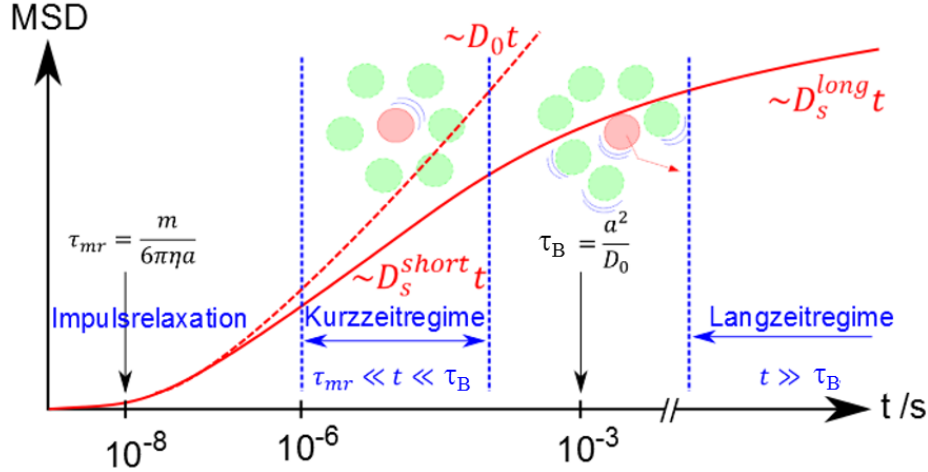


Abbildung 5.1: Mittleres Verschiebungsquadrat als Funktion der Zeit. Eingezeichnet sind die Verläufe im Kurzzeitregime und im Langzeitregime. Der Zeitbereich der Impulsrelaxation, der über die Stoßzeit τ_{mr} abgeschätzt werden kann, ist wesentlich kleiner als alle beobachteten Zeitskalen. Die Brownsche Zeit τ_B ist über Gleichung 5.10 definiert. Die Skizze ist aus [20] entnommen.

In Abbildung 5.1 ist das mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion der Zeit in verschiedenen Zeitbereichen skizziert. Der Zeitverlauf des mittleren Verschiebungsquadrats lässt sich nicht mehr mit einem Diffusionskoeffizienten beschreiben. Man kann jedoch zwei Bereiche angeben, in denen das mittlere Verschiebungsquadrat jeweils über eine Diffusionbewegung beschrieben werden kann: Das Kurzzeit- und das Langzeitregime. Der Übergangsbereich zwischen beiden Regimes kann durch die Brownsche Zeit τ_B abgeschätzt werden.

Der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient (DSK) D_s^K und der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient (DSL) D_s^L von konzentrierten Suspensionen sind Funktionen des Volumenbruchs Φ . Beide Diffusionskoeffizienten sinken mit zunehmendem Volumenbruch. Analytische Beschreibungen des Kurz- und Langzeitdiffusionsverhaltens als Funktion des Volumenbruchs und des Wechselwirkungspotentials sind in der Fachliteratur zu finden [84, 125, 126].

5.5.1 Kurzzeitregime

Im Kurzzeitregime ($t \ll \tau_B$) bewegen sich die Partikel diffusiv. Die zurückgelegten Distanzen sind klein im Vergleich zum Partikelradius. In diesem Zeitbereich bleibt die Struktur des Systems nahezu unverändert und es müssen keine strukturellen Umordnungsprozesse stattfinden, um die Diffusionsstrecke zurückzulegen. Die Positionen der nächsten Nachbarn werden von einer solchen Bewegung nicht beeinflusst. Die Kurzzeitselbstdiffusion ist im Vergleich zur freien Diffusion modifiziert.

Die Diffusionsbewegung wird durch ein linear ansteigendes mittleres Verschiebungsquadrat charakterisiert,

$$W(t) = 6D_s^K t \quad \text{für } t \ll \tau_B. \quad (5.11)$$

Der Proportionalitätsfaktor D_s^K wird als Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient bezeichnet. Über die Gleichung $D_s^K(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)}$ ist der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient mit der hydrodynamischen Funktion und dem Strukturfaktor verknüpft.

Zur Beschreibung des DSK eines Hartkugelfluids kann die Formel von Lionberger und Russel verwendet werden [127]:

$$D_s^K(\Phi) = D_0 \left(1 - \frac{\Phi}{0,64}\right) \left(1 - \frac{\Phi}{3,7}\right) . \quad (5.12)$$

5.5.2 Langzeitregime

Im Langzeitregime ($\tau_B \ll t$) sind die zurückgelegten Distanzen der Partikel so groß, dass es zu strukturellen Umordnungsprozessen kommt. Die Partikel beeinflussen sich neben der hydrodynamischen Wechselwirkung auch über die direkte Wechselwirkung. Abermals kann das mittlere Verschiebungsquadrat im Langzeitregime als lineare Funktion der Zeit beschrieben werden:

$$W(t) = 6D_s^L t \quad \text{für } t \gg \tau_B. \quad (5.13)$$

D_s^L ist der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient. Der DSL kann für das HK-System über die semi-empirische Formel

$$D_s^L(\Phi) = D_0 \left(1 - \frac{\Phi}{0,58}\right)^{2,58} \quad (5.14)$$

von Harland et al. [128] abgeschätzt werden.

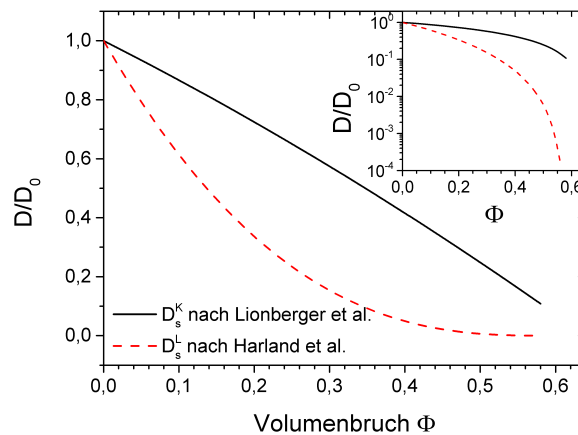


Abbildung 5.2: Der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient über Gleichung 5.12 und der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient über Gleichung 5.14 als Funktion des Volumenbruchs. Im Bildeinsatz sind die Verläufe logarithmisch aufgetragen.

In Abbildung 5.2 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten DSK nach Gleichung 5.12 und DSL nach Gleichung 5.14 als Funktion des Volumenbruchs aufgetragen. Der DSL ist im Allgemeinen kleiner als der DSK.

Bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0,3$ ist $D_s^K(\Phi = 0,3) \approx 0,5D_0$ und $D_s^L(\Phi = 0,3) \approx 0,15D_0$. Bei dichteren Packungen ($\Phi = 0,5$) ist $D_s^K(\Phi = 0,5) \approx 0,2D_0$ und $D_s^L(\Phi = 0,5) \approx 0,006D_0$. Der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient nimmt dramatisch als Funktion des Volumenbruchs ab.

Teil II

Experimentelle Methoden

6 Die konfokale Mikroskopie

Bereits 1957 wurde das Messprinzip des konfokalen Mikroskops von Marvin Minsky [129] erfunden. Bei diesem Aufbau liegen Objekt, Lichtquelle und Detektorlochblende in den gemeinsamen Fokuspunkten des optischen Systems, sie sind also konfokal zueinander. Im Gegensatz zur Hellfeldmikroskopie, bei der das gesamte Sichtfeld beleuchtet wird, benötigt die konfokale Mikroskopie eine punktweise Beleuchtung und Detektion. Durch den Einsatz einer feinen Lochblende in die Fokalebene des Detektionssystems wird Licht geblockt, das nicht der probenseitigen Fokalebene entstammt. Eine hohe Tiefenauflösung ermöglicht die Erfassung dünner optischer Schnitte, die anschließend zu einem volumetrischen 3D-Bild rekonstruiert werden können. Konfokale Mikroskope werden je nach Anwendungsgebiet als Auflichtmikroskop oder als Fluoreszenzmikroskop verwendet.

Die Anwendungsgebiete des konfokalen Mikroskops sind vielfältig. Vor allem in den Biowissenschaften aber auch in der Materialprüfung ist die Verwendung der Konfokalmikroskopie weit verbreitet. In der Kolloidphysik wird Konfokalmikroskopie seit den 90er Jahren eingesetzt, um die strukturellen und dynamischen Eigenschaften kolloidaler Suspensionen auf Einzelpartikelebene zu untersuchen. Dabei werden eingefärbte Partikel verwendet, die mit Laserlicht zur Fluoreszenz angeregt werden. Durch den Einsatz konfokaler Mikroskopie können auch voluminöse Proben orts aufgelöst untersucht werden.

6.1 Funktionsweise des Konfokalmikroskops

In Abbildung 6.1 ist der Strahlengang eines konfokalen Mikroskops schematisch dargestellt. Das Licht einer punktförmigen Lichtquelle wird auf die Objektivlinse gelenkt (schwarze Linie). Die Objektivlinse fokussiert das Licht auf einen Punkt in der Probe. Eine Detektorlinse, die auf den gleichen Punkt in der Probe fokussiert ist, sammelt die Lichtinformation der Probe und wirft es auf die Detektoreinheit. In der Fokalebene der Sammellinse befindet sich eine Detektoreinheit, bestehend aus einer Detektorlochblende und einem geeigneten Detektor. Die Lichtquelle, die Probe und die Detektorlochblende befinden sich in den Fokalebenebenen der jeweiligen Optik, sie sind also konfokal zueinander.

Zur Einkoppelung der Beleuchtung wird in dieser Realisierung ein halbdurchlässiger Strahlteiler verwendet. Die Detektorlochblende und die Lichtquelle befinden sich beide in der zur Objektebene konjugierten Ebene. Licht, das nicht aus dem Fokuspunkt der Sammellinse stammt, wird durch die Detektorlochblende geblockt (blaue und rote Linie). Das konfokale Mikroskop kann mit nur einer Optik realisiert werden, die sowohl als Beleuchtungsoptik als auch als Detektionsoptik fungiert.

Mit dieser Methode kann die Lichtintensität eines beugungslimitiert kleinen Volumens vermessen werden. Ein sensitiver Photodetektor misst die Lichtintensität aus dem Fokuspunkt. Um ein digitales Bild einer Ebene zu erhalten, müssen alle Positionen der Fokalebene nacheinander abgetastet werden. Dazu werden zwischen Punktquelle und Strahlteiler zwei präzise verstellbare Spiegel eingebaut, die über Piezoaktuatoren angesteuert werden können. Diese können den Fokuspunkt entlang der Fokalebene des Objektivs verfahren. Einer der Spiegel rastert dabei entlang der x-Richtung und der andere entlang der y-Richtung der Fokusebene

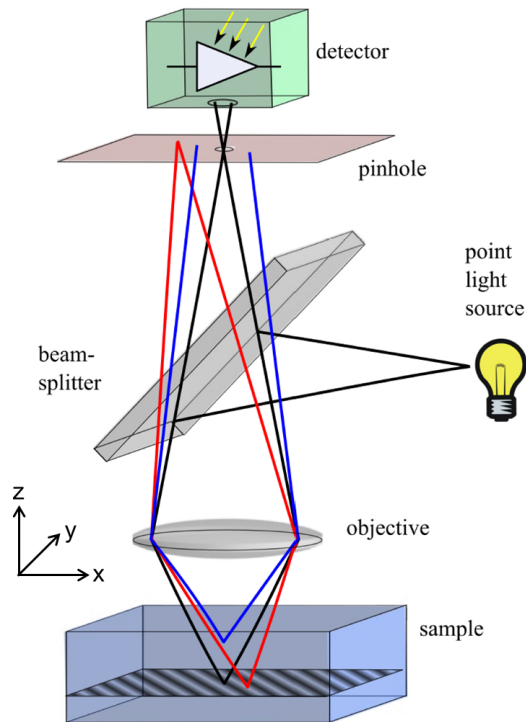


Abbildung 6.1: Schemazeichnung des konfokalen Mikroskops. Dargestellt sind der Strahlengang für den Fokuspunkt (schwarze Linie), für einen Punkt außerhalb der Fokalebene (blau) und für einen dezentralen Punkt in der Fokalebene (rot). Nur das Licht aus dem Fokus passiert die Lochblende und kann zum Detektor vordringen. In der Fluoreszenzmikroskopie wird als Strahlteiler ein dichroitischer Spiegel und als Lichtquelle ein Laser eingesetzt. Die Abbildung wurde aus [130] entnommen.

des Objekts ab. Die Bildpunkte werden sukzessive zu einem Bild zusammengefügt. Durch Verschieben der Schärfenebene entlang der optischen Achse können optische Schnitte an verschiedenen axialen Positionen erfasst und zu einem volumetrischen 3D-Bild zusammengefügt werden. Die Verschiebung der axialen Position erfolgt über Verfahren der Objektivlinse oder über Verfahren des Objekts.

Aufgrund der Bauform kann im konfokalen Mikroskop sowohl Streulicht als auch Fluoreszenzlicht betrachtet werden. Fluoreszenzmikroskope haben gegenüber Streulichtmikroskopen diverse Vorteile: Aufgrund der Stokes-Verschiebung ist die Wellenlänge der emittierten Lumineszenz größer als die anregende Wellenlänge. Das eingehende und das ausgehende Licht lässt sich demnach leicht mithilfe eines dichroitischen Spiegels separieren. Die Lumineszenz ist zudem rein inkohärent, es treten keine Artefakte durch Interferenzen auf, anders als bei Streulichtmikroskopen. Des Weiteren wird nur Licht von den fluoreszenzmarkierten Objekten entsendet, die gleichzeitig auch mit dem Laser beleuchtet werden. Die Folge ist ein stark erhöhter optischer Kontrast.

Im Gegensatz zur Streulichtdetektion, bei dem für einen guten Signalkontrast große Brechungsindexunterschiede benötigt werden, können bei der Fluoreszenzmikroskopie die Brechungsindizes zwischen Objekt und Medium aneinander angepasst werden. Der Beitrag durch mehrfach gestreutes Licht wird dadurch reduziert, wodurch ein hoher optischer Kontrast entsteht. Dies ermöglicht die Untersuchung stark konzentrierter Proben. Durch die Beleuchtung mit fokussierten Laserstrahlen kann eine hohe Beleuchtungsintensität erzielt werden.

6.2 Die optische Auflösung

Das optische Auflösungsvermögen des Konfokalmikroskops unterscheidet sich von dem Auflösungsvermögen des konventionellen Hellfeldmikroskops erheblich. In diesem Abschnitt wird auf das Auflösungsvermögen und die Schärfentiefe beider Mikroskope eingegangen.

6.2.1 Bildgebung in linearen optischen Systemen

In diesem Abschnitt wird der Bildgebungsprozess durch ein verschiebungsinvariantes lineares optisches System im Rahmen der linearen Antworttheorie erläutert. Zur Vereinfachung wird inkohärentes Licht betrachtet, bei dem die Phasenmodulation keine Rolle spielt. Eine ausführliche Abhandlung der linearen Antworttheorie ist in der Fachliteratur zu finden [131–135].

Während der Bildaufnahme wird ein Objekt durch eine geeignete Beleuchtungsoptik in Szene gesetzt. Das optische System projiziert jeden Lichtpunkt im Objektraum¹ (gestrichene Koordinaten) durch eine lineare Rechenoperation auf die gleiche Weise auf die Bildebene. In der Bildebene entsteht das zweidimensionale Abbild $B(x, y, z)$ des Objekts $o(x', y', z')$ zu der Schnittebene z . Mathematisch kann die Intensitätsverteilung in der Bildebene $B(x, y, z)$ als Faltung des Objekts $o(x', y', z')$ mit einer systemspezifischen Funktion p beschrieben werden:

$$B(x, y, z) = (o * p)(x, y, z) = \int o(x', y', z') p(x - x', y - y', z - z') dx' dy' dz' . \quad (6.1)$$

Die Integration wird über den gesamten Objektraum durchgeführt. Die Funktion $p(x, y, z)$ beschreibt das Abbild einer punktförmigen Lichtquelle und wird deswegen als Punktbildfunktion (PSF, engl.: point-spread function) bezeichnet. Sie ist ein Charakteristikum des optischen Systems.

Die Berechnung eines Faltungsintegrals im Ortsraum ist im Allgemeinen kompliziert. Dies gilt insbesondere, wenn das System aus aufeinanderfolgenden optischen Systemen zusammengesetzt ist. Nach dem Faltungssatz lässt sich die Faltung einfacher im Fourierraum durchführen. Dabei werden die Fouriertransformierten $\hat{f}(\mathbf{k})$ der Funktionen $f(\mathbf{x})$ einzeln berechnet. Die Faltung ergibt sich dann als einfache Multiplikation:

$$\hat{B}(\mathbf{k}) = \hat{o}(\mathbf{k}) \cdot \hat{p}(\mathbf{k}) . \quad (6.2)$$

Dabei beschreibt der Vektor $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{d} \hat{\mathbf{e}}_k$ die Raumfrequenzen im reziproken Raum. Durch eine Fourierrücktransformation kann das Bild im Ortsraum erhalten werden:

$$B(x, y, z) = \mathcal{F}^{-1}(\hat{B})(\mathbf{k}) . \quad (6.3)$$

6.2.2 Auflösung des Hellfeldmikroskops

Durch die Wellennatur des Lichts ist die maximale Auflösung von optischen Systemen durch Beugungseffekte begrenzt. Das Auflösungsvermögen eines optischen Systems gibt den kleinsten Abstand zwischen zwei Objekten an, bei dem diese unterschieden werden können. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen zwei Objekten ist nur möglich, sofern ein meßbarer Intensitätsabfall zwischen beiden Helligkeitszentren vorliegt. Ein Maß für das optische Auflö-

¹Bei räumlich ausgedehnten Objekten werden auch Teile des Objekts in die Bildebene projiziert, die außerhalb der Fokalebene liegen. Deswegen wird anstelle des Begriffs Objektebene die Bezeichnung Objektraum verwendet.

sungsvermögen ist die Halbwertsbreite der Punktbildfunktion². Für diesen Fall lässt sich das Auflösungsvermögen eines optischen Systems berechnen.

Die laterale Abbildungsgrenze eines konventionellen Hellfeldmikroskops ist beugungsbegrenzt und lässt sich aus der Fraunhofer-Beugung paralleler Lichtstrahlen an einer kreisförmigen Aperturblende berechnen,

$$p_{\text{HM}}(\rho, 0) = \left(\frac{2J_1(\rho)}{\rho} \right)^2, \quad (6.4)$$

wobei J_1 die Besselfunktion erster Ordnung ist. Dabei wurden die dimensionslosen Koordinaten $\rho = r(k_0 \text{NA})$ eingeführt, wobei $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ die Wellenzahl im Vakuum mit Vakuumwellenlänge λ_0 und NA die numerische Apertur der Objektivlinse ist. Aufgrund der vorliegenden Zylindersymmetrie ist der Abstand vom Mittelpunkt die einzige Koordinate: $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. In Abbildung 6.2 links ist der Querschnitt durch die PSF des konventionellen Hellfeldmikroskops dargestellt. Die Punktbildfunktion der kreisförmigen Lochblende besteht aus Interferenzringen mit einem zentralen Intensitätsmaximum. Der vom ersten destruktiv interferierenden Ring eingeschlossene Kreis wird als Airy-Scheibchen bezeichnet. Der Durchmesser des Airy-Scheibchens ergibt sich aus der ersten Nullstelle der Besselfunktion zu $d = 1,22 \frac{\lambda_0}{\text{NA}}$. Im Inneren des Airy-Scheibchens sind 84% der Lichtleistung gesammelt. Nimmt man die Halbwertsbreite des Airy-Scheibchens als Maß für das laterale Auflösungsvermögen, ergibt sich:

$$r_{\text{Res}} = 0,51 \lambda_0 / \text{NA} . \quad (6.5)$$

In Abbildung 6.2 rechts ist der Längsschnitt der PSF eines Hellfeldmikroskops dargestellt. In axialer Richtung erfolgt bei einem Hellfeldmikroskop nur eine schwache Diskriminierung des Lichts aus anderen Ebenen. Die Lichtintensität des Lichts nimmt quadratisch mit der Entfernung von der Fokalebene ab. Daraus erfolgt nur eine sehr schwache Tiefendiskriminierung, wodurch Hellfeldmikroskope für die Untersuchung voluminöser Proben in der Regel ungeeignet sind.

6.2.3 Die digitale Abtastung

Für die Bildaufnahme wird in der Regel ein Flächendetektor eingesetzt, der die auftreffende kontinuierliche Lichtintensität in eine diskretisierte, digitale Rastergraphik $B(x, y, z)$ überführt. Bei der Aufnahme werden sowohl die Positionen im Ortsraum als auch die Intensitätswerte diskretisiert. Die Rasterpunkte eines zweidimensionalen Bildes werden als Pixel (engl.: picture element) bezeichnet. Durch Abrastern des Objektvolumens kann ein volumetrisches 3D-Bild rekonstruiert werden. Zur Unterscheidung werden die Rasterpunkte einer volumetrischen 3D-Bildaufnahme als Voxel (engl.: volumetric picture element) bezeichnet.

Aus dem Abtasttheorem folgt, dass für eine fehlerfreie Rekonstruktion eines Bildes die digitale Auflösung der Rastergraphik mindestens doppelt so groß wie die optische Auflösungsgrenze sein muss [132]. Bei geringerer digitaler Auflösung können Aliasing-Artefakte auftreten [132]. Eine Verringerung der digitalen Auflösung kann trotzdem sinnvoll sein, um die Datenmenge zu reduzieren oder um die Geschwindigkeit der Datenerfassung zu erhöhen. Bilder mit höherer digitaler Auflösung enthalten prinzipiell keine zusätzliche Information, jedoch können durch Rauschen verursachte Fehlinterpretationen der Bilder durch eine höhere digitale Auflösung vermindert werden.

²Ein strengeres Kriterium einer absoluten Auflösungsgrenze geht auf C. Sparrow zurück [133]. Dieses besagt, dass der kleinste aufzulösende Abstand zweier gleich heller Objekte der ist, bei dem das Minimum in der Überlagerung zweier Airy-Scheibchen gerade vollständig verschwindet. In dem Fall sind die erste und die zweite Ableitung der summierten Intensitäten null.

6.2.4 Auflösung und Schärfentiefe des Konfokalmikroskops

Bei dem Konfokalmikroskop wird für Beleuchtung und Detektion oftmals dieselbe Objektivlinse verwendet. Anschaulich bildet die Beleuchtungsoptik mit Punktbildfunktion p_B die Lichtquelle Q in den Objektraum ab. Im Objektraum entsteht die Lichtinformation des Objekts als Faltung von Intensitätsverteilung der Lichtquelle, der Punktbildfunktion der Beleuchtungsoptik und der Brechungsindexverteilung oder der Farbstoffverteilung des Objekts. Die Lichtintensität des Objekts wird über die Detektionsoptik mit Punktbildfunktion p_D auf die Detektionslochblende p_L geworfen. Am Detektor formiert sich das Bild über:

$$B(x, y, z) = (o * \underbrace{(p_B * Q)}_{\text{Beleuchtung}} * \underbrace{(p_D * p_L)}_{\text{Detektion}})(x, y, z) . \quad (6.6)$$

Im reziproken Raum ergibt sich für die Punktbildfunktion des Gesamtsystems:

$$\hat{p}_{KM} = \hat{p}_L \cdot \hat{p}_D \cdot \hat{p}_B \cdot \hat{Q} . \quad (6.7)$$

Im Idealfall sind die Lichtquelle Q und die Detektionslochblende p_L punktförmig und werden im Ortsraum über einer Delta-Distribution beschrieben. Die zugehörigen Fouriertransformierten sind konstant, so dass diese optischen Komponenten die Punktbildfunktion des Gesamtsystems nicht beeinflussen.

Unter dieser Annahme ist die Punktbildfunktion des Konfokalmikroskops eine Faltung der Punktbildfunktionen von Beleuchtungs- und Detektionsoptik. Bei Verwendung von Gleichung 6.4 zur Abschätzung der PSF beider Optiken ergibt sich in lateraler Richtung:

$$p_{KM}(\rho, 0) = \left[\left(\frac{2J_1(\rho)}{\rho} \right)^2 \right]^2 . \quad (6.8)$$

J_1 ist die Besselfunktion erster Ordnung. $\rho = r(k_0 \text{NA})$ sind dimensionslose Koordinaten, wobei $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ die Wellenzahl im Vakuum mit Vakuumwellenlänge λ_0 , NA die numerische Apertur der Objektivlinse und r der Abstand vom Mittelpunkt der optischen Achse ist. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Anregungs- und Emissionswellenlängen wird zur Berechnung eine mittlere Wellenlänge eingesetzt.

In Abbildung 6.2 links ist die Intensitätsverteilung der Punktbildfunktion eines idealisierten Konfokalmikroskops dargestellt. Im Vergleich zur lateralen Punktbildfunktion des Hellfeldmikroskops ist das erste Maximum wesentlich ausgeprägter und die Nebenmaxima sind stark unterdrückt. Auf das erste Maximum fallen 99,8% der Lichtleistung. Die Lichtausbeute im Zentrum ist beim konfokalen Prinzip verstärkt, die störenden Nebenmaxima sind stark unterdrückt. Dadurch resultiert ein stark erhöhter optischer Kontrast im Vergleich zur konventionellen Hellfeldmikroskopie. Die laterale Auflösungsgrenze kann aus der Halbwertsbreite der PSF abgeschätzt werden:

$$r_{\text{Res}} = 0,37\lambda_0/\text{NA} . \quad (6.9)$$

Diese ist gegenüber dem konventionellen Hellfeldmikroskop (Gleichung 6.5) leicht verbessert.

Ein Vorteil des konfokalen Mikroskops gegenüber der Hellfeldmikroskopie liegt in der starken Diskriminierung von Licht, das nicht aus dem Fokuspunkt stammt. Nahe der optischen Achse ist die Punktbildfunktion des konfokalen Mikroskops in axialer Richtung

$$p_{KM}(\rho = 0, \zeta) = \left(\frac{\sin(\zeta/4)}{\zeta/4} \right)^2 \left(\frac{\sin(\zeta/4)}{\zeta/4} \right)^2 . \quad (6.10)$$

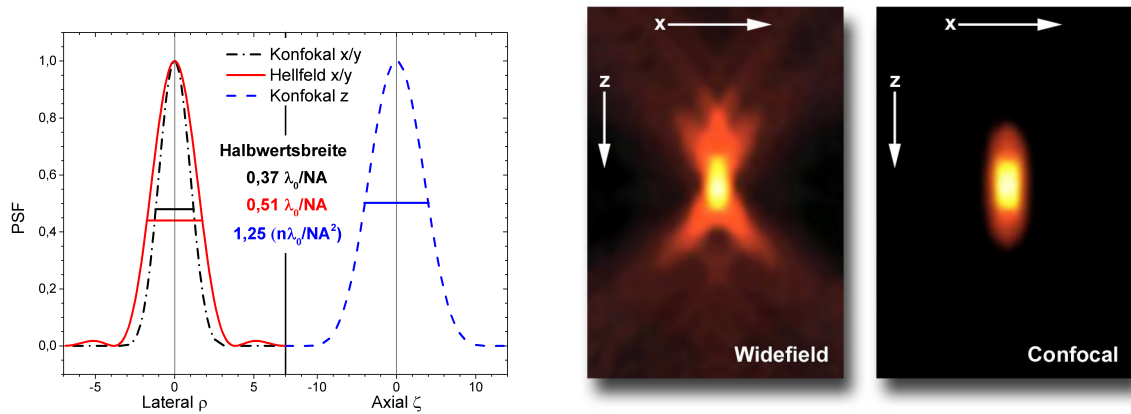


Abbildung 6.2: Links: Intensitätsverteilung der Punktbildfunktion in lateraler und axialer Richtung für das Konfokalmikroskop. Zum Vergleich ist die laterale PSF des konventionellen Hellfeldmikroskops eingezeichnet. Rechts: Längsschnitt der PSF eines konventionellen Hellfeld- und eines Konfokalmikroskops. Die Abbildung ist aus [136] entnommen.

Dabei wurden die dimensionslosen Koordinaten $\zeta = z(k_0 NA^2/n_{\text{ref}})$ eingeführt, wobei der Brechungsindex im Immersionsmedium n_{ref} berücksichtigt werden muss. Für das axiale Auflösungsvermögen ergibt sich aus der Halbwertsbreite der PSF

$$z_{\text{Res}} = 1,25 \frac{n_{\text{ref}} \lambda_0}{NA^2} . \quad (6.11)$$

Der Vorteil der konfokalen Mikroskopie gegenüber der Hellfeldmikroskopie wird in Abbildung 6.2 rechts besonders deutlich. Die konfokale PSF ist axial scharf begrenzt, im Gegensatz zur PSF des konventionellen Hellfeldmikroskops. Für hochaperturige Ölimmersionsobjektive ($NA=1,4$, $n_{\text{ref}} = 1,518$) und bei einer mittleren Wellenlänge von $\lambda_0 = 600$ nm ist die optische Auflösung lateral $r_{\text{Res}} = 160$ nm und axial $z_{\text{Res}} = 580$ nm. Das laterale Auflösungsvermögen ist also etwa 3,5 mal besser als das axiale Auflösungsvermögen.

6.3 Zeitauflösung

Ein wichtiger technischer Aspekt ist die Geschwindigkeit des Bildaufnahmesystems. Die Bilderfassung eines CCD-Kamerasystems, wie es in der konventionellen Hellfeldmikroskopie verwendet wird, verarbeitet typischerweise 10–100 Bilder/s. Für die konfokale Mikroskopie erfolgt die Bilderfassung durch sukzessive Abrasterung der Bildebene. Die Bilderfassung wird dadurch wesentlich langsamer. Typische Bilderfassungsraten liegen bei 0,1–30 Bilder/s [137]. Gerade bei der Beobachtung mobiler Mikropartikel ist die Geschwindigkeit des Kamerasystems von großer Bedeutung.

Ein limitierender Faktor bei der Bilderfassung ist die kurze Belichtungszeit, die für jeden Voxel zur Verfügung steht. Bei den oben genannten Bilderfassungsraten und einer digitalen Auflösung von 1024×1024 Pixel ist die Belichtungszeit $10 \mu\text{s} - 30 \text{ ns}$. Ein konfokales Mikroskop, das für eine schnelle Datenerfassung optimiert ist, muss deswegen hohe Anforderungen an die optischen Komponenten erfüllen. Für die Beleuchtung werden hohe Intensitäten benötigt, damit in der kurzen Belichtungszeit viel Lumineszenz angeregt wird. Aus diesem Grund werden in der Regel Lasersysteme zur Beleuchtung verwendet. Die fluoreszierenden Objekte müssen mit hochwertigen Farbstoffen markiert sein, die eine große Emissionseffizienz haben und zudem nur sehr langsam ausbleichen. Für eine schnelle Aufnahme wird ein hochempfindliches

Detektorsystem mit hohem Signal-zu-Rausch Verhältnis benötigt, um die wenigen emittierten Photonen fehlerfrei zu detektieren.

Die Geschwindigkeit, die beim schnellen Abrastern eines Bildes erreicht werden kann, ist vor allem durch die Beweglichkeit der Piezospiegel begrenzt. Bei den typischen Bilderfassungsraten und bei einer digitalen Auflösung von 1024×1024 müssen Umlauffrequenzen im Bereich 100 Hz–30 kHz erreicht werden können.

Hohe Umlauffrequenzen sind aufgrund der Massenträgheit des Spiegels schwer zu realisieren, weswegen Resonanzscanner, akusto-optische Deflektoren oder Nipkow-Scheiben verwendet werden. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen [27, 29, 137]. In modernen Mikroskopen werden zur schnellen Datenerfassung Resonanzspiegel verwendet, die mit einer festen Resonanzfrequenz bei ~ 8 kHz schwingen. Im bidirektionalen Scanmodus können 2 Zeilen pro Umlauf abgerastert werden, wodurch eine Bilderfassungsrate von 16 Hz bei einer digitalen Auflösung von 1024×1024 Pixel möglich ist. Für die Erfassung von volumetrischen 3D-Bildern bei einer digitalen Auflösung von $1024 \times 1024 \times 300$ Voxel werden etwa 20 Sekunden benötigt. Bei zeitlich verändernden Probensystemen ist die geringe Zeitauflösung in einer Zeitserie problematisch. Oft ist es hilfreich, die digitale Auflösung zu reduzieren oder ein geringeres Probenvolumen abzurastern, um einen Zugewinn in der Zeitauflösung zu erhalten.

Name	Anzahl z-Schritte	Strecke in μm	Dauer in s	Frequenz in Hz
1 Schnittbild	1	0,125	0,064	15,6
1 Objekt	12	1,5	0,77	1,3
2 Objekte	25	3,1	1,6	0,63
3D-Bild	300	40	19,2	0,052

Tabelle 6.1: Zeitdauer für die Aufnahme charakteristischer z-Abstände. Berechnet für einen resonanten Laserscanner mit Abtastrate 8 kHz, bidirektional, 1024×1024 Voxel, Schnittdicke=125 nm. Als Objektdurchmesser wird $1,4 \mu\text{m}$ angenommen.

Bei der Untersuchung von dynamischen Prozessen ist es sinnvoll, die Zeitskala des dynamischen Prozesses mit der zur Bilderfassung benötigten Dauer in Beziehung zu setzen. In Tabelle 6.1 ist die Dauer zusammengefasst, die typischerweise zur Aufnahme eines Bildes benötigt werden.

6.4 Konfokalmikroskopie an kolloidalen Systemen

Die Verwendung von fluoreszenzmarkierten kolloidalen Partikeln in einer Suspension mit angepasstem Brechungsindex bietet die Möglichkeit, volumetrische 3D-Bilder von voluminösen Proben aufzunehmen. In diesen Systemen ist der Einfluss von Mehrfachstreuung klein und es steht der freie Arbeitsbereich des Objektivs als Messbereich zur Verfügung. Als Partikel werden entweder Kern-Schale Partikel mit fluoreszierendem Partikelkern und nicht-fluoreszierender Schale oder vollständig fluoreszierende Partikel verwendet [82, 138, 139].

Wenn der Abstand zwischen zwei Partikeln größer als die axiale Auflösungsgrenze ist, können benachbarte Partikel klar voneinander unterschieden werden. Jedem Partikel kann eine Position im dreidimensionalen Raum zugeordnet werden. Die verwendeten Methoden zur Positionsbestimmung und zur Analyse auf Einzelpartikelebene werden in Kapitel 8 vorgestellt. Da sich im Probenbehälter eingeschlossene Luft auf der Oberseite des Probenbehälters sammelt, werden üblicherweise inverse Mikroskope verwendet.

In einer kolloidalen Suspension treten Partikelbewegungen durch Diffusion oder Strömungen auf. Im einfachsten Fall vollführen sphärische Partikel Diffusionsbewegungen, die im Falle geringer Partikelkonzentrationen über Gleichung 5.9 beschrieben werden kann. Bei freier Diffusion ist die Diffusionszeit für die Längenskala L über

$$\tau_L = \frac{L^2}{D_0} = \frac{L^2(6\pi\eta a)}{k_B T} \quad (6.12)$$

gegeben. In konzentrierten Suspensionen wird anstelle von D_0 der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient über Gleichung 5.12 beziehungsweise der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient aus Gleichung 5.14 verwendet.

Längenskala	Distanz L in μm	Diffusionszeit (verdünnt) in s	Diffusionszeit ($\Phi = 0,3$) in s	Diffusionszeit ($\Phi = 0,5$) in s
1 Voxel (lateral)	0,080	0,04	0,08 ¹	0,2 ¹
1 Voxel (axial)	0,125	0,10	0,2 ¹	0,5 ¹
1 Partikelradius	0,700	3	21 ²	517 ²

Tabelle 6.2: Diffusionszeiten für das Zurücklegen relevanter Längenskalen. Berechnet mit $a = 0,7\mu\text{m}$, $\eta = 2\text{mPa}\cdot\text{s}$, $T = 300\text{K}$. ¹: mit DSK aus Gleichung 5.12 berechnet. ²: mit DSL aus Gleichung 5.14 berechnet.

In Tabelle 6.2 ist die Diffusionszeit der verwendeten Partikel für einige relevante Längenskalen bei verschiedenen Konzentrationen notiert:

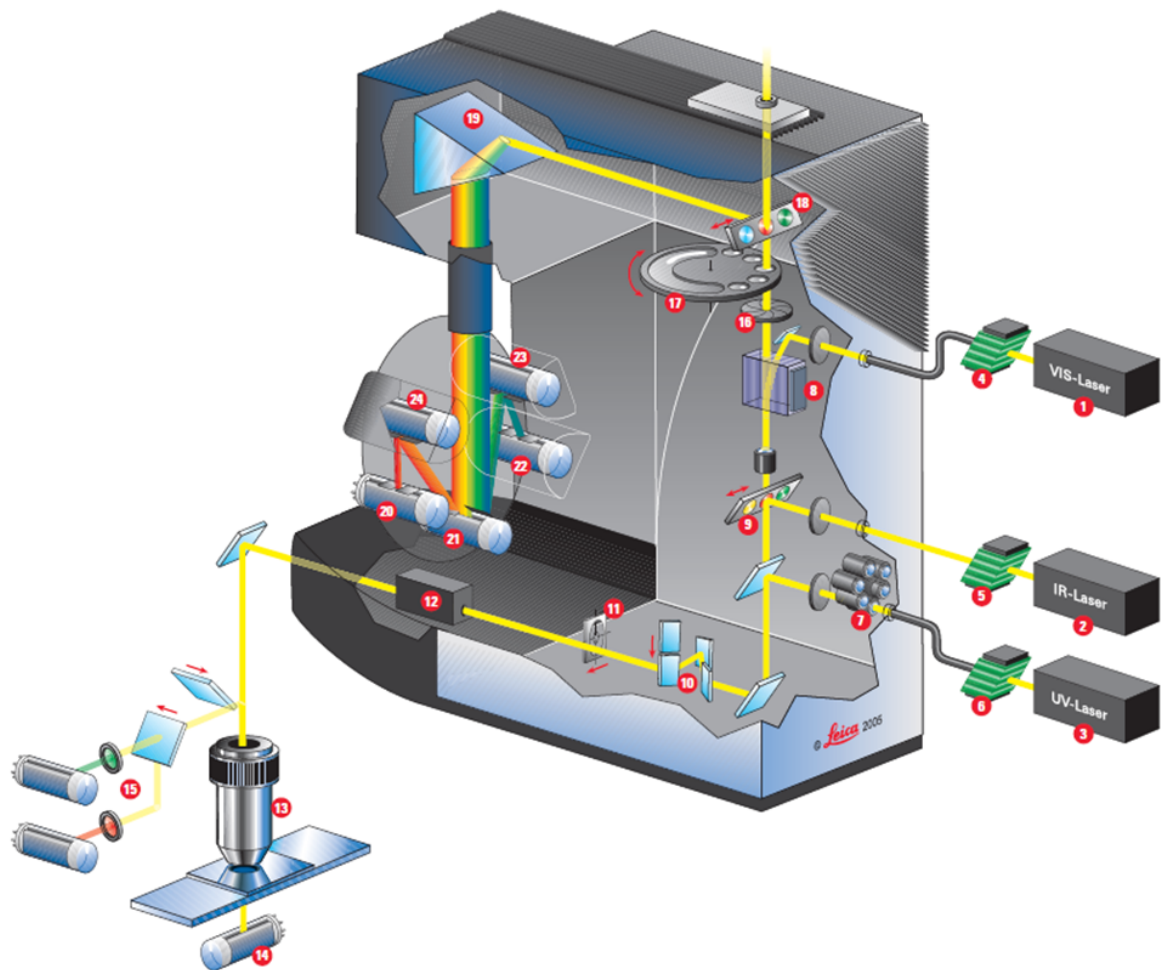
- Wenn die Aufnahme eines Partikels länger dauert, als die Partikel benötigen, um 1 Voxel zu diffundieren, führt dies zu ungenaueren Partikelkoordinaten.
- Wenn die Zeitdauer zwischen zwei Aufnahmen länger ist als die Zeit, um einen Partikelradius zu diffundieren, können die Partikel zu verschiedenen Zeitpunkten nicht mehr eindeutig zugeordnet werden. Die Einzelpartikelverfolgung misslingt in dem Fall.

In nicht vollständig equilibrierten Suspensionen treten Partikelströmungen auf, die zum Beispiel durch Temperaturunterschiede in der Probe angetrieben werden. Diese können oftmals schneller als der Diffusionsprozess der Partikel sein und einen merklichen Einfluss auf die Qualität der Partikelpositionsbestimmung haben.

6.5 Leica SP5

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wird ein inverses Laser-Raster-Konfokalmikroskop Leica TCS SP5 (SP5) mit resonanter Zeilenscannereinheit verwendet. Eine Schemazeichnung ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Dieses Mikroskopiesystem weicht in einigen Punkten von dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Mikroskopieaufbau ab. Die wichtigsten Komponenten sollen im Folgenden beschrieben werden.

Eine Besonderheit dieses Mikroskops ist der resonante Piezospiegel, mit dem Bildzeilen bei einer Frequenz von 8 kHz aufgenommen werden können. Bidirektional können somit 2 Zeilen pro Durchlauf aufgenommen werden, wodurch maximal 16 000 Zeilen pro Sekunde erfasst werden können. Dies entspricht einer Bildwiederholungsrate von 16 Bilder/s bei 1024×1024 Pixeln. Nicht resonante Piezospiegel haben typischerweise eine Zeilenfrequenz von 1 kHz, demnach eine Bildwiederholungsrate von etwa 1 Bild/s. Da im resonanten Modus die Belichtungszeit durch die digitale Auflösung und durch die Zeilenfrequenz vorgegeben ist, ist es bei Proben mit geringem Signalkontrast notwendig, die Zeilen mehrmals abzurastern, um einen hinreichenden Kontrast zu erzielen.



- | | | |
|--|--------------------------------|---------------------------------|
| ① Visible range lasers (up to 5) | ⑨ Multi Function Port (MFP) | ⑱ X1-emission port |
| ② IR laser | ⑩ Tandem Scanner | ⑲ Spectrophotometer prism |
| ③ UV laser | ⑪ Calibration target | ⑳ PMT channel 1 |
| ④ Visible range AOTF | ⑫ Field rotation optics | ㉑ PMT channel 2 |
| ⑤ IR EOM | ⑬ Objective lens | ㉒ PMT channel 3 |
| ⑥ UV AOTF | ⑭ Transmitted light dedetector | ㉓ PMT channel 4 (optional FLIM) |
| ⑦ UV optics imaging | ⑮ Reflected light NDD | ㉔ PMT channel 5 (optional FLIM) |
| ⑧ AOBBS
Acousto Optical Beam Splitter | ⑯ Confocal detection pinhole | |
| | ⑰ Filter- and polarizer wheel | |

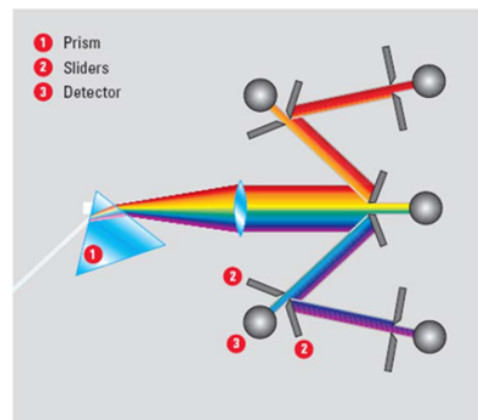


Abbildung 6.3: Schemazeichnung des Laser-Raster-Konfokalmikroskops SP5. Die einzelnen Komponenten sind der Legende unten links zu entnehmen. Unten rechts ist eine Schemazeichnung des Detektorsystems dargestellt. Die Abbildung ist aus [140] entnommen.

Das Mikroskop verfügt über mehrere Laserlinien, mit denen der Fluoreszenzfarbstoff angeregt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich die Laserlinien eines Argonionengaslaser 458 nm, 488 nm und $\lambda = 514$ nm im Dauerstrichbetrieb verwendet. Zusätzlich wurden Messungen mit einem Helium-Neon-Ionengaslaser mit Wellenlänge 633 nm und mit einem dioden-gepumpten Festkörperlaser mit 561 nm Laser durchgeführt. Mit den Wellenlängen 488 nm, 514 nm und 561 nm kann der verwendete Fluoreszenzfarbstoff DiIC₁₈ angeregt werden. Die Wellenlängen 633 nm und 458 nm werden für reflexionsmikroskopische Messungen ohne Anregung des Farbstoffs verwendet.

Anstelle eines dichroitischen Spiegels verwendet das SP5 einen akustooptischen Strahlteiler, um die Anregungswellenlänge in die Objektivlinse einzukoppeln. Durch den akustooptischen Strahlteiler kann schnell zwischen mehreren Wellenlängen umgeschaltet werden. Vor dem Strahlteiler ist ein akustooptischer Transmissionsfilter installiert, mit dem die Beleuchtungsintensität stufenlos eingestellt werden kann. Durch den Einsatz von akustooptischen Elementen ist ein schnelles Verstellen der Laserwellenlänge und der Beleuchtungsintensität möglich.

Als Objektivlinse dient ein Plan Achromat mit 63 \times Vergrößerung und hoher numerischer Apertur (NA=1,4). Dieses Objektiv wird in Verbindung mit dem Immersionsöl Leica Typ F ($n = 1,518$) verwendet. Der freie Arbeitsabstand des Objektivs ist 100 μ m. Das Objektiv ist für die Verwendung von 170 μ m dicken Deckgläsern ausgelegt.

Die Probe kann auf einem motorisierten Tisch fixiert werden. Die Probenbühne kann über Piezoaktuatoren bis auf 40 nm reproduzierbar und schnell in der Ebene und entlang der optischen Achse verfahren werden. Die Probenposition des Objektivs kann so wesentlich schneller verstellt werden als über Verfahren des Objektivs. Der Platz zwischen Kondensorlinse und Mikroskopietisch reicht aus, um Probenbehälter bis zu einer Gesamthöhe von 30 mm einzubauen.

Die Größe der Detektorlochblende kann frei eingestellt werden. Dadurch kann für jedes Objektiv die passende Apertur gewählt werden. In der Regel ist die Detektorlochblende so eingestellt, dass sie der Größe eines Airy-Scheibchen bei dem jeweiligen Objektiv entspricht. Dies stellt einen Kompromiss zwischen der optischen Auflösung und dem Helligkeitskontrast dar. Die Detektionseinheit ist ebenfalls schematisch in Abbildung 6.3 rechts dargestellt. Hinter der Lochblende wird der Spektralbereich des Lichts mit einem Prisma aufgefächert und zu den Detektoren geleitet. Vor jedem Detektor sind zwei lateral verfahrbare Blenden installiert, mit denen der Wellenlängenbereich für den jeweiligen Detektor zugeschnitten wird. Die Blenden sind verspiegelt, so dass der nicht-detektierte Spektralbereich auf weitere Detektoren geleitet werden kann. Somit können gleichzeitig unterschiedliche Spektralbereiche vermessen werden. Dies wird verwendet, um gleichzeitig Reflexionslicht und Fluoreszenzlicht zu detektieren. Der Spektralbereich eines Detektors kann bis auf 5 nm genau eingestellt werden. Als Detektor können mehrere Einzelphotonenzählwerke (PMT, engl.: photo multiplier tube) verwendet werden. Im Jahr 2013 wurde zusätzlich ein hochwertiges Hybrid-Detektorsystem HyD mit hoher Quanteneffizienz bei hohem Signal-zu-Rausch-Verhältnis installiert, das in den darauffolgenden Messungen eingesetzt wurde.

Das Mikroskop wird über die Software LAS AF (Leica GmbH) angesteuert. Die Bilderserien werden gemeinsam mit einer Metadatei, in der die eingestellten Messparameter gespeichert werden, in Containerdateien vom Typ *.lif* gespeichert. Zum Auslesen der Dateien stellt Leica Microsystems GmbH eine eingeschränkte Version (LASAF Lite) kostenfrei zur Verfügung³.

³Verfügbar unter „<ftp://webshare.leica-microsystems.com/x64/>“, abgerufen am 05.01.2015

7 Lichtstremethoden

Zwei wichtige Untersuchungsmethoden zur Untersuchung kolloidaler Suspensionen sind die statische und die dynamische Lichtstreuung. Mit dem Lichtstreuexperiment kann die Struktur und die Dynamik eines kolloidalen Systems im reziproken Raum observiert werden. Insofern stellt das Lichtstreuexperiment eine komplementäre Methode zur optischen Mikroskopie dar. Ein Vorteil des Lichtstreuexperimentes liegt in der hohen statistischen Genauigkeit, mit der Observablen zugänglich sind. Man unterscheidet zwischen der statischen und der dynamischen Lichtstreuung: Mittels statischer Lichtstreuung (SLS) können Partikelformfaktoren und Strukturformfaktoren gemessen werden. Dies liefert eine wichtige Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der Eigenschaften kolloidaler Suspensionen. Die dynamische Lichtstreuung (DLS) dient der Erfassung der Partikeldynamik und der Bestimmung von hydrodynamischen Radien. Dies stellt eine schnelle Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Partikelgröße in einer kolloidalen Suspension dar.

Detaillierte Herleitungen der Streutheorie mittels klassischer Elektrodynamik sind in vielen theoretischen Lehrbüchern zu finden, zum Beispiel in [3, 4, 141, 142]. Im Folgenden werden die Grundlagen der Lichtstreuung eingeführt. Dabei wird die SLS und DLS eingeführt und der Aufbau eines konventionellen Lichtstreuexperiment erklärt. Für die Partikelcharakterisierung wird in der vorliegenden Forschungsarbeit neben einem konventionellen Lichtstreuexperiment auch ein neuartiges Kreuzkorrelationsexperiment verwendet [143]. Auf das Messprinzip und den verwendeten experimentellen Aufbau wird am Kapitelende eingegangen.

7.1 Aufbau des Lichtstreuexperimentes

In Abbildung 7.1 ist der schematische Aufbau eines Standard-Lichtstreuexperimentes dargestellt. Der schematische Aufbau ist für die dynamische und statische Lichtstreuung identisch. Ein Laser mit Wellenlänge λ und Intensität I_0 bestrahlt die kolloidale Probe. Das mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i propagierende Lichtfeld wird an Brechungsindexunterschieden in der Suspension gestreut und bildet ein Interferenzmuster auf einem Detektor aus. Der Detektor ist auf einem Goniometer montiert, über das der Streuwinkel θ eingestellt werden kann. Durch Verstellen des Streuwinkels θ kann die Richtung des Wellenvektors des detektierten Lichts \mathbf{k}_f variiert werden. Der Betrag des Streuvektors $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ kann mit dem Streuwinkel über

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7.1)$$

berechnet werden, mit dem Brechungsindex des Dispersionsmediums n . Durch eine geeignete Detektionsoptik gelangt nur Licht zum Detektor, das aus einem definierten Streuvolumen unter dem Streuwinkel θ gestreut wird. Das Experiment ist somit \mathbf{q} -selektiv. Die vom Detektor gemessene Intensität ist das Betragsquadrat der gestreuten Lichtfelder $\mathbf{E}(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{x}_j \cdot \mathbf{q}}$:

$$I(\mathbf{q}) = |\mathbf{E}(\mathbf{q})|^2 \propto \sum_{j,k=1}^N b_j^*(\mathbf{q})b_k(\mathbf{q})e^{i(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k) \cdot \mathbf{q}} = |b(\mathbf{q})|^2 \sum_{j,k=1}^N e^{i(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k) \cdot \mathbf{q}} \quad (7.2)$$

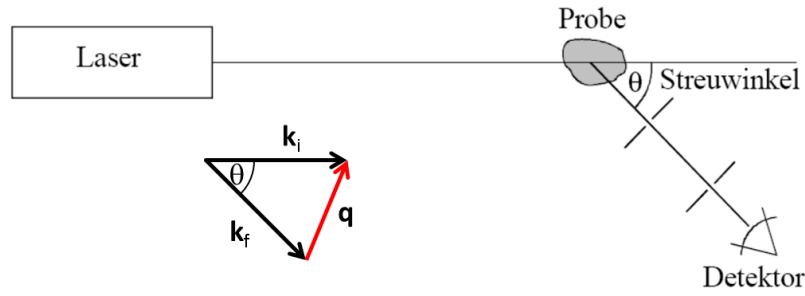


Abbildung 7.1: Schema eines Lichtstreuenaufbaus. Die Probe wird durch einen Laser beleuchtet. Der Detektor empfängt Streulicht unter dem einstellbaren Streuwinkel θ . Links unten ist der Streuvektor als geometrische Konstruktion der Wellenvektoren des einfallenden und des ausgehenden Strahls dargestellt. Die Abbildung wurde aus [144] entnommen.

Der Vektor \mathbf{x}_j gibt die Position und $b_j(\mathbf{q})$ die Streuamplitude des j -ten Partikels an. Die Summe wird über alle N Partikel im Streuvolumen gebildet. Für monodisperse, sphärische Partikel sind die Streuamplituden $b(\mathbf{q})$ aller Partikel identisch. Dann ist die letzte Gleichung gültig.

7.2 Statische Lichtstreuexperimente

Bei statischen Lichtstreuexperimenten wird die q -Abhängigkeit der Streuintensität untersucht. Dabei wird der am Detektor auftreffende Photonenstrom über längere Zeit gemittelt. Die gemessene Intensität lässt sich bei einem Lichtstreuexperiment an identischen, sphärischen Streuern faktorisieren [141]:

$$I(q) = \left(\frac{9k_i^4}{16\pi^2 r_D^2} \right) I_0 \cdot \underbrace{\rho_N V}_N \cdot \underbrace{|b(0)|^2 \cdot P(q)}_{|b(\mathbf{q})|^2} \cdot S(q) \cdot A(\theta) . \quad (7.3)$$

In den ersten Term fließt der Abstand zum Detektor r_D und die Wellenzahl des einfallenden Lichts k_i ein. Ferner ist I_0 die Laserintensität, ρ_N die Partikelanzahldichte und V das Streuvolumen. Das maximale Streuvermögen $|b(0)|^2$ ist ein Maß für den Streukontrast eines Partikels. Neben dem Brechungsunterschied zwischen Partikel und Dispersionsmedium δn fließt der Partikelradius a in den Streukontrast ein:

$$|b(0)|^2 \sim \delta n^2 a^6 . \quad (7.4)$$

Die physikalisch relevanten Messgrößen sind der Partikelformfaktor $P(q)$ und der bereits in Gleichung 4.6 eingeführte Strukturfaktor $S(q)$.

Beide Messgrößen basieren auf unterschiedlichen Streuphänomenen. Diese sind in Abbildung 7.2 skizziert. Während der Partikelformfaktor auf Interferenzen innerhalb eines Partikels zurückzuführen ist, folgt der Strukturfaktor aus Interferenzen zwischen verschiedenen Partikeln.

Die Apparatefunktion $A(q)$ berücksichtigt die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens. Die Apparatefunktion kann an Proben mit bekanntem Form- und Strukturfaktor bestimmt werden. Im einfachsten Fall lässt sich die Apparatefunktion durch eine Sinusfunktion modellieren [144]:

$$A(\theta) = \frac{1}{\sin \theta} . \quad (7.5)$$

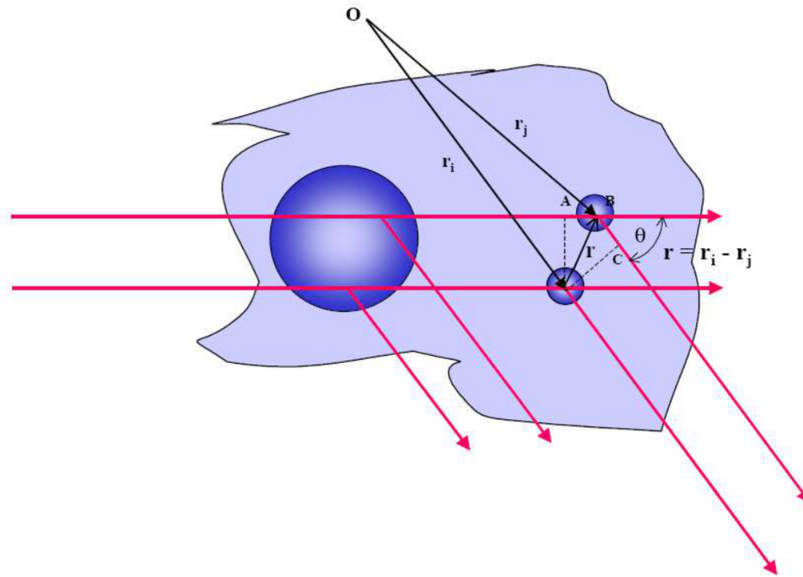


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung der Lichtstreuung an kollektiven Partikeln. Streuung kann sowohl durch Interferenzen innerhalb eines Partikels auftreten (links im Bild), als auch durch Interferenzen zwischen verschiedenen Partikeln (rechts im Bild). Die Abbildung wurde aus [145] übernommen.

7.2.1 Die Formfaktormessung

Der normierte Formfaktor $P(q) = \frac{|b(q)|^2}{|b(0)|^2}$ lässt sich auf Interferenzen innerhalb eines Partikels zurückführen. In ihm wird berücksichtigt, dass kollektive Partikel keine punktförmigen Streuer sind, sondern ausgedehnte Objekte. Partikelformfaktormessungen spielen eine große Rolle bei der Charakterisierung kollektiver Suspensionen, da die mittlere Partikelgröße und die Polydispersität der Partikel bestimmt werden können. Ferner enthält der Partikelformfaktor Informationen über die Brechungsindexverteilung [84, 146] im Partikel und über die Partikelform.

Die Messung des Formfaktors erfolgt an verdünnten Suspensionen, die keine strukturelle Ordnung aufweisen ($S(q) \equiv 1$). Der Formfaktor berechnet sich dann nach Gleichung 7.3, indem durch eine Apparatemesung geteilt wird und der Formfaktor im vorderen Bereich auf 1 normiert wird.

Partikelformfaktoren lassen sich im Rahmen der Mie-Lösung numerisch berechnen [4]. Wenn die Phasenunterschiede zwischen dem Lichtweg innerhalb und außerhalb eines Partikels klein sind, also $(2a \delta n)k_i \ll 1$ gilt, kann die Rayleigh-Debye-Gans Näherung (RDG) angewendet werden. Im Rahmen der RDG-Näherung kann der Partikelformfaktor analytisch berechnet werden:

$$P_{\text{RDG}}(q, a) = \frac{9}{(qa)^6} [\sin(qa) - qa \cos(qa)]^2 \quad . \quad (7.6)$$

Die RDG-Näherung geht als Spezialfall aus der Mie-Lösung hervor.

Kollektive Partikel unterliegen stets einer Partikelgrößenverteilung. Mit der Partikelgrößenverteilungsfunktion $G(a)$ lässt sich die polydisperse Streuintensität $I_\sigma(q)$ berechnen, indem über die Partikelformfaktoren $P(q, a)$ aller Komponenten integriert wird:

$$I_\sigma(q) = \int_0^\infty da a^6 P(q, a) G(a) \quad . \quad (7.7)$$

Größere Partikel haben ein größeres Streuvermögen (siehe Gleichung 7.4) und werden stärker gewichtet. In Abbildung 7.3 ist der RDG-Formfaktor für verschiedene Polydispersitäten dargestellt.

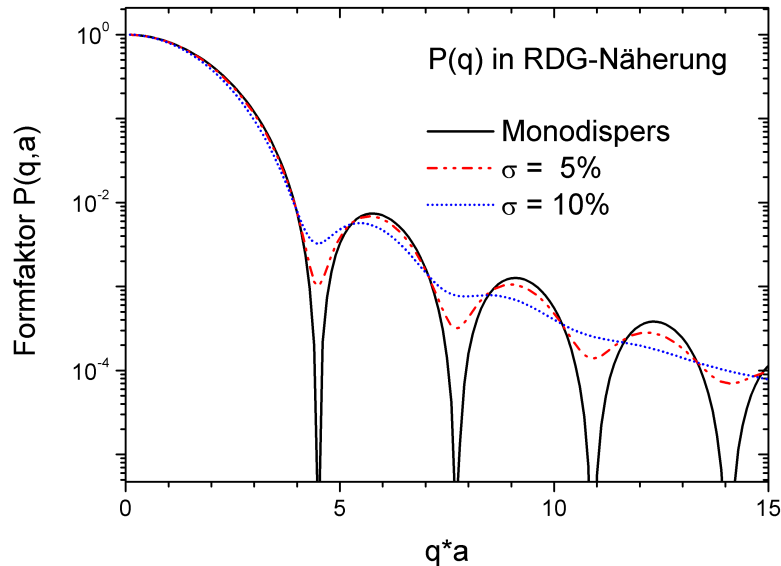


Abbildung 7.3: In der Abbildung sind RDG-Formfaktoren bei verschiedenen Polydispersitäten aufgetragen. Als Verteilungsfunktion wurde eine Gaußverteilung angenommen. Die mit dem Radius a berechneten Formfaktoren sind logarithmisch gegen $Q = q \cdot a$ aufgetragen. Die Ausprägung der Minima wird mit zunehmender Polydispersität reduziert.

Bei Kenntnis von $G(a)$ können polydisperse Formfaktoren aus der RDG- oder der Mietheorie monodisperser Partikel modelliert werden. Oftmals kann die Partikelgrößenverteilung $G(a)$ durch eine einfache Verteilungsfunktion parametrisiert und die Formfaktoren berechnet werden. Die berechneten Formfaktoren können mit experimentellen Formfaktordaten verglichen und die Parameter der Partikelgrößenverteilung iterativ angepasst werden. Über die angepassten Parameter können der mittlere Radius a_0 und die Polydispersität σ bestimmt werden.

Für die Anpassung polydisperser Partikelformfaktoren an gemessene Streuintensitäten steht ein Matlab-Algorithmus zur Verfügung. Dieser wurde freundlicherweise von Prof. Dr. Gary Bryant¹ bereitgestellt. Der Algorithmus verwendet die Methode der kleinsten Quadrate, um die Partikelgrößenverteilung zu optimieren. Dabei ist die Berechnung sowohl im Rahmen der RDG-Näherung als auch mit der Mie-Lösung möglich. Es kann neben einer Gaußverteilung (Gleichung 10.1) auch eine Weibull- (Gleichung 10.2), Lognormal- und bimodale Verteilungsfunktionen verwendet werden. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde der Algorithmus so erweitert, dass auch eine direkte Partikelgrößenverteilung aus REM-Aufnahmen eingelesen werden konnte. Die Anpassung erfolgt dann über Variation eines Parameters, der die Partikelgröße bei gleichbleibender Polydispersität skaliert. Dieser Parameter wird als Skalierungsparameter S bezeichnet.

¹Centre for Molecular & Nanoscale Physics, RMIT University Melbourne, Australien

7.2.2 Die Strukturfaktormessung

Zur Bestimmung des statischen Strukturfaktors muss der Partikelformfaktor sorgfältig bestimmt werden. Zudem muss die Partikelanzahldichte bei der Formfaktormessung und bei der Strukturfaktormessung genau bekannt sein. Dann ergibt sich der Strukturfaktor aus dem gewichteten Verhältnis beider Messungen:

$$S_{\text{exp}}(q) = \frac{I_0^{\text{P}} \rho_{\text{N}}^{\text{P}} I_{\text{S}}(q)}{I_0^{\text{S}} \rho_{\text{N}}^{\text{S}} I_{\text{P}}(q)} . \quad (7.8)$$

Die Subskripte S bzw. P beziehen sich auf die Formfaktormessung bzw. auf die Strukturfaktormessung. Die gemessenen Strukturfaktoren sind vor allem in der Umgebung der Formfaktorminima fehleranfällig, da dort zur Berechnung durch kleine Zahlen geteilt wird.

7.3 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird ein Lichtstreuexperiment wie in Abbildung 7.1 verwendet. Der Zeitverlauf des am Detektor eingehenden Signals wird mit einer sehr hohen Zeitauflösung gemessen und anschließend autokorreliert. Aus der Autokorrelationsfunktion der Intensität kann der dynamische Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, t)$ und die intermediäre Streufunktion $f(\mathbf{q}, t)$ bestimmt werden. Aus Messungen an verdünnten Suspensionen kann der Selbstdiffusionskoeffizient und der hydrodynamische Radius erhalten werden.

7.3.1 Die Autokorrelationsfunktionen

Die zeitliche Autokorrelationsfunktion G_{A} einer fluktuierenden Messgröße $\chi(t)$ berechnet sich über zeitliche Mittelwertbildung der Größe $\chi(t_0)^* \chi(t_0 + t)$:

$$G_{\text{A}}(t, t_0) = \langle \chi(t_0)^* \cdot \chi(t_0 + t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \chi(t_0)^* \cdot \chi(t_0 + t) . \quad (7.9)$$

Die Korrelationsfunktion ist bei $t = 0$ maximal ($G_{\text{A}}(t \rightarrow 0) = \langle \chi^2 \rangle$) und fällt bei vollständigem Korrelationsverlust auf $G_{\text{A}}(t \rightarrow \infty) = \langle \chi \rangle^2$ ab.

Der dynamische Strukturfaktor ist direkt mit der Autokorrelationsfunktion des elektrischen Streufeldes verknüpft, der Feldautokorrelationsfunktion (FAKF):

$$G_{\text{A}}^{(1)} = \langle E^*(\mathbf{q}, 0) \cdot E(\mathbf{q}, t) \rangle \propto \underbrace{|b(\mathbf{q})|^2}_{\propto P(\mathbf{q})} \underbrace{\left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{x}_k(0))} \right\rangle}_{NS(\mathbf{q}, t)} . \quad (7.10)$$

Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Streuamplituden aller Partikel identisch sind. Im Grenzfall $t \rightarrow 0$ geht Gleichung 7.10 in Gleichung 7.2 über. Die Dynamik des Systems wird durch den hinteren Term beschrieben, der proportional zum dynamischen Strukturfaktor ist (vergleiche Abschnitt 5.3). Durch Normierung der Feldautokorrelationsfunktion auf den Anfangswert erhält man die intermediäre Streufunktion $f(\mathbf{q}, t)$:

$$f(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle E^*(\mathbf{q}, 0) \cdot E(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle E^*(\mathbf{q}, 0) \cdot E(\mathbf{q}, 0) \rangle} = \left| \frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q}, 0)} \right| = g_{\text{A}}^{(1)}(\mathbf{q}, t) . \quad (7.11)$$

Anstelle der FAKF misst das dynamische Lichtstreuexperiment die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion (IAKF)

$$g_A^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0) \cdot I(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle \cdot \langle I(\mathbf{q}) \rangle} . \quad (7.12)$$

Über die Siegert-Relation lässt sich die normierte IAKF jedoch mit der normierten FAKF verknüpfen [3]:

$$g_A^{(2)}(q, t) = 1 + \beta \left| g_A^{(1)}(q, t) \right|^2 = 1 + \beta |f(q, t)|^2 . \quad (7.13)$$

Diese Beziehung gilt, sofern die Intensitätsschwankung eine gaußverteilte stochastische Größe ist.

Der Kohärenzfaktor β berücksichtigt den Anteil kohärenter Beiträge zur Streuintensität. Nur kohärent gestreutes Licht trägt zum Zähler der normierten IAKF bei. Inkohärente Beiträge fließen nur in den Nenner ein. Der Kohärenzfaktor ist von der Güte des experimentellen Aufbaus abhängig. In einem typischen DLS-Experiment ist der Kohärenzfaktor 0,9–1.

7.3.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Der freie Selbstdiffusionskoeffizient D_0 kann mittels DLS an stark verdünnten kolloidalen Suspensionen bestimmt werden. In dem Fall bewegen sich alle Partikel voneinander unabhängig und es wird nur der Selbstterm des dynamischen Strukturfaktors gemessen, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben. Die intermediäre Streufunktion beschreibt dann die Selbstdiffusion im reziproken Raum und ist mit dem freien Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 über Gleichung 5.7 verknüpft:

$$f_S(q, t) = \left\langle e^{-q^2 D_0 t} \right\rangle_{\text{PSD}} . \quad (7.14)$$

Die Formel berücksichtigt die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten, die in polydispersen Systemen auftreten.

Der Diffusionskoeffizient kann aus der IAKF über eine Kumulantenanalyse ermittelt werden [3]:

$$\ln(g_A^{(2)}(q, t) - 1) = \ln \beta - K_1 t + \frac{1}{2} K_2 t^2 + \dots . \quad (7.15)$$

Der Diffusionskoeffizient ergibt sich aus der ersten Kumulante K_1

$$K_1 = 2q^2 D_0 . \quad (7.16)$$

Über Gleichung 5.9 lässt sich aus dem freien Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 der hydrodynamische Radius berechnen:

$$a_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} . \quad (7.17)$$

Die zweite Kumulante K_2 ist ein Maß für die Polydispersität σ :

$$\sigma^2 \approx \frac{K_2}{K_1^2} . \quad (7.18)$$

7.4 Mehrfachstreuung in der Lichtstreuung

Oftmals beeinflussen Mehrfachstreuungseffekte das Lichtstreuexperiment signifikant. In SLS erhöht Mehrfachstreuung die Untergrundintensität. Bei Formfaktormessungen ist der Mehrfachstreuanteil in den Minima besonders ausgeprägt, wodurch eine akkurate Bestimmung der Polydispersität an mehrfachstreuenden Proben schwierig ist: Die Polydispersität erscheint größer. Die mit Mehrfachstreuung überlagerten Formfaktoren wirken sich auch auf die Messung des statischen Strukturfaktors aus, da auf den gemessenen Formfaktor normiert wird. Bei der DLS ist der intermediären Streufunktion ein schnell zerfallender Beitrag überlagert, der aus Korrelationen zwischen mehrfach gestreutem Licht resultiert. Durch Mehrfachstreuungseffekte erscheinen die gemessenen Diffusionskoeffizienten größer.

Für die akkurate Durchführung von Lichtstreuexperimenten ist es deswegen notwendig, Mehrfachstreuungseffekte zu minimieren. Dies kann präparativ erfolgen: Für die Bestimmung von Formfaktoren kann der Streukontrast durch die Wahl geeigneter Dispersionsmittel verringert werden, die Küvettengröße kann verkleinert werden oder die Suspension kann stark verdünnt werden. Die präparativen Methoden können nur in ausgewählten kolloidalen Systemen angewendet werden. Neben präparativen Methoden kann Mehrfachstreuung auch apparativ unterdrückt werden. Eine elegante Methode zur apparativen Unterdrückung von Mehrfachstreuung ist das Kreuzkorrelationsexperiment. Ein in Mainz realisiertes Kreuzkorrelationsexperiment wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

7.5 Das Zweifarben Kreuzkorrelationsexperiment

Vom Autor wurde ein neuartiges Zweifarben Kreuzkorrelationsexperiment (TC-LS) in Betrieb genommen [147] und stetig weiterentwickelt [143]. Das Instrument wurde zur mehrfachstreuungsfreien Charakterisierung der in dieser Forschungsarbeit verwendeten kolloidalen Suspensionen genutzt. Dabei wurden Formfaktormessungen und Messungen des hydrodynamischen Radius durchgeführt. Das Messprinzip des Kreuzkorrelationsexperiments wird kurz erläutert und der verwendete Aufbau kurz beschrieben. Ein Überblick über andere Realisierungen des Kreuzkorrelationsexperiments ist in [148] gegeben. Die Theorie des Kreuzkorrelationsexperiments ist in [149] detailliert dargestellt.

Bei dem Zweifarben Kreuzkorrelationsexperiment werden zwei dynamische Lichtstreuexperimente mit unterschiedlichen Wellenlängen λ_1 und λ_2 simultan an der selben Probe durchgeführt. In Abbildung 7.4 ist die Streugeometrie beider Teilexperimente gezeigt. Beide Teilexperimente sind präzise aufeinander abgestimmt: Das Streuvolumen beider DLS Experimente ist identisch. Zudem wird in beiden Experimenten exakt der selbe Streuvektor vermessen: $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$. Beide Streuexperimente detektieren deswegen die gleiche Streuinformation und können kreuzkorreliert werden. Zwei Streusignale sind miteinander korreliert, wenn ihr Ursprung im Überlapp beider Streuvolumina liegt und die gleiche Fourierkomponente \mathbf{q} des gestreuten Lichts beobachtet wird, also ihre \mathbf{q} -Vektoren identisch sind. Mehrfachgestreutes Licht kann diese Bedingungen nicht erfüllen (siehe Abbildung 7.5) und trägt nur zum inkohärenten Untergrund bei.

Der Aufbau des verwendeten Experiments weicht von vorhergehenden Realisierungen erheblich ab. Im Gegensatz zu anderen Instrumenten basiert das Experiment auf einem Vierarm-Goniometer, mit dem die Winkel von Beleuchtung und Detektion unabhängig voneinander eingestellt werden können. Die Beleuchtung und Detektion erfolgt über Monomode-Fasern mit

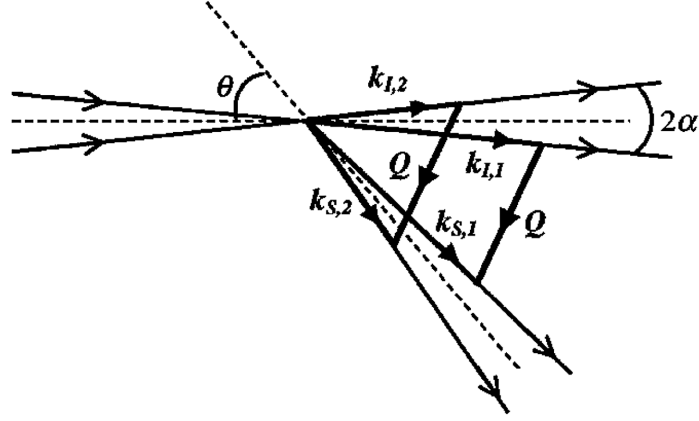


Abbildung 7.4: Strahlengang des Kreuzkorrelationsexperiments. Die einfallenden Wellenvektoren beider Telexperimente $\mathbf{k}_{I,1}$ und $\mathbf{k}_{I,2}$ kreuzen sich in der Probe unter dem Spreizwinkel 2α . Das Streulicht mit den Wellenvektoren $\mathbf{k}_{S,1}$ und $\mathbf{k}_{S,2}$ wird unter dem gleichen Spreizwinkel detektiert. Der Winkel zwischen der mittleren Position beider Laserstrahlen und der Detektoren wird als mittlerer Streuwinkel θ bezeichnet. Die Bedingung identischer Streuvektoren, $\mathbf{q}_g = \mathbf{q}_k$, ist in dieser Geometrie für $\tan(\alpha) = \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}\right) \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$ erfüllt. Die Abbildung ist aus [148] entnommen.

integrierter Fokusslinse. Durch die Nutzung der Faseroptik müssen keine weiteren optischen Elemente verwendet werden. Dadurch ist die Justage des Aufbaus ausgesprochen robust und langzeitstabil. Die Justage der einzelnen Komponenten ist voneinander entkoppelt. Zudem kann schnell zwischen verschiedenen Lasern getauscht werden.

Mit dem Kreuzkorrelationsexperiment wird die normierte Intensitätskreuzkorrelationsfunktion (IKKF) bestimmt:

$$g_K^{(2)}(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle I_1(\mathbf{q}, 0) \cdot I_2(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle I_1(\mathbf{q}) \rangle \langle I_2(\mathbf{q}) \rangle} = 1 + \beta_K \left| f^{\text{ES}}(\mathbf{q}, t) \right|^2 . \quad (7.19)$$

Die Indizes beziehen sich auf das jeweilige Telexperiment. Die aus der Siegert-Relation resultierende intermediäre Streufunktion $f^{\text{ES}}(\mathbf{q}, t)$ ist mehrfachstrefrei. Das Kreuzkorrelationsexperiment stellt demnach eine mehrfachstrefreie Methode zur Messung der Dynamik kolloidaler Suspensionen dar.

Der Kohärenzfaktor β_K des Kreuzkorrelationsexperiments lässt sich faktorisieren:

$$\beta_K = \sqrt{\beta_1 \beta_2} \beta_V \beta_{\text{ES}} . \quad (7.20)$$

Der Faktor $\sqrt{\beta_1 \beta_2}$ beschreibt das geometrische Mittel der Kohärenzfaktoren beider Telexperimente. Durch den Faktor β_V wird die Güte der Überlappung der Streuvolumina ausgedrückt. Der Faktor β_{ES} gibt den Anteil der einfach gestreuten Lichtintensität I^{ES} an:

$$\beta_{\text{ES}}(\mathbf{q}) = \frac{\langle I_1^{\text{ES}}(\mathbf{q}) \rangle \langle I_2^{\text{ES}}(\mathbf{q}) \rangle}{\langle I_1(\mathbf{q}) \rangle \langle I_2(\mathbf{q}) \rangle} . \quad (7.21)$$

Der Faktor $\beta_{\text{ES}}(\mathbf{q})$ kann bestimmt werden, indem $\beta_K(\mathbf{q})$ für die Probe und für eine Referenzprobe über Gleichung 7.19 im Limes $t \rightarrow 0$ bestimmt wird. Da in beiden Messungen der Faktor $\sqrt{\beta_1 \beta_2} \beta_V(\mathbf{q})$ identisch ist, ergibt sich $\beta_{\text{ES}}(\mathbf{q})$ aus

$$\beta_{\text{ES}}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{g_K^{(2)}(\mathbf{q}, t \rightarrow 0) - 1}{g_{K,\text{Ref}}^{(2)}(\mathbf{q}, t \rightarrow 0) - 1}} . \quad (7.22)$$

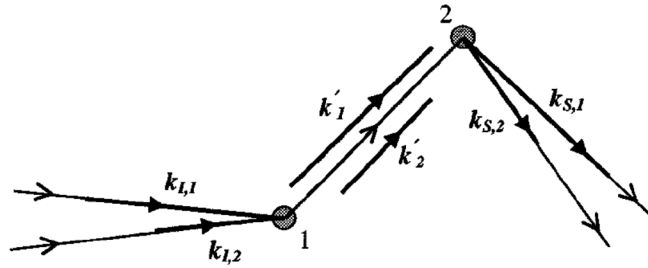


Abbildung 7.5: Die Abbildung zeigt einen Zweifachstreuungprozess. Aus unterschiedlichen Richtungen eintreffendes Licht ($k_{I,1}$, $k_{I,2}$) muss am ersten Partikel in eine vorgegebene Richtung gestreut werden, um das zweite Partikel zu erreichen. In konventioneller DLS sind zweifach gestreute Photonen miteinander korreliert, sofern die Streuung an den gleichen Partikeln stattfindet. Im Zweifarbenexperiment gilt dies nicht, da durch den vorgegebenen optischen Weg beide Streuprozesse unter verschiedenen Streuvektoren stattfinden. Die Detektoren sehen verschiedene Fourierkomponenten des Streufeldes, die nicht miteinander korreliert sind. Die Bezeichnungen sind wie in Abbildung 7.4. k'_i ist der intermediäre Streuvektor. Die Abbildung ist aus [148] entnommen.

Das TC-LS-Experiment kann zur Korrektur der Mehrfachstreuung in SLS-Daten eingesetzt werden, wenn β_{ES} bestimmt wurde. Für die korrigierte Intensität gilt dann:

$$I^{ES}(\mathbf{q}) = \sqrt{\beta_{ES}(\mathbf{q})} \cdot \sqrt{\langle I_1(\mathbf{q}) \rangle \langle I_2(\mathbf{q}) \rangle} . \quad (7.23)$$

$I^{ES}(\mathbf{q})$ beinhaltet nur die einfach gestreute Intensität.

8 Die Ortsraumanalyse

Die konfokale Mikroskopie ermöglicht die Untersuchung kolloidaler Suspensionen im Ortsraum auf Einzelpartikelebene, aber auch im reziproken Impulsraum. Ausgangspunkt für viele Analysemethoden ist die Kenntnis der Positionen aller Partikel im Beobachtungsvolumen. Globale Strukturen sind über die Paarverteilungsfunktion und über den Strukturfaktor zugänglich. Ferner können durch zeitaufgelöste Messungen die Partikeldynamik oder die zeitliche Entwicklung der Struktur untersucht werden. Mithilfe von lokalen Orientierungsordnungsparametern können lokale Strukturen auf Einzelpartikelebene zugeordnet werden. Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Datenanalysetechniken, ihr Nutzen und ihre Limitierungen dargestellt. Bei selbst entwickelten Routinen wird der Algorithmus erklärt.

8.1 Datenaufbereitung

Mittels konfokaler Mikroskopie können volumetrische 3D-Aufnahmen von kolloidalen Suspensionen erstellt werden. Ziel ist es, aus den 3D-Bildern einen Koordinatensatz zu extrahieren, der die Partikelpositionen in dem Beobachtungsvolumen mit möglichst hoher Genauigkeit repräsentiert.

Zuerst werden dazu die volumetrischen 3D-Bilder aufbereitet [150]. Dazu wird ein 3D-Bandpassfilter verwendet, der hochfrequentes Pixelrauschen des Detektorsystems und tieffrequente Kontrastgradienten herausfiltert. Dieser Algorithmus wurde von Eric Weeks in IDL (Interactive Data Language, ittviz) implementiert und wird unverändert verwendet [151]. Die Vorgehensweise des Algorithmus wird im Folgenden kurz skizziert.

Der Bandpassfilter wird wie folgt konstruiert:

$$\begin{aligned} B_F(x, y, z) &= ((g - b) * B)(x, y, z) \\ &= \sum_{j=-w_x}^{w_x} \sum_{k=-w_y}^{w_y} \sum_{l=-w_z}^{w_z} [g(j, k, l) - b(j, k, l)] \cdot B(x - j, y - k, z - l) \end{aligned} \quad (8.1)$$

$B(x, y, z)$ bezeichnet dabei das originale 3D-Bild, $B_F(x, y, z)$ das gefilterte.

- Die hochfrequenten Beiträge werden durch Faltung mit dem gaußförmigen Kern g beseitigt:

$$g(j, k, l) = \frac{1}{N_g} \exp \left[-\frac{1}{4} (j^2 + k^2 + l^2) \right] . \quad (8.2)$$

- Tieffrequente Helligkeitsgradienten werden durch Abzug des lokalen Mittelwerts b entfernt. Die Berechnung des gleitenden Mittelwerts in 3D erfolgt durch Faltung mit einem konstanten Faltungskern:

$$b(j, k, l) = \frac{1}{N_b} . \quad (8.3)$$

Die Normierungsfaktoren N_g und N_b sind so gewählt, dass die Summe über alle Elemente des jeweiligen Kerns jeweils den Wert 1 ergeben. Die Funktionen g und b sind über den Bereich $2w_x + 1 \times 2w_y + 1 \times 2w_z + 1$ definiert. Die Parameter $(2w_x + 1)$, $(2w_y + 1)$ und $(2w_z + 1)$ sollten der Längenskala eines Partikels entlang der jeweiligen Raumrichtung entsprechen. Die Berechnung des gleitenden Durchschnitts wird lateral über $2w_x + 1 = 19$ Pixel $\equiv 1,52 \mu\text{m}$ und axial über $2w_z + 1 = 13$ Pixel $\equiv 1,63 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Die Aufbereitung durch den Bandpassfilter ist gerechtfertigt, wenn die Helligkeitsvariationen durch einen Kontrastgradienten auf einer wesentlich größeren Längenskala stattfinden als die Helligkeitsvariationen durch die fluoreszenzmarkierten Partikel. Die einstellbaren Filterparameter sind die laterale und axiale Ausdehnung des Faltungskerns, die für die Berechnung des gleitenden Durchschnitts wichtig ist.

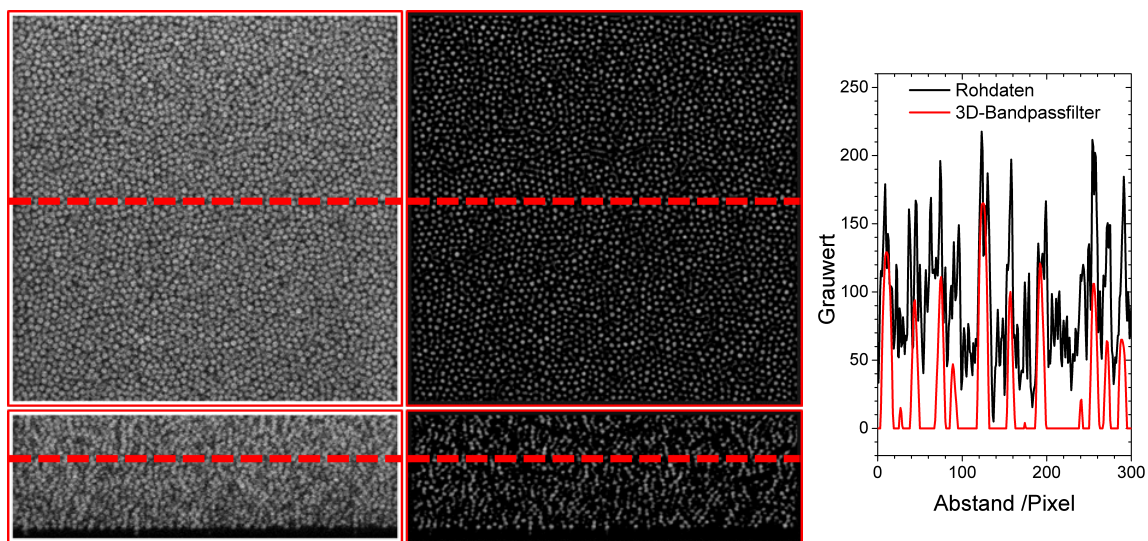


Abbildung 8.1: Vergleich vor und nach Anwendung der Bandpassfiltertechnik mit $w_x = 9$ und $w_z = 6$. Links: Schnitte durch eine 3D-Aufnahme entlang der xy -Ebene (oben) und entlang der xz -Ebene (unten). Mitte: Schnitte durch die gefilterte 3D-Aufnahme entlang der xy -Ebene (oben) und entlang der xz -Ebene (unten). Rechts: Vergleich des Helligkeitsprofils entlang einer Bildzeile. Aufgetragen sind die Grauwerte der ersten 300 Pixel entlang der roten gestrichelten Linie, die in den Bildern eingezeichnet ist.

In Abbildung 8.1 sind optische Schnitte durch eine 3D-Aufnahme vor und nach Anwendung der Bandpassfiltertechnik dargestellt. In der Abbildung rechts ist das Helligkeitsprofil entlang einer Zeile für ein 3D-Bild und für ein gefiltertes 3D-Bild dargestellt. An dem Helligkeitsprofil zeigt sich, dass das Pixelrauschen effektiv unterdrückt wird und dass die Objekte als scharfe Peaks dargestellt werden. Durch den Filter können auch eng benachbarte Objekte voneinander unterschieden werden.

8.2 Identifizierung der Partikelkoordinaten

In diesem Abschnitt werden zwei unterschiedliche Algorithmen zur Positionsbestimmung vorgestellt und miteinander verglichen. Zum Einen wird der frei zur Verfügung gestellte IDL-Algorithmus von Weeks et al. verwendet [151]. Zum Anderen wird die Positionsbestimmungsmethode von Jenkins et al. verwendet [152, 153]. Dazu dient eine selbstgeschriebene IDL-Routine, die die grundlegenden Konzepte des Jenkins-Algorithmus verwendet.

In beiden Algorithmen werden die Objekte anhand der aufbereiteten 3D-Bilder identifiziert und die Positionen bestimmt. Die Identifizierung erfolgt über die Suche von Helligkeitsmaxima in einer lokalen Umgebung. Dabei werden nur Maxima betrachtet, deren Helligkeit mindestens 50% der maximalen Helligkeit betragen. Aus den lokalen Helligkeitsmaxima werden die Partikelkoordinaten mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

8.2.1 Methode des Helligkeitsschwerpunkts

Die Methode des Helligkeitsschwerpunkts wurde von John Crocker und David Grier zur Partikelortung in 2D-Bildern verwendet und als IDL-Code implementiert [150]. Später wurde diese Methode auf den dreidimensionalen Fall übertragen [151]. Aus der Voxelumgebung eines lokalen Maximums wird der Helligkeitsschwerpunkt berechnet und mit der Objektposition identifiziert. Zur Berücksichtigung der Zylindersymmetrie in der lateralen Ebene werden nur Voxel innerhalb eines Rotationsellipsoids berücksichtigt. Für kontrastreiche Bilder lassen sich so Koordinaten mit Sub-Voxel Genauigkeit berechnen [150]. Bei niedrigem Signalkontrast nimmt die Güte der Positionsbestimmung ab.

Wenn die Helligkeitsprofile angrenzender Objekte überlappen ist der Helligkeitsuntergrund zwischen den Objekten erhöht und die Helligkeitsprofile sind nicht weiter radialsymmetrisch. Der Helligkeitsschwerpunkt eines Objekts wird dann entlang der Verbindungslinie der Objekte verschoben. Die Objekte erscheinen demnach näher als sie tatsächlich sind [154, 155].

Der Einfluss der beschriebenen Überlappungseffekte kann reduziert werden, indem nur Voxel berücksichtigt werden, deren Helligkeit einen Schwellenwert überschreiten. Dadurch werden die Randbereiche eines Objekts aus der Berechnung des Helligkeitsschwerpunkts herausgenommen, in denen eine Überlappung benachbarter Objekte auftreten kann. In dem Fall tragen jedoch weniger Voxel zur Berechnung des Helligkeitsschwerpunkts bei, wodurch die statistische Qualität der Positionsbestimmung verringert wird. Die Höhe des Schwellenwerts stellt also einen Kompromiss dar.

Einstellbare Parameter dieser Methode sind der minimale Abstand zwischen zwei Helligkeitsmaxima, die Ausdehnung des Ellipsoids, innerhalb dessen der Helligkeitsschwerpunkt berechnet wird und der Schwellenwert zur Diskriminierung von Randbereichen.

In dieser Arbeit werden als Achsen des Ellipsoids lateral $a_x = 19 \text{ Pixel} \equiv 1,52 \mu\text{m}$ und axial $a_z = 13 \text{ Pixel} \equiv 1,63 \mu\text{m}$ verwendet. Dies entspricht etwa einem Objektdurchmesser in axialer und lateraler Richtung. Der Mindestabstand zwischen zwei Objekten ist lateral $d_x = 17 \equiv 1,36 \mu\text{m}$ und axial $d_z = 11 \equiv 1,38 \mu\text{m}$. Als Schwellenwert zur Diskriminierung der Randbereiche wird 0,35 der maximalen Intensität in einem Objekt verwendet. Bei diesem Wert werden die Bereiche zwischen zwei Partikeln diskriminiert, in denen es zu Überlappungen der Intensitätsmuster kommt. Für einen typischen Datensatz mit $1024 \times 1024 \times 300$ Voxeln dauert die Positionsbestimmung aller Objekte typischerweise 5 Minuten¹.

8.2.2 Die Methode der OSF-Anpassung

Die Partikelpositionen können auch über Anpassung einer Helligkeitsverteilung an die lokalen Helligkeitsmaxima der 3D-Bilder bestimmt werden. Die Methode ist in den Arbeiten von Jenkins et al. ausführlich beschrieben [152, 153]. Bei diesem Vorgehen wird die Helligkeitsverteilung an das 3D-Bild angepasst, die durch das Aufnahmesystem von einem Ob-

¹ Gerechnet mit Intel Xeon CPU E31225, 3,1 GHz, 16 GB RAM, Betriebssystem Windows 7 (64-bit), IDL 8.2.2.

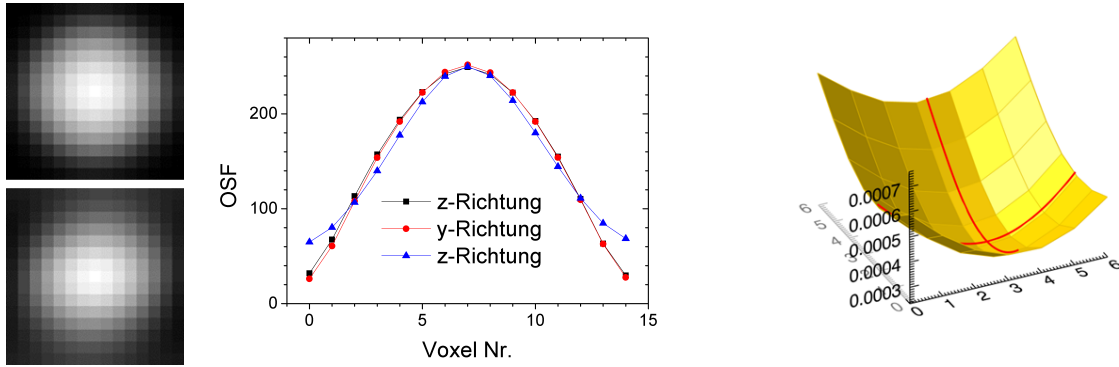


Abbildung 8.2: Links: Objektbildfunktion aus 3D-Aufnahme: Oben in der xy -Ebene, unten in der xz -Ebene. Die Ausmaße sind $15 \times 15 \times 15$ Voxel. Mitte: Helligkeitsprofil der OSF entlang der drei Raumrichtungen. Rechts: 2D-Repräsentation der Funktion S^2 berechnet über $7 \times 7 \times 1$ Voxel. Das Minimum der eingezeichneten Polynome (rote Linien) definiert die Position des Objekts mit Sub-Pixelgenauigkeit.

jekt erzeugt wird. Diese Helligkeitsverteilung wird als Objektbildfunktion OSF (engl.: object spread function) bezeichnet. Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde ein Algorithmus in IDL implementiert, der die Partikelpositionen über die Anpassung der Objektbildfunktion an die 3D-Aufnahmen bestimmt. Der Programmcode ist in IDL geschrieben und ist in Anhang B.1.1 dargestellt. Der Algorithmus wird im Folgenden kurz skizziert.

Die Objektbildfunktion O ist ein 3D-Bild der Größe $S_x \times S_y \times S_z$ Voxel, dass die Helligkeitsverteilung eines Objekts modelliert. In Abbildung 8.2 links ist eine OSF abgebildet. In der lokalen Umgebung eines Objekts des gefilterten Bildes B_F wird ein Bereich der gleichen Größe herausgenommen. Die Objektbildfunktion und der Bildausschnitt werden so normiert, dass jeweils die Summe über alle Elemente den Wert 1 ergibt. Anschließend wird die quadratische Abweichung S^2 für alle Voxel aufsummiert:

$$S^2(j, k, l) = \sum_{x=1}^{S_x} \sum_{y=1}^{S_y} \sum_{z=1}^{S_z} (O(x, y, z) - B_F(x + j, y + k, z + l))^2 . \quad (8.4)$$

Durch sukzessive Verschiebung der Startposition (j, k, l) der lokalen Umgebung des Bildes wird die Größe S^2 in einer räumlichen Umgebung um das Helligkeitsmaximum berechnet. Die Umgebung des Minimums von S^2 wird mit Polynomfunktionen interpoliert und über eine Kurvendiskussion wird das lokale Minimum mit Sub-Pixelgenauigkeit bestimmt. Das lokale Minimum wird mit der Position des Objekts identifiziert. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 8.2 rechts eine 2D-Repräsentation der Größe S^2 dargestellt.

Die Objektpositionen können mit Sub-Pixelgenauigkeit aus den Minima der angepassten Polynome bestimmt werden. In manchen Fällen kann über diese Methode kein lokales Minimum zugeordnet werden. In dem Fall wird die Position des Objekts mit der Helligkeitsschwerpunkt-smethode bestimmt.

Für die beschriebene Methode muss die Objektbildfunktion bekannt sein. Die OSF kann über Gleichung 6.1 modelliert werden, sofern die Fluoreszenzfarbstoffverteilung, die Objektform und die Punktbildfunktion p des optischen Systems bekannt sind. Unter der Annahme, dass die Objekte sphärisch und homogen mit Farbstoff ausgefüllt ist, ergibt sich für die OSF:

$$O(x, y, z) = \int \int \int_{\text{Kugel}} dx' dy' dz' p(x - x', y - y', z - z') . \quad (8.5)$$

Die Objektbildfunktion wird in dieser Forschungsarbeit direkt aus den gefilterten 3D-Bildern gewonnen. Dazu wird die Helligkeitsverteilung in der Umgebung der lokalen Helligkeitsschwerpunkte aller Objekte gemittelt. Diese gemittelte Helligkeitsverteilung entspricht der OSF. Der Programmcode dazu ist in Anhang B.1.1 zu finden.

In Abbildung 8.2 Mitte ist das Helligkeitsprofil der OSF entlang der drei Raumrichtungen dargestellt. Die OSF ist radialsymmetrisch in der xy-Ebene. Entlang der z-Richtung erscheint das Helligkeitsprofil verzerrt zu sein. Zudem ist die Helligkeit in den Randbereichen deutlich erhöht. Die experimentell bestimmte OSF kommt ohne explizite Kenntnis der PSF und der Farbstoffverteilung in den Objekten aus.

Die variablen Parameter der OSF-Anpassung sind die Größe der OSF $[S_x, S_y, S_z]$ und die Größe der Umgebung, in der die Berechnung von S^2 erfolgt. Eine größere OSF erzielt dabei eine höhere Genauigkeit in der Positionsbestimmung. Demgegenüber steigt die Rechenzeit mit der Voxelanzahl der OSF an. Um die Rechenzeit in einem akzeptablen Rahmen zu halten, wird in dieser Forschungsarbeit die Größe der OSF auf $[11,11,11]$ Voxel festgelegt. Bei diesem Kompromiss benötigt der Algorithmus für ein 3D-Bild mit $1024 \times 1024 \times 300$ Voxeln typischerweise 15 Minuten¹, also etwa dreimal so lange wie die Helligkeitsschwerpunktmethode. Die Umgebung, in der die Berechnung von S^2 erfolgt, wird auf 7 Pixel entlang jeder Richtung festgesetzt.

8.2.3 Vergleich der Genauigkeit beider Methoden

Im Folgenden werden die Genauigkeiten beider Ortungsmethoden verglichen. Die Genauigkeit der Position wird über zwei Messgrößen charakterisiert: Die Höhe des ersten Peaks der Paarverteilungsfunktion und das mittlere Verschiebungsquadrat einer unbeweglichen Probe.

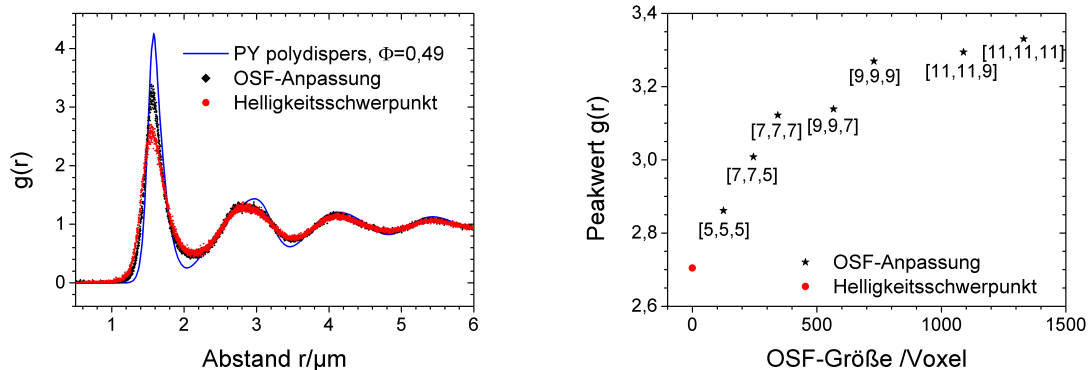


Abbildung 8.3: Links: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen für Koordinatensätze, die mit der Helligkeitsschwerpunktmethode und über die Methode der OSF-Anpassung generiert wurden. Beide Datensätze wurden aus der gleichen 3D-Aufnahme generiert. Der Volumenbruch ist $\Phi_{\text{eff}} = 0,49$. Zum Vergleich ist eine polydisperse PY-Paarverteilungsfunktion bei dem selben Volumenbruch aufgetragen. Rechts: Verlauf der Peakhöhe als Funktion der Größe der OSF. Ab einer Größe von $[9,9,9] \sim 730$ Voxel ist der Einfluss der Voxelanzahl gering.

In Abbildung 8.3 links sind Paarverteilungsfunktionen von zwei Koordinatensätzen dargestellt, die von dem selben 3D-Bild mit der Helligkeitsschwerpunktmethode und mit der Methode der OSF-Anpassung erzeugt wurden. Die 3D-Aufnahme wurde an einem kolloidalen HK-System mit hoher Packungsdichte ($\Phi_{\text{eff}} = 0,49$) erstellt. Effekte durch Diffusion oder kollektive Partikelströmungen sind bei solch hohen Packungsdichten vernachlässigbar. Der erste Peak der Paarverteilungsfunktion steigt bei der OSF-Anpassung steil an und erreicht einen hohen

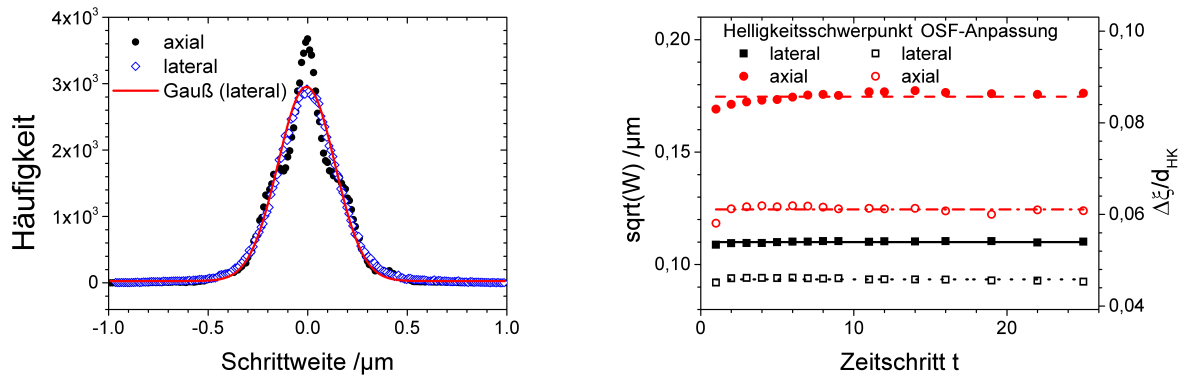


Abbildung 8.4: Links: Histogramm der Schrittweite zwischen zwei Zeitschritten. Aus dieser Messgröße kann die Verteilungsfunktion der Positionsfehler abgeschätzt werden. Rechts: Vergleich der Positionierungsfehler der Methoden OSF und der Helligkeitsschwerpunktmethode. Die linke Skala gibt die mittlere Verschiebung in μm an. Auf der rechten Seite sind die auf den Hartkugeldurchmesser normierten Positionsfehler aufgetragen. Als Durchmesser wird $1,441 \mu\text{m}$ verwendet.

Peakwert. Bei der Helligkeitsschwerpunktmethode erscheint der erste Peak hingegen weniger ausgeprägt und verbreitert. Zum Vergleich ist eine polydisperse PY-Paarverteilungsfunktion dargestellt, die das HK-Fluid in Näherung beschreibt. Der steilere und höhere Peak der OSF-Anpassung ist Folge einer genaueren Positionsbestimmung.

In der Abbildung 8.3 rechts ist die Höhe des Hauptpeaks als Funktion der Größe der OSF aufgetragen. Die OSF-Anpassung führt stets zu einem höheren Maximum als die Helligkeitsschwerpunktmethode, einhergehend mit einer genaueren Positionsbestimmung. Die Positionsbestimmung wird besser, wenn eine größere OSF zur Berechnung verwendet wird. Ab einer Größe von $[9,9,9]$ sättigt der Peakwert. Unter Verwendung einer größeren OSF wird die Partikelposition nur unwesentlich besser. Aus Abbildung 8.2 (Mitte) geht hervor, dass keine weitere Verbesserung der Positionierung zu erwarten ist, wenn die Voxelgröße $15 \times 15 \times 13$ ist, also etwa einem Partikeldurchmesser entspricht. Dann ist die OSF vollständig abgefallen.

Eine quantitative Messung der Positionsfehler ist die Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrats einer unbeweglichen Probe. Die Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrats und die Abschätzung des Positionsfehlers sind in Abschnitt 8.3 beschrieben. Für diese Methode wird ein dichtes Partikelsediment erzeugt, in dem die Partikel unbeweglich sind. Von dieser statischen Partikelanordnung wird eine Zeitreihe von 3D-Bildern aufgenommen und zwei Koordinatensätze mit der Helligkeitsschwerpunktmethode und mit der OSF-Anpassung generiert. Aus beiden Datensätzen wird das mittlere Verschiebungsquadrat bestimmt. In Abbildung 8.4 ist die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats für beide Koordinatensätze entlang der x , y und z -Richtung dargestellt. Aus Extrapolation zu kleinen Wartezeiten kann der Positionsfehler abgeschätzt werden. Es ergibt sich $\delta x = \delta y = 78 \text{ nm}$ und $\delta z = 124 \text{ nm}$ unter Verwendung der Helligkeitsschwerpunktmethode. Bei Verwendung der Methode der OSF-Anpassung ergibt sich $\delta x = \delta y = 67 \text{ nm}$ und $\delta z = 88 \text{ nm}$. Durch die OSF-Anpassung kann also eine Verbesserung der Genauigkeit der Position von 15% (lateral) bzw. 30% (axial) erreicht werden. Bezogen auf den Partikeldurchmesser sind die Abweichungen lateral 4,8% und axial 6,3%. Durch die genaue Bestimmung der Positionsfehler können diese im Vergleich mit theoretisch berechneten Größen berücksichtigt werden.

8.3 Einzelpartikelverfolgung

Über die zeitliche Verfolgung der Positionen eines Partikels ist die Dynamik eines kolloidalen Systems zugänglich. Dazu werden mikroskopische Aufnahmen eines Beobachtungsvolumen in einer Zeitreihe durchgeführt. Aus den Partikelpositionen einer Zeitreihe kann die Position jedes Partikels mit der Zeit verfolgt werden. Daraus können dynamische Größen wie die Trajektorie eines Partikels oder das ensemble-gemittelte mittlere Verschiebungsquadrat berechnet werden.

Zur Beobachtung der Partikeldynamik hat Eric Weeks einen Algorithmus zur Verfügung gestellt, der es ermöglicht, bewegliche Partikel zwischen mehreren Zeitschritten zu verfolgen. Dieser IDL-Algorithmus ist frei verfügbar und wird in dieser Forschungsarbeit unverändert verwendet [151].

8.3.1 Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrats

Für jedes Partikel eines Koordinatensatzes werden mehrere Kandidaten im darauffolgenden Zeitschritt zugeordnet. Als Kandidaten gelten alle Partikel, die sich in einer Kugel um die Partikelposition zum vorhergehenden Zeitpunkt befinden. Aus allen möglichen Konfigurationen wird anschließend die mit der kleinsten Gesamtverschiebung herausgesucht. Die Zuordnung gelingt nur, wenn sich die Partikel zwischen zwei Zeitschritten weniger als 1 Partikelradius von ihrer vorhergehenden Position fortbewegen können.

Aus den verknüpften Koordinatensätzen kann das mittlere Verschiebungsquadrat $W(\tau)$ berechnet werden:

$$W(\tau) = \left\langle (\xi_i(t_0 + \tau) - \xi_i(t_0))^2 \right\rangle_{t_0,i} . \quad (8.6)$$

Die Koordinate ξ kann, je nach Problemstellung, eine eindimensionale Koordinate entlang einer Raumachse oder ein 3D-Positionsvektor sein. Für einen Vektor ist W identisch zu dem mittleren Verschiebungsquadrat W aus Gleichung 5.3.

8.3.2 Bestimmung der Positionsfehler

Über Extrapolation von $W(\tau)$ zu kurzen Zeiten hin kann die Genauigkeit der Positionsbestimmung abgeschätzt werden. Zur Herleitung werden die exakten Koordinaten ξ_i durch positionsfehlerbehaftete Koordinaten substituiert: $\xi_i(t) \rightarrow \xi_i(t) + \delta\xi_i(t)$. Der Positionsfehler $\delta\xi_i(t)$ wird als ungerichtete stochastisch unabhängige Größe mit Erwartungswert $\langle \delta\xi_i \rangle_{t_0,i} = 0$ und Standardabweichung $\sqrt{\langle \delta\xi_i^2 \rangle} = \Delta\xi$ angenommen. In der Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrats verschwinden die meisten Beiträge unter Ausnutzung der Unabhängigkeit der Ensemble-Mittelwerte: Es bleibt nur

$$W(\tau) = \left\langle (\xi_i(t_0 + \tau) - \xi_i(t_0))^2 \right\rangle_{t_0,i} + 2\Delta\xi^2 \quad (8.7)$$

übrig. Der erste Term beschreibt das mittlere Verschiebungsquadrat, der zweite Term ist ein zeitkonstanter Offset. Durch Extrapolation zu kurzen Zeiten $\tau \rightarrow 0$ kann der zeitkonstante Anteil $2\Delta\xi^2$ separiert werden und der mittlere Positionsfehler $\Delta\xi$ bestimmt werden. In Abbildung 8.4 rechts ist die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats für eine unbewegliche Probe dargestellt. Aus den y-Achsenschnittpunkten kann der Positionsfehler in lateraler und axialer Ebene bestimmt werden. Die Verteilungsfunktion der Positionsfehler kann bestimmt werden, indem die zeitliche Verschiebung jedes Partikel als Histogramm aufgetragen wird. Dies ist in Abbildung 8.4 links für die laterale und axiale Richtung dargestellt.

8.4 Die Paarverteilungsfunktion

Die Paarverteilungsfunktion wurde bereits in Abschnitt 4.1 definiert. Die Berechnung der Paarverteilungsfunktion aus einem Koordinatensatz $\rho(\mathbf{r})$ basiert auf einem IDL-Algorithmus, der von Eric Weeks [151] zur Verfügung gestellt wurde². Nacheinander werden die Abstände eines Zentralpartikels zu den umgebenden Partikeln innerhalb einer Kugelumgebung berechnet. Die Häufigkeit der Partikelabstände wird in Intervallen mit Schrittweite Δr ausgezählt. Für jedes Zentralpartikel wird ein abstandsabhängiger Normierungsfaktor berechnet, der die Oberfläche der Kugel jedes Abstandsintervalls berücksichtigt. Die Häufigkeiten der Partikelabstände wird mit dem Normierungsfaktor multipliziert und anschließend für alle Zentralpartikel aufsummiert.

Wenn ein Teil der Kugelumgebung außerhalb des Beobachtungsvolumens liegt, muss dies durch einen angepassten Normierungsfaktor berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung werden nur Partikel berücksichtigt, die sich in dem inneren Bereich des Beobachtungsvolumens befinden. Dieser innere Bereich ist so eingegrenzt, dass in lateraler Richtung die Kugelumgebung vollständig in das Beobachtungsvolumen eingefasst ist. Der Normierungsfaktor $\Omega(r)$ kann für jeden Partikelabstand r durch die Oberfläche einer Kugelkappe, die vollständig im Beobachtungsvolumen liegt, berechnet werden. Die Formel für die Berechnung der Paarverteilungsfunktion aus den Realraumexperimenten lautet:

$$g(r) = \frac{1}{N_{\text{I}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{I}}} \frac{\Delta N_j(r)}{\rho_N \Omega_j(r) \Delta r} . \quad (8.8)$$

Dabei beschreibt $\Delta N(r)$ die Häufigkeitsverteilung der Partikelabstände und $\Omega(r)$ die Kugeloberfläche beim Abstand r , die im Beobachtungsvolumen liegt. Die Summation wird nur über die Partikel im inneren Bereich N_{I} durchgeführt.

Analog dazu kann die Berechnung der Paarverteilungsfunktion aus zweidimensionalen Koordinatensätzen erfolgen. Dazu wird der Normierungsfaktor $\Omega(r)$ durch den Kreisumfang, der innerhalb des beobachteten Sichtfelds liegt, ersetzt. Die Anzahldichte wird durch die Flächenanzahldichte $\rho_N = N/A$ substituiert.

8.4.1 Berechnung der Paarverteilungsfunktion aus Strukturfaktoren

Die Paarverteilungsfunktion ist mit dem statischen Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$, der über Streuexperimente zugänglich ist, über eine Fouriertransformation verknüpft [101]. Im radialsymmetrischen Fall ist diese Fouriertransformation über Gleichung 4.8 gegeben. Ebenso kann die Paarverteilungsfunktion aus dem Strukturfaktor berechnet werden. Dazu muss eine inverse Fouriertransformation³ durchgeführt werden:

²Im Weeks-Algorithmus wird die Ausdehnung des Beobachtungsvolumens über die Partikelpositionen abgeschätzt. Dadurch wird die Partikelanzahldichte systematisch überschätzt, die resultierenden $g(r)$ sind bei kleinen Volumina und kleinen Partikelanzahldichten zu klein. Zur korrekten Normierung wird in der vorliegenden Forschungsarbeit die Größe des Beobachtungsvolumens explizit angegeben.

³Die inverse Fouriertransformation ist definiert als

$$\mathcal{F}^{-1}(\hat{f})(q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}(q) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3 q . \quad (8.9)$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_N} \mathcal{F}^{-1}(S - 1)(q) + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_N} 4\pi \int_{q=0}^{\infty} q^2 [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (8.10)$$

Sowohl für die Paarverteilungsfunktion als auch für die Strukturfaktoren steht nur ein beschränkter Messbereich zur Verfügung. Dadurch treten vor allem an den Rändern des Fouriertransformierten Gebiets Artefakte der Fouriertransformation auf, die dem eigentlichen Datenverlauf überlagert sind. Bei schnell abklingenden Strukturfaktoren und Paarverteilungsfunktionen ist es deswegen üblich, die Messgröße bei Überschreiten des Messbereichs mit dem konstanten Wert 1 fortzusetzen. Für kleine Abstände wird $g(r)$ mit null fortgesetzt.

8.4.2 Die Modellierung des Hartkugelfluids

In dieser Forschungsarbeit werden experimentelle $g(r)$ und $S(q)$ mit der PY-Theorie verglichen. Die monodisperse PY-Theorie zur Beschreibung des HK-Fluids wurde bereits in Abschnitt 4.2 eingeführt. Analytische Ausdrücke für PY-Paarverteilungsfunktionen [102–105] und PY-Strukturfaktoren [106] finden sich in der Fachliteratur. In Abbildung 4.1 sind die monodispersen PY-Paarverteilungsfunktionen und PY-Strukturfaktoren für verschiedene Volumenbrüche abgebildet.

Zur Beschreibung kolloidaler Systeme ist die Verwendung der monodispersen PY-Theorie nicht hinreichend. In den folgenden Abschnitten werden deswegen Modifikationen der PY-Theorie vorgestellt, die für die Auswertung der Messdaten im Rahmen der PY-Theorie notwendig sind. Im Abschnitt 8.4.8 werden die monodisperse PY-Theorie und die Modifikationen mit gemessenen $g(r)$ und $S(q)$ verglichen und diskutiert.

8.4.3 Polydisperse PY-Theorie

Kolloidale Modellsuspensionen sind stets polydispers. Ein Vergleich im Rahmen der polydispersen PY-Theorie ist deswegen naheliegend. Zur Berechnung von polydispersen PY-Paarverteilungsfunktionen wurden im Rahmen dieser Forschungsarbeit zwei Algorithmen in der Programmiersprache Mathematica implementiert. Der Algorithmus nach Kahl et al. [107–109] berechnet die PY-Paarverteilungsfunktion stückweise im Ortsraum und berücksichtigt die ersten fünf Koordinationsschalen. Die Partikelgrößenverteilung kann anhand von drei Stützstellen modelliert werden.

Über eine Rechenvorschrift von Frenkel et al. können polydisperse Strukturfaktoren berechnet werden [110]. Die Berechnung der Paarverteilungsfunktionen erfolgt über eine inverse Fouriertransformation, wie in Gleichung 8.10 beschrieben. Die Partikelgrößenverteilung kann mit beliebig vielen Stützstellen modelliert werden. Der Algorithmus wurde von Markus Franke [20] in der Programmiersprache Mathematica implementiert⁴. In Anhang B.2.3 ist die Erweiterung des Mathematica-Programmcodes zur Berechnung der polydispersen $g(r)$ notiert.

Für den Vergleich mit Messdaten hat sich die Methode nach Frenkel bewährt. Durch die frei wählbaren Stützstellen kann die gemessene Partikelgrößenverteilung genau modelliert werden. Zudem können über die Methode gleichzeitig polydisperse Strukturfaktoren berechnet werden. Dies ist bei der Methode nach Kahl et al. nicht ohne Weiteres möglich.

⁴Der Algorithmus ist explizit auf die Berechnung polydisperser Strukturfaktoren aus Lichtstreuendaten ausgerichtet. Für den Vergleich mit Mikroskopiedaten muss der Partikelformfaktor $P(q) \equiv 1$ gesetzt werden.

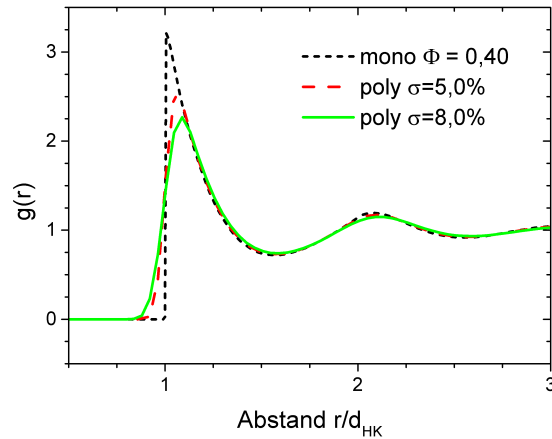


Abbildung 8.5: PY-Paarverteilungsfunktionen bei $\Phi = 0,40$. Der Vergleich zeigt eine monodisperse PY-Paarverteilungsfunktion im Vergleich mit zwei polydispersen Paarverteilungsfunktionen unter Verwendung von gaußförmigen PSD mit Polydispersität $\sigma = 5\%$ bzw. $\sigma = 8\%$. Die Position des Hauptpeaks und der Peakwert ändern sich signifikant.

In Abbildung 8.5 wird eine monodisperse mit polydispersen PY-Paarverteilungsfunktionen bei gleichem Volumenbruch miteinander verglichen. Die monodisperse und die polydispersen PY-Paarverteilungsfunktionen weichen voneinander vor allem im ersten Hauptpeak ab. Der Kontaktwert nimmt mit steigender Polydispersität ab und der Peak wird breiter. Die Position des ersten Maximums verschiebt sich zu größeren Abständen. Ebenso ist der zweite Peak weniger ausgeprägt. Für größere Abstände ist keine Auswirkung auf den Kurvenverlauf festzustellen. Die Periodizität des Verlaufs wird nicht beeinflusst.

8.4.4 Der Einfluss von Messungenauigkeiten

Im Gegensatz zu simulierten und analytisch berechneten Datensätzen sind experimentelle Datensätze stets mit Positionsfehlern behaftet. Zur Demonstration des Einflusses der Positionsfehler wird ein simulierter Koordinatensatz verwendet⁵. Der Datensatz wurde anhand von einer Molekulardynamik-Simulation von 10^4 harten Kugeln mit periodischen Randbedingungen generiert. Der Volumenbruch ist $\Phi = 0,415$. Aus dem Datensatz kann eine fehlerfreie Paarverteilungsfunktion bestimmt werden. Diese ist in Abbildung 8.6 links zusammen mit einer optischen Führungslinie dargestellt, die durch stückweise angepasste Polynome generiert wurde.

Den Simulationsdaten kann ein artifizieller Messfehler zugefügt werden, indem die fehlerfreien Koordinaten zufällig verrückt werden. Die Messfehler werden durch normalverteilte Zufallszahlen mit Standardabweichung $\Delta\xi$ modelliert. In Abbildung 8.6 rechts sind die Paarverteilungsfunktionen für verschiedene Positionsfehler dargestellt. Zum Vergleich ist die optische Führungslinie der exakten Paarverteilungsfunktion dargestellt. Durch die Messfehler wird die Höhe des ersten Maximums reduziert. Zudem wird das erste Maximum mit dem Positionsfehler breiter und es werden Beiträge für Abstände $r < d_{HK}$ gefunden. Die Positionsfehler bewirken zudem eine Verschiebung der Position des ersten Maximums zu größeren Abständen

⁵Die Simulationen monodisperser harter Kugeln wurden von Dr. Sven Dorosz, Universität Luxemburg, durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

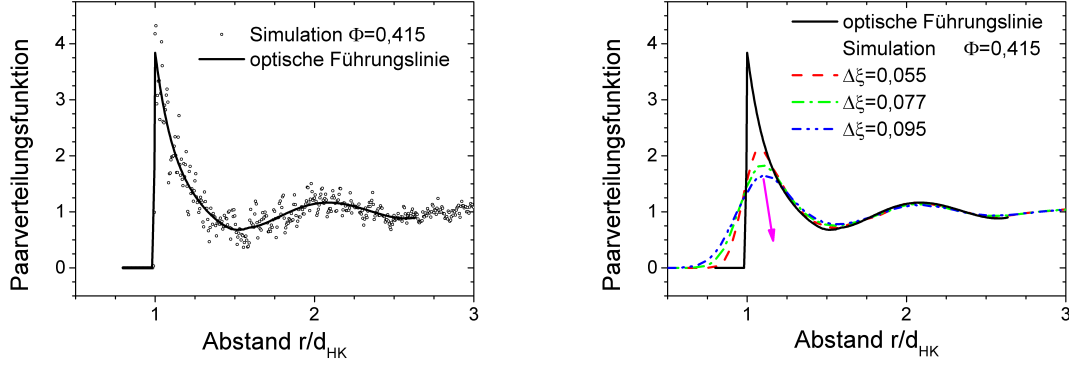


Abbildung 8.6: Links: Paarverteilungsfunktion eines simulierten Datensatzes monodisperser harter Kugeln bei $\Phi = 0,415$. Den Datenpunkten ist eine optische Führungslinie beigegefügt. Rechts: Fehlerbehaftete Paarverteilungsfunktionen für verschiedene Positionsfehler $\Delta\xi$. Die Positionsfehler wurden über zufällige Verrückung der Partikelkoordinaten generiert. Zum Vergleich ist die optische Führungslinie der fehlerfreien Paarverteilungsfunktion dargestellt. Der Trend des Hauptpeaks wird durch einen Pfeil angezeigt.

hin. Der Trend des Maximums wird durch einen Pfeil verdeutlicht. Die Positionsfehler bewirken demnach eine Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion. Ein direkter Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist deswegen oft schwierig.

8.4.5 Die Faltungsmethode zur Modellierung der Fehlerverbreiterung

Oft ist es notwendig, den Einfluss der Positionsfehler in den theoretischen Paarverteilungsfunktionen zu modellieren. Bei Simulationsdaten können die Positionsfehler durch eine zufällige Verrückung berücksichtigt werden, wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben wurde. Die Methode kann jedoch nur verwendet werden, wenn die Positionen aller Partikel bekannt sind.

Oftmals liegen die Positionen nicht vor. In dem Fall kann der Einfluss der Positionsfehler über die „Faltungsmethode“ modelliert werden, wenn die theoretische Paarverteilungsfunktion bekannt ist. Diese Methode fügt die Messungenauigkeiten nachträglich zu einer Paarverteilungsfunktion zu. Wie aus Gleichung 8.8 hervorgeht, wird für die Berechnung der Paarverteilungsfunktionen der Abstand zweier Partikel $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ berechnet und anschließend für alle Kombinationen $i \neq j$ aufsummiert. Der Fehler in der Abstandsbestimmung ist demnach

$$\Delta r = \sqrt{2}\Delta\xi \quad , \quad (8.11)$$

wobei $\Delta\xi$ der Fehler der Position eines Partikels ist.

Zur korrekten Berücksichtigung des Messfehlers wird der Kurvenverlauf der Paarverteilungsfunktion mit dem Fehler der Abstandsbestimmung gewichtet. Die fehlerverbreiterte Paarverteilungsfunktion $g_F(r)$ wird modelliert, indem die fehlerfreie Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ mit einer Fehlerverteilungsfunktion $K(x)$ gefaltet wird:

$$g_F = (g * K)(r) = \int_0^\infty g(r')K(r - r')dr' \quad . \quad (8.12)$$

Der Faltungskern $K(x)$ beschreibt die stochastisch verteilten Fehler. Er wird als Normalverteilung mit Standardabweichung $\Delta r = \sqrt{2}\Delta\xi$ modelliert:

$$K(x) = \frac{1}{\Delta r\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2(\Delta r)^2}\right) \quad . \quad (8.13)$$

Der Einfluss der Messungenauigkeiten auf den Strukturfaktor kann ebenfalls über die Faltungsmethode modelliert werden. Durch Anwendung des Faltungssatzes vereinfacht sich die Berechnung des fehlerverbreiterten Strukturfaktors $S_F(q)$ zu

$$S_F(q) = 1 + (S(q) - 1) \cdot \widehat{K}(q) \quad , \quad (8.14)$$

wobei für den Faltungskern K aus Gleichung 8.13

$$\widehat{K}(q) = \mathcal{F}(K)(x) = \exp\left(-\frac{q^2 \Delta r^2}{2}\right) \quad (8.15)$$

gilt. In Anhang B.2.2 sind die zugehörigen Mathematica-Programmcodes zu finden.

8.4.6 Test der Faltungsmethode

Die Methode wird an einem simulierten Koordinatensatz getestet. Dazu wird die aus den Originaldaten berechnete Paarverteilungsfunktion über die Faltungsmethode aus Gleichung 8.12 verbreitert und mit Paarverteilungsfunktionen verglichen, die aus positionsfehlerbehafteten Koordinaten bestimmt wurden. Die Verrückung der Partikelpositionen erfolgt dabei über eine Normalverteilung mit Standardabweichung $\Delta\xi$. Die mit der Faltungsmethode berechneten Paarverteilungsfunktionen $g_F(r)$ wurden über Gleichung 8.13 mit variierendem Parameter Δr berechnet und über die Methode der kleinsten Quadrate an die Daten angepasst.

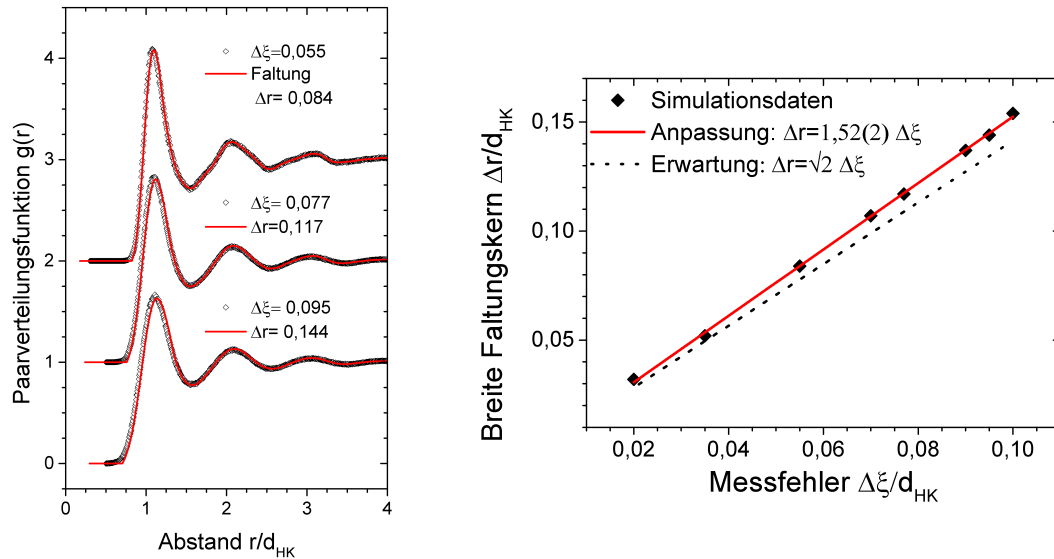


Abbildung 8.7: Links: Paarverteilungsfunktionen mit Positionfehlern $\Delta\xi = 0,055, 0,077$ und $0,095$. Zum Vergleich sind fehlerverbreiterte $g_F(r)$ dargestellt, die mittels Faltungsmethode von der fehlerfreien $g(r)$ erzeugt wurden. Zur besseren Übersicht sind die Funktionen jeweils um den y-Wert 1 verschoben. Rechts: Die simulierten Messfehler $\Delta\xi$ sind gegen die Breite des Faltungskerns Δr aufgetragen, die aus der Anpassung der $g(r)$ stammen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang mit Steigung $m = 1,52(2)$. Nach Gleichung 8.11 wird eine Ursprungsgerade mit Steigung $m = \sqrt{2}$ erwartet.

In Abbildung 8.7 links werden beide Methoden miteinander verglichen. Die Paarverteilungsfunktionen beider Methoden stimmen über den gesamten Messbereich sehr gut überein. In Abbildung 8.7 rechts ist die Standardabweichung des angepassten Faltungskerns Δr gegen die Standardabweichung der simulierten Messfehler $\Delta\xi$ aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang (rote Linie: $\Delta r = 1,52(2) \Delta\xi$), der leicht von der Erwartung nach Gleichung 8.11 abweicht.

Die Abweichungen sind darin begründet, dass die Faltungsmethode den dreidimensionalen Charakter der Koordinatensätze nur unzureichend berücksichtigt: Bei der Berechnung der Paarverteilungsfunktionen nach Gleichung 8.8 fließt der Abstand zwischen zwei Partikeln in die Normierung ein, so dass eine Verrückung zu kleineren Abständen stärker gewichtet wird als eine Verrückung zu größeren Abständen. Die Annahme eines symmetrischen und vom Abstand r unabhängigen Faltungskerns ist nur für eindimensionale Koordinaten gerechtfertigt. 3D-Systeme werden nur in Näherung beschrieben.

Der Vergleich zwischen beiden Methoden zeigt, dass durch die Faltungsmethode der Einfluss von Messfehlern sehr akkurat beschrieben wird. Die Breite des Faltungskerns kann in Näherung über $\Delta r = \sqrt{2}\Delta\xi$ abgeschätzt werden.

8.4.7 Übersicht über die Modifizierungen der PY-Theorie

In Abbildung 8.8 links ist der Effekt der Polydispersität auf die PY-Paarverteilungsfunktion (oben) bzw. den PY-Strukturfaktor (unten) demonstriert. Für die Polydispersitäten wurde jeweils eine gaußförmige Partikelgrößenverteilung angenommen. Durch die Polydispersität verringert sich der Kontaktwert der Paarverteilungsfunktion. Im Strukturfaktor sind die Oszillationen weniger ausgeprägt. Die Position des Hauptpeaks bleibt nahezu konstant, der Peakwert nimmt jedoch etwas ab. Zudem steigt der Wert $S(q \rightarrow 0)$ mit zunehmender Polydispersität an.

In Abbildung 8.8 rechts ist der Effekt der Fehlerverbreiterung auf die PY-Paarverteilungsfunktion (oben) bzw. den PY-Strukturfaktor (unten) gezeigt. Durch die Fehlerverbreiterung nimmt der Kontaktwert der Paarverteilungsfunktion ab und die Peakposition verschiebt sich zu größeren Abständen. Der Peak wird verbreitert. Im Strukturfaktor wird die Oszillation stärker gedämpft, die Kurve läuft schneller ihrem asymptotischen Grenzwert entgegen. Hohe Raumfrequenzen können aufgrund der Positionsfehler nicht mehr aufgelöst werden.

8.4.8 Zusammenfassung

In Abbildung 8.9 wird der Verlauf einer experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktion ($\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,430$) mit dem Verlauf einer 1. monodispersen, 2. polydispersen und 3. polydispersen, fehlerverbreiterten PY-Paarverteilungsfunktion verglichen. Der Polydispersitätsberechnung wird die aus den REM-Aufnahmen erhaltene Partikelgrößenverteilung zugrundegelegt. Die Partikelanzahldichte wird direkt aus dem Experiment ermittelt, der Partikeldurchmesser wird angepasst. Als Positionsfehler wird $\Delta\xi = 5,0\%$ verwendet.

1. Die monodisperse PY-Paarverteilungsfunktion beschreibt den Verlauf und die Oszillation der gemessenen Paarverteilungsfunktion jenseits des ersten Maximums mit hoher Genauigkeit. Beim ersten Maximum treten jedoch signifikante Unterschiede auf. Die

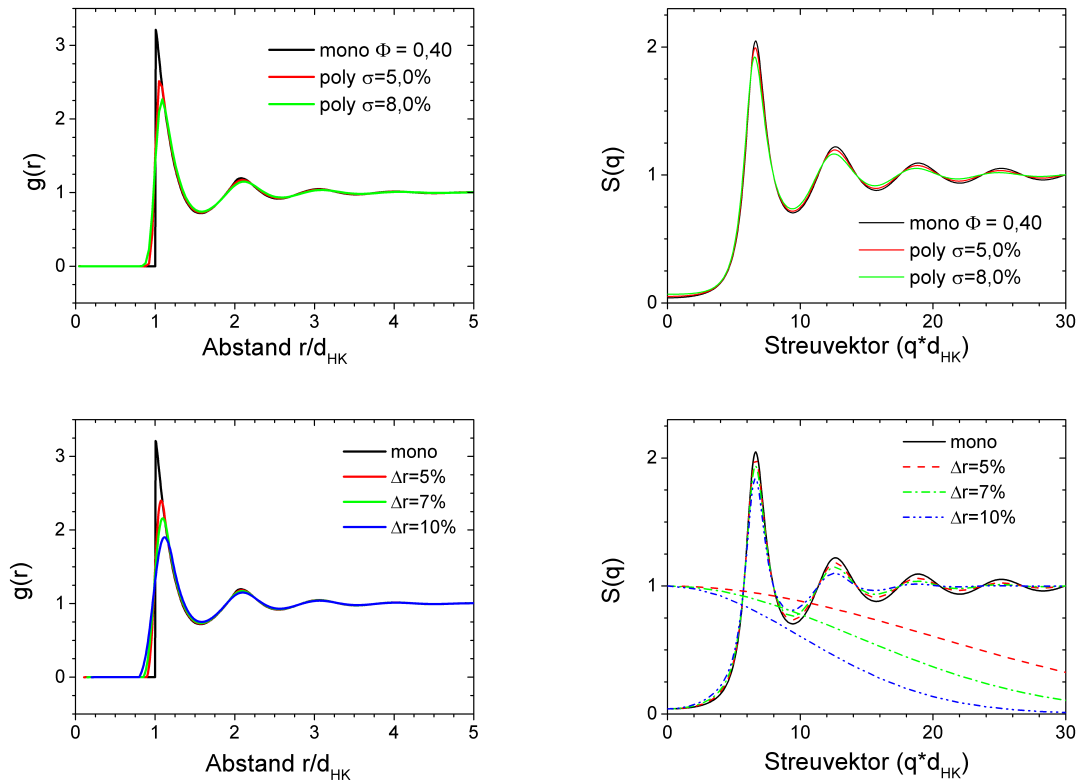


Abbildung 8.8: Oben links: Monodisperse PY-Paarverteilungsfunktion im Vergleich mit zwei polydispersen PY-Paarverteilungsfunktionen. Oben rechts: Monodisperser PY-Strukturfaktor im Vergleich mit zwei polydispersen PY-Strukturfaktoren. Unten links: PY-Paarverteilungsfunktion für verschiedene Fehlerverbreiterungen nach Gleichung 8.14. Zur Berechnung wurden gaußförmige Faltungskerne mit verschiedenen Positionsfehlern verwendet. Unten rechts: PY-Strukturfaktor für verschiedene Fehlerverbreiterungen nach Gleichung 8.14. Zur Berechnung wurden gaußförmige Faltungskerne mit verschiedenen Positionsfehlern verwendet. Diese sind ebenfalls aufgetragen.

linke Flanke des ersten Maximums wird durch die stufenförmige PY-Paarverteilungsfunktion nur unzureichend beschrieben. Der Kontaktwert ist signifikant zu hoch. Zudem stimmen die Positionen des ersten Peaks nicht überein.

2. Die polydisperse Paarverteilungsfunktion beschreibt den Verlauf entlang der Flanken des Hauptpeaks gut. Der Kontaktwert ist jedoch nicht im Einklang mit dem Experiment.
3. Die polydisperse, fehlerverbreiterte PY-Paarverteilungsfunktion beschreibt den Verlauf über den gesamten Bereich gut.

In Abbildung 8.9 ist oben rechts eine Detailansicht des ersten Peaks dargestellt. Die Höhe und Form des ersten Peaks wird mit den polydispersen, fehlerverbreiterten PY-Paarverteilungsfunktionen akkurat beschrieben. Der Vergleich zeigt, dass die Berücksichtigung der Polydispersität und der Fehlerverbreiterung notwendig sind, um den experimentellen Datenverlauf zu beschreiben. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass sowohl die Polydispersität als auch die Fehlerverbreiterung über unabhängige Methoden zugänglich sind. Sie stellen also keine zusätzlichen Anpassungsparameter dar.

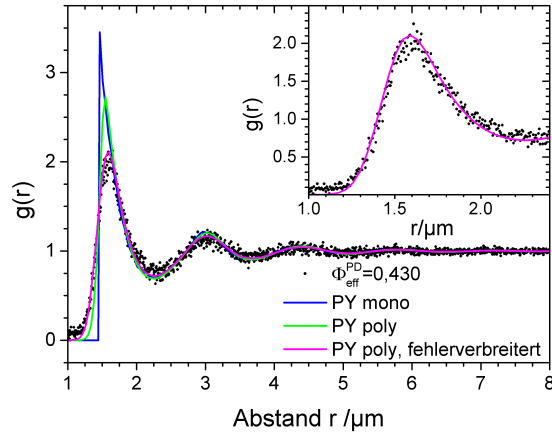


Abbildung 8.9: Experimentelle Paarverteilungsfunktion im Vergleich zu verschiedenen PY-Theoriekurven. Die Theoriekurven wurden ohne und mit Fehlerverbreiterung berechnet ($\Delta\xi = 5,0\%$). Im Einsatz ist das erste Maximum für den experimentellen und für den polydispersen, fehlerverbreiterten Datensatz gezeigt. Die Theoriekurven werden bei gleicher Anzahldichte unter Verwendung des Skalierungsfaktors $S = 1,042$ berechnet. Näheres hierzu ist Kapitel 11.3 zu entnehmen.

8.5 Lokale Ordnungsparameter

Lokale Orientierungsordnungsparameter (LBOP) sind ein weit verbreitetes Werkzeug, um die Struktur eines Systems auf Einzelpartikelebene zu beschreiben [124]. Die Verwendung von LBOP in 2D und in 3D ermöglicht die Identifikation fluider und kristalliner Phasen in heterogenen Systemen anhand der lokalen Umgebung individueller Partikel. LBOP können auch dann eingesetzt werden, wenn keine Fernordnung vorliegt.

Im folgenden Abschnitt werden die hexatischen Ordnungsparameter in 2D [121] und die Steinhart-Ordnungsparameter in 3D beschrieben [122]. Anschließend wird die Strukturzuordnung über die gemittelten LBOP nach Lechner und Dellago [123] erklärt und die Clusterzuordnung über die Skalarproduktsmetrik nach Frenkel et al. [99, 156] vorgestellt. Im letzten Abschnitt werden die verwendeten Parameter getestet und mit anderen Forschungsgruppen verglichen.

8.5.1 Der hexatische Ordnungsparameter

Die hexatischen Ordnungsparameter Ψ_l dienen der Strukturanalyse in zweidimensionalen Systemen [121]. Sie sind neben klassischen 2D-Systemen auch dann anwendbar, wenn Partikel einer voluminösen Probe in klar unterscheidbaren Lagen angeordnet sind. Für die Berechnung von Ψ_l wird jedem Partikel ein Satz nächster Nachbarn in der Ebene zugeordnet. Vom Zentralpartikel j ausgehend wird für jedes Nachbarpartikel k der Verbindungsvektor berechnet. Aus den Verbindungsvektoren der nächsten Nachbarn wird der Polarwinkel φ_{jk} , bezogen auf ein Referenzkoordinatensystem, berechnet. Aus den Polarwinkeln wird der Ordnungsparameter Ψ_l berechnet, der ein Maß der Kohärenz der nächsten Nachbarpositionen ist:

$$\Psi_l(j) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N(j)} e^{il\varphi_{jk}} . \quad (8.16)$$

Zur Berechnung der hexatischen Ordnungsparameter steht ein IDL-Programmcode von Alexander Reinmüller zur Verfügung.

In der vorliegenden Forschungsarbeit werden nur die hexatischen Ordnungsparameter Ψ_6 verwendet, die auf sechszählige Symmetrien sensitiv sind. Die Ordnungsparameter sind im Allgemeinen komplexe Zahlen und können in den Betrag $|\Psi_l(j)|$ und den Phasenwinkel β zerlegt werden. Der Betrag $|\Psi_l(j)|$ ist ein Maß für die Periodizität der Anordnung. Ein Wert nahe 1 bedeutet im Falle einer sechszähligen Symmetrie, dass die Winkel zwischen benachbarten Partikeln und dem Zentralpartikel ganzzahlige Vielfache von 60° sind. Ein niedriger Wert bedeutet, dass die Nachbarn nicht periodisch angeordnet sind. Der Phasenwinkel β lässt sich als Orientierungswinkel der Nachbarumgebung bezogen auf die Referenzachse interpretieren. Unter Voraussetzung einer sechszähligen Symmetrie kann der Orientierungswinkel auf den Winkelbereich $0-60^\circ$ abgebildet werden.

Durch Setzen eines Schwellenwerts für $|\Psi_6|$ können Partikel mit einer sechszählig geordneten Nachbarschaft von Partikeln mit einer ungeordneten Nachbarschaft unterschieden werden. Partikel mit sechs Nachbarpartikeln und für die $|\Psi_6| \geq 0,7$ gilt, werden als lokal kristallin bezeichnet. Der Grenzwert resultiert aus dem Lindemann-Kriterium, das berücksichtigt, dass Fluktuationen um $\approx 10\%$ der Gitterkonstante in einem Kristall zulässig sind [157, 158]. Zudem können die Partikelpositionen nur mit einer Genauigkeit von $0,05 d_{\text{HK}}$ bestimmt werden, wie in Abschnitt 8.2.3 gezeigt wurde. Daraus lässt sich die maximal zulässige Winkelabweichung im Kristall zu 6° abschätzen. Partikel, deren Nachbarpartikel jeweils weniger als 6° von der idealen Gitterposition abweichen, werden bei einem Schwellenwert von $0,7$ immernoch als kristallin erkannt.

8.5.2 Steinhardt-Ordnungsparameter

Die Steinhardt-Ordnungsparameter sind eine dreidimensionale Verallgemeinerung der hexatischen Ordnungsparameter und wurden zur Strukturuntersuchung in der kondensierten Materie eingeführt [122]. Zur Berechnung der Steinhardt-Ordnungsparameter wird zunächst jedem Partikel ein Satz nächster Nachbarn zugeordnet. Die Verbindungsvektoren \mathbf{r}_{jk} zwischen dem Zentralpartikel j und den Nachbarpartikeln werden nach Kugelflächenfunktionen Y_{lm} entwickelt:

$$q_{lm}(j) = \frac{1}{N_b(j)} \sum_{k=1}^{N_b(j)} Y_{lm}(\theta(\mathbf{r}_{jk}), \varphi(\mathbf{r}_{jk})) \quad . \quad (8.17)$$

Dabei bezeichnen die sphärischen Koordinaten $\theta(\mathbf{r}_{jk})$ den Azimuth- und $\varphi(\mathbf{r}_{jk})$ den Polwinkel zwischen den Vektoren \mathbf{r}_{jk} , bezogen auf ein Referenzkoordinatensystem. $N_b(j)$ gibt die Anzahl nächster Nachbarn vom Partikel j an. l ist eine frei wählbare, positive ganze Zahl. Die ganze Zahl m ist auf den Zahlenraum von $-l$ bis l beschränkt.

Die komplexen Größen q_{lm} sind abhängig vom Referenzkoordinatensystem. Deswegen werden vom Koordinatensystem unabhängige, rotationsinvariante Größen abgeleitet [122]:

$$q_l(j) = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(j)|^2 \right]^{1/2} \quad . \quad (8.18)$$

Ferner können rotationsinvariante Größen höherer Ordnung abgeleitet werden:

$$w_l(j) = \frac{\sum_{m_1+m_2+m_3=0} \binom{l}{m_1} \binom{l}{m_2} \binom{l}{m_3} q_{lm_1}(j) q_{lm_2}(j) q_{lm_3}(j)}{\left(\sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{3/2}} \quad . \quad (8.19)$$

Die ganzen Zahlen m_i sind auf den Zahlenraum von $-l$ bis l beschränkt, es sind aber nur Kombinationen zugelassen, die $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ erfüllen. Der Term in den Klammern stellt das Wigner 3-j Symbol dar, dessen expliziter Ausdruck der Fachliteratur entnommen werden kann [159]. Es wurde ein IDL-Code implementiert, mit dem die lokalen Orientierungsordnungsparameter nach Gleichung 8.17, Gleichung 8.18 und Gleichung 8.19 berechnet werden können. Dieser Code ist in Anhang B.1.3 zu finden. Die Rotationsinvarianz der q_l und der w_l ist nur für gerade l gegeben. Die q_l und w_l sind sensitiv auf verschiedene Kristallsymmetrien. Eine Methode zur Zuordnung kristall-artiger Strukturen wird in Abschnitt 8.7 eingeführt.

Die Werte der Steinhardt-Ordnungsparameter hängen von der Konfiguration des Systems und von der Anzahl der nächsten Nachbarn ab, die zur Berechnung des Ordnungsparameters berücksichtigt werden. Bei Vergleich zwischen den Ordnungsparametern verschiedener Experimente muss deshalb auch berücksichtigt werden, mit welcher Methode die nächsten Nachbarn zugeordnet werden. Verschiedene Methoden zur Zuordnung der nächsten Nachbarn wurden von Mickel et al. [124] zusammengefasst und verglichen.

Für eine vollständig zufällige Partikelkonfiguration skalieren die Ordnungsparameter mit $q_l \sim \frac{1}{\sqrt{N_b}} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{4l+2}}\right)$ [160]. Der hintere Term gibt die typische Schwankungsbreite des Ordnungsparameters bei einer vollständig zufälligen Konfiguration an. Je weniger Partikel zur Berechnung der Ordnungsparameter zur Verfügung stehen, desto größer sind die zufälligen Schwankungen und desto größer ist der Mittelwert der Ordnungsparameter.

8.6 Clusterzuordnung über die Skalarproduktmetrik

Anhand der LBOP können Partikel einer geordneten Phase auf Einzelpartikelebene zugeordnet werden. Benachbarte Partikel einer Phase können zu räumlich ausgedehnten Clustern zusammengefasst werden. Eine Methode zur Definition von lokal orientierten Clustern ist der Vergleich der Nachbarorientierungen benachbarter Partikel [99, 156]. Ausgehend von den Steinhardt-Ordnungsparametern zu $l = 6$ wird ein rotationsinvariantes Skalarprodukt eingeführt (zb. [36]):

$$S_{ij} = \frac{\sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) \cdot q_{6m}^*(j)}{\sqrt{\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2} \sqrt{\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2}} . \quad (8.20)$$

Das Skalarprodukt misst die Korrelation zwischen den Ausrichtungen der nächsten Nachbarn von Zentralpartikel i und von Zentralpartikel j . Das Skalarprodukt ist so normiert, dass bei vollständiger Korrelation $S_{ij} = 1$ und bei vollständiger Dekorrelation der Wert $S_{ij} = 0$ gilt. Ein großer Wert des Skalarprodukts zeigt an, dass die Nachbarumgebungen der verglichenen Partikel die gleiche räumliche Orientierung aufweisen. Das Skalarprodukt stellt also ein Maß für die räumliche Korrelation der lokalen Umgebung dar

Partikel mit korrelierter Orientierung können einander zugeordnet werden, wenn das Skalarprodukt einen Schwellenwert S_T überschreitet. Diese Partikel werden als verbunden bezeichnet. Ein Partikel wird einem Cluster zugeordnet, wenn eine Mindestanzahl N_T der Nachbarpartikel mit dem Partikel verbunden sind. Alle benachbarten Partikel, die dieses Clusterkriterium erfüllen, werden dem gleichen Cluster zugeordnet. Über diese Methode werden lokal geordnete Bereiche als Cluster definiert.

Da in der fluiden Phase keine Korrelation der Orientierung benachbarter Koordinationsschalen erwartet wird, kann über das Kriterium zwischen der fluiden und einer lokal geordneten „festen“ Phase unterschieden werden. Die genaue Struktur des jeweiligen Clusters wird

bei dieser Methode jedoch nicht berücksichtigt. In die Auswertung fließen Informationen der nächsten und der übernächsten Nachbarpartikel ein. Der IDL-Code zur Berechnung von Gleichung 8.20 ist in Anhang B.1.4 dargestellt. Der IDL-Code zur Zuordnung von Clustern ist in Anhang B.1.5 beschrieben.

8.7 Strukturanalyse nach Lechner-Dellago

Eine Methode zur Strukturanalyse auf Basis der LBOP ist die Berechnung der Ordnungsparameter q_4 und q_6 (Gleichung 8.18), w_4 und w_6 (Gleichung 8.19), die ein sensitives Maß für verschiedene Orientierungssymmetrien darstellen [122]. Für jede Struktur lässt sich so ein Satz charakteristischer Werte angeben, die die verschiedenen Ordnungsparameter annehmen. Anhand dieser Ordnungsparameter lassen sich die Partikel dann den jeweiligen Strukturen zuordnen. Die LBOP verschiedener Strukturen überlappen jedoch teilweise, wodurch die eindeutige Zuordnung erschwert wird.

Eine höhere Genauigkeit der Zuordnung wird über die Verwendung der gemittelten LBOP nach Lechner und Dellago erzielt [123, 161]. Zur Berechnung dieser werden die q_{lm} aus Gleichung 8.17 über den Satz nächster Nachbarn gemittelt:

$$\bar{q}_{lm}(j) = \frac{1}{N_b(j)} \sum_{k=0}^{N_b(j)} q_{lm}(k) . \quad (8.21)$$

Die gemittelten LBOP $\bar{q}_{lm}(j)$ werden anstelle der $q_{lm}(j)$ in Gleichung 8.18 eingesetzt, um die rotationsinvarianten gemittelten LBOP \bar{q}_l zu erhalten. Ebenso können die gemittelten Größen \bar{w}_l berechnet werden, indem die $\bar{q}_{lm}(j)$ in Gleichung 8.19 eingesetzt werden.

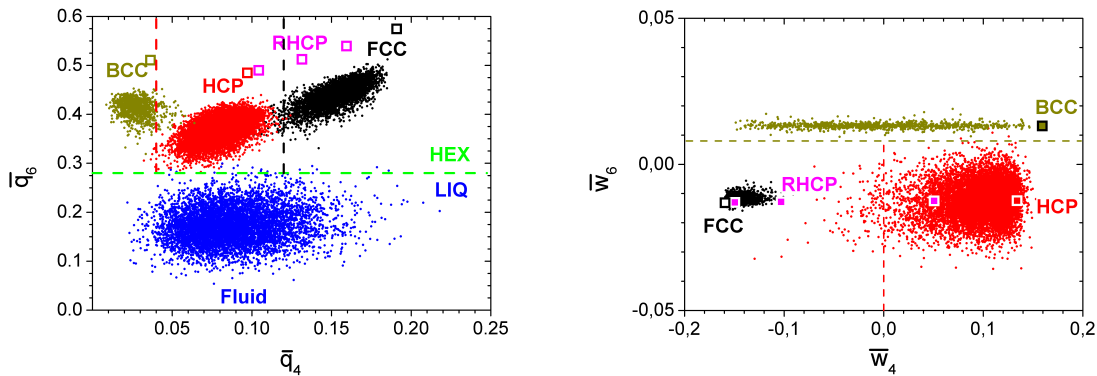


Abbildung 8.10: Links: Strukturzuordnung in der \bar{q}_4 - \bar{q}_6 -Karte. Eingezeichnet sind die anhand von Testdatensätzen ermittelten Positionen für perfekte Strukturen (große Quadrate) und für thermisch fluktuierende Strukturen (Punkte) der FCC- (schwarz), HCP- (rot) und BCC-Strukturen (gelb) und für drei RHCP-Stapelfolgen (magenta) sowie für ein HK-Fluid (blau). Zudem sind Trennlinien zwischen HEX- und LIQ-Bereichen (grün) sowie die Untergrenze der \bar{q}_4 -Parameter für die HCP- (rot) und FCC-Strukturen (schwarz) eingezeichnet. Rechts: Strukturzuordnung in der \bar{w}_4 - \bar{w}_6 -Karte. Aus Gründen der Übersicht sind die fluiden Partikel nicht eingezeichnet. In dieser Auftragung lassen sich HCP- und FCC-Strukturen durch die eingezeichnete vertikale Linie trennen (schwarz) und BCC-Strukturen über die horizontale Linie (gelb) separieren.

In Abbildung 8.10 sind links die gemittelten Ordnungsparameter \bar{q}_4 und \bar{q}_6 für verschiedene Strukturen dargestellt. Auf der rechten Seite sind die dazugehörigen gemittelten Ordnungsparameter \bar{w}_4 und \bar{w}_6 gezeigt. Um eine Zuordnung der lokalen Strukturtypen anhand der

gemittelten LBOP zu erzielen wurden Testdatensätze zu verschiedenen Kristallstrukturen generiert. Es wurden Testdatensätze für FCC-, BCC-, HCP- und für fluide Strukturen erzeugt. Dabei wurden für die kristall-artigen Strukturen ideale Gitter über die periodische Fortsetzung der Gittervektoren erstellt. Es wurden zudem kleine Fluktuationen um die idealen Gitterplätze zugelassen, um den Einfluss thermischer Fluktuationen und die Fehler in der Positionsbestimmung zu berücksichtigen. Die Erstellung der Testdatensätze wird in Abschnitt 8.8 beschrieben. Anhand der Ordnungsparameter kann zwischen verschiedenen Strukturen unterschieden werden.

Die gemittelten LBOP nach Lechner und Dellago beinhalten Informationen der nächsten und der übernächsten Nachbarn eines Partikels. Deswegen müssen bis zu fünf Lagen für die Erstellung einer lokalen kristall-artigen Struktur berücksichtigt werden. Die RHCP-Stapelfolgen haben andere LBOP als reine HCP- und FCC-Strukturen. Zum Vergleich sind deswegen in der \bar{q}_4 - \bar{q}_6 -Karte und in der \bar{w}_4 - \bar{w}_6 auch die Positionen von drei hexagonalen Stapelfolgen ($ABACB$, $ABACA$, $ABABC$) eingezeichnet, die weder HCP- noch FCC-geordnet sind. Die Ordnungsparameter dieser Stapelfolgen zeigen einen sehr großen Überlapp mit den Ordnungsparametern reiner FCC- und HCP-Strukturen und lassen sich nicht eindeutig unterscheiden. Deswegen wurde auf eine Trennung dieser Stapelfolgen verzichtet.

Struktur	Symbolfarbe	\bar{q}_4	\bar{q}_6	\bar{w}_4	\bar{w}_6
HCP	rot	0,04–0,12	$\geq 0,28$	≥ 0	-0,05–0,008
FCC	schwarz	0,12–0,25	$\geq 0,28$	< 0	-0,05–0,008
BCC	gelb	0,00–0,07	$\geq 0,30$	–	0,008 – 0,05
HEX ¹	grün	–	$\geq 0,28$	–	–
LIQ	blau	–	$< 0,28$	–	–

Tabelle 8.1: Die Grenzwerte zur Definition verschiedener Clustertypen. HEX bezeichnet hexagonal nicht registrierte Strukturen. LIQ bezeichnet die fluid-artigen Strukturen. ¹: Zusatzbedingung: kein HCP,FCC oder BCC.

Tabelle 8.1 fasst die Grenzwerte zur Diskriminierung zwischen verschiedenen Strukturen zusammen. Neben den kristall-artigen Strukturen HCP, FCC und BCC werden noch zwei weitere Strukturtypen definiert, HEX und LIQ. Die kristall-artige Struktur HEX bezeichnet hexagonal nicht registrierte Bereiche. Diese zeichnen sich über einen hohen \bar{q}_6 -Wert aus, eine Zuordnung in einer der kristall-artigen Strukturen anhand der anderen Ordnungsparameter schlägt jedoch fehl. Die Strukturen lassen sich auch nicht den RHCP-Stapelfolgen zuordnen. Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass es sich um hexagonale Strukturen handelt, die jedoch nicht in eingerasteten Lagen vorliegen.

Desweiteren werden fluid-artig geordnete Clusterpartikel definiert (LIQ). Diese zeichnen sich durch das Ausbleiben eines hohen \bar{q}_6 -Ordnungsparameters aus. Die über die nächste Nachbarumgebung gemittelte lokale Struktur dieser Partikel unterscheidet sich nicht signifikant von der Struktur im Fluid. Es wird darauf hingewiesen, dass die Definition von fluid-artig geordneten Clusterpartikeln keinen Widerspruch darstellt, da die Clusterdefinition über eine andere Methode, die Skalarproduktmetrik, erfolgt.

Analog zu der HEX-Phase werden in den Arbeiten von Tanaka und Kawasaki die nahgeordneten MRCO-Bereiche (engl.: medium-range crystalline order) von fluid-artigen Bereichen über $\bar{q}_6 > 0,28$ unterschieden [23, 162]. Die Diskriminierung zu der kristall-artigen Phase erfolgt über $\bar{q}_6 \geq 0,40$, anders als in der vorliegenden Forschungsarbeit.

Jungblut et al. verwendet eine ähnliche Zuordnung der lokalen Strukturtypen [163]: Die Bestimmung der Clusterpartikel erfolgt über die Skalarproduktmetrik ($S_{ij} > 0,5 N_T > 8$). Die

Einteilung der Strukturtypen erfolgt alleinig über die Ordnungsparameter \bar{w}_4 und \bar{w}_6 (FCC: $-0,05 < \bar{w}_6 < 0$, $\bar{w}_4 < 0$; HCP: $-0,05 < \bar{w}_6 < 0$, $\bar{w}_4 > 0$, BCC: $0 < \bar{w}_6 < 0,05$, $\bar{w}_4 > 0$). Die Schwellenwerte für die Clusterzuordnung und die Strukturanalyses stimmen gut mit den in dieser Forschungsarbeit verwendeten Schwellenwerte überein.

8.8 Test der Einstellungen

Zur Überprüfung der Kristallzuordnung mittels Ordnungsparametern wurden Testkoordinatensätze verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Die Koordinatensätze der Kristallstrukturen wurden aus periodischer Fortsetzung der Gittervektoren der jeweiligen Struktur aus Gleichung 4.17 generiert. Die thermischen Fluktuationen der Gitterpositionen werden über den Lindemann-Parameter abgeschätzt, der in der Literatur mit 5–20% angegeben wird [157, 158]. Desweiteren werden die Partikelpositionen in einem Experiment nur mit begrenzter Genauigkeit gemessen. Die Genauigkeit der Partikelpositionen lässt sich experimentell bestimmen, wie in Abschnitt 8.2.3 beschrieben.

Beide Effekte werden simuliert, indem zu den Koordinaten normalverteilte Zufallszahlen addiert werden. Die erste Zufallszahl hat eine Standardabweichung von $0,05 d_{\text{HK}}$ in jeder Raumrichtung, wodurch eine mittlere Verschiebung von $0,10 d_G$ erzeugt wird, im Einklang mit dem Lindemann-Parameter. Die zweite Zufallszahl hat in x-/y-Richtung jeweils eine Standardabweichung von $0,048 d_{\text{HK}}$ und in z-Richtung von $0,063 d_{\text{HK}}$ (vergleiche Abschnitt 8.2.3). Durch diese Methode werden Datensätze erzeugt, die die im Experiment beobachteten Ordnungsparameterverteilungen realistisch simuliert. Die erzeugten Datensätze werden zur Testung der Methoden verwendet.

8.8.1 Der Cutoff-Abstand

Für jedes Partikel im Beobachtungsvolumen wird ein Satz nächster Nachbarn über einen Cutoff-Abstand definiert. Der Abstand wird auf $r_c = 1,4 d_{\text{HK}}$ festgelegt, dies entspricht einer Länge von $r_c = 2,0 \mu\text{m}$.

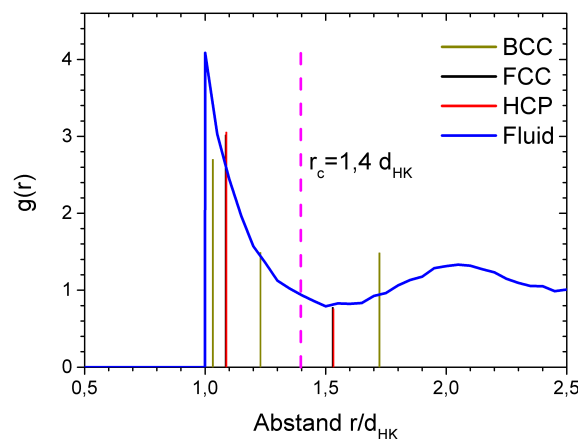


Abbildung 8.11: Positionen der ersten Koordinationsschalen für FCC, HCP und BCC geordnete Strukturen beim Schmelzvolumenbruch ($\Phi = 0,545$). Bei einem Cutoff-Wert von $1,4 d_{\text{HK}}$ können Partikel der ersten von der zweiten Koordinationsschale (FCC, HCP) bzw. Partikel der zweiten von der dritten Koordinationsschale (BCC) diskriminiert werden. Zum Vergleich ist die Paarverteilungsfunktion eines HK-Fluids ($\Phi = 0,415$) eingezeichnet.

In Abbildung 8.11 ist die Paarverteilungsfunktion eines Hartkugelsystems im Gleichgewicht ($\Phi = 0,415$), zusammen mit den ersten Hauptpeaks der FCC-, HCP- und BCC-Kristallstrukturen (alle bei $\Phi = 0,545$) dargestellt. Die ersten Hauptpeaks für FCC- und HCP-Strukturen fallen zusammen. Der Cutoff-Abstand ist so gewählt, dass er für alle Kristallstrukturen im Minimum zwischen zwei Koordinationsschalen liegt. Dadurch werden nur die erste Koordinationsschale bei FCC- und HCP-Strukturen und die ersten beiden Koordinationsschalen bei BCC-Strukturen als nächste Nachbarn berücksichtigt. Im idealen Kristall sind dem Zentralpartikel dann 12 nächste Nachbarn (FCC, HCP) bzw. 14 nächste Nachbarn (BCC) zugeordnet. Der Cutoff-Abstand liegt linksseitig vom Minimum der Paarverteilungsfunktion des Gleichgewichtsfluids.

8.8.2 Schwellenwerte

Über Gleichung 8.20 wird das normierte Skalarprodukt für benachbarte Partikel berechnet und über die Schwellenwerte S_T und N_T werden Partikelcluster definiert. Die Grenzwerte S_T und N_T werden so gewählt, dass möglichst wenig Partikel einer falschen Phase zugeordnet werden. Zur Bestimmung der Schwellenwerte wird eine Clusteridentifizierung an den Referenzdatensätzen durchgeführt.

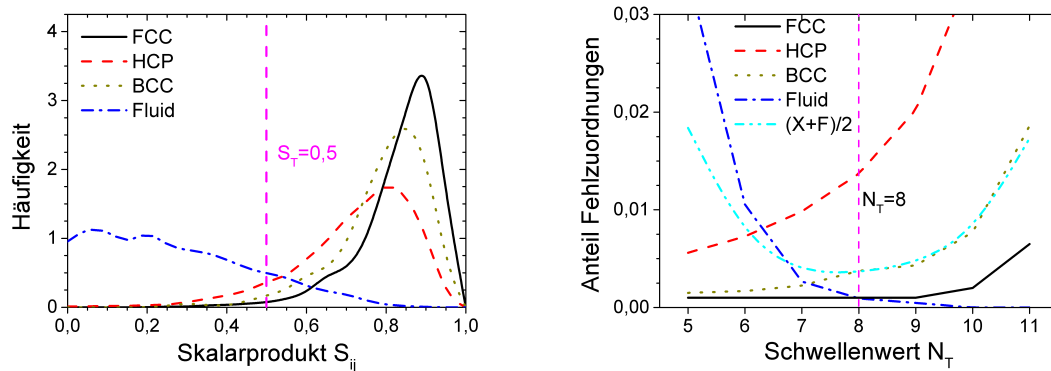


Abbildung 8.12: Links: Die Häufigkeiten der q_6q_6 -Skalarproduktwerte, nach Gleichung 8.20 berechnet. Für die Berechnung wurden die Koordinaten des perfekten Gitters auf Basis des Lindemann-Kriteriums verschmiert und zusätzlich Positionsfehler zugefügt, die aus dem Experiment abgeschätzt werden konnten. Fluide Partikel haben einen kleinen q_6q_6 -Wert, sind jedoch breit verteilt. Die q_6q_6 -Werte von FCC, HCP und BCC haben ihren Peak bei 0,8–0,9. Bei einem Grenzwert von $S_T = 0,5$ ist die Anzahl der kristallinen Bindungen, die unter dem Grenzwert bleiben, vernachlässigbar. Rechts: Anteil der Fehlzugeordnungen bei den verschiedenen Phasen: Neben dem q_6q_6 -Werten fließt die Mindestanzahl der benötigten verbundenen Nachbarn ein. $(X + F)/2$ bezeichnet den Mittelwert der Fehlzugeordnungen aus FCC- und fluider Phase. Bei $N_T = 8$ und $S_T = 0,5$ liegt der Mittelwert der Fehlzugeordnungen aus FCC- und fluider Phase unter 0,5%.

In Abbildung 8.12 links ist die Häufigkeitsverteilung der Skalarproduktswerte pro Partikel für die verschiedenen Phasen dargestellt. Dabei wurden jeweils die verschmierten Datensätze betrachtet. Der Wert des Skalarprodukts beim Fluid hat ihren Peak bei null, ist jedoch sehr breit verteilt. Für die kristallinen Strukturen liegen die Peakwerte im Bereich 0,7–1 und sind schmaler verteilt. In den kristallinen Phasen sind bei einem Schwellenwert von $S_{ij} \geq S_T = 0,5$ fast alle Nachbarn verbunden. Bei diesem Schwellenwert treten aber auch eine signifikante Anzahl von Verbindungen im Fluid auf.

Zur eindeutigen Unterscheidung zwischen der fluiden und der kristallinen Phase wird ein zweites Kriterium benötigt, die Mindestanzahl der verbundenen nächsten Nachbarn N_T . Dazu werden unter Variation der beiden Schwellenwerte S_T und N_T für die kristalline Phasen

der Anteil der fälschlicherweise als Fluid identifizierten Partikel und für die fluide Phase der Anteil der fälschlicherweise als kristallin identifizierten Partikel berechnet. Dies ist in Abbildung 8.12 rechts dargestellt. Für die Schwellenwerte $S_T = 0,5$ und $N_T = 8$ liegt der Anteil der Fehlzugeordnungen für die fluide Struktur und für die FCC-Phase unter 0,5%. Diese Schwellenwerte werden in den folgenden Analysen verwendet, sofern nicht anders notiert. Vergleichbare Ergebnisse werden mit den Einstellungen $S_T = 0,7$ und $N_T = 5$ erzielt. Bei diesen Schwellenwerten werden weniger verbundene Nachbarn benötigt. Dies führt zu einer verlässlicheren Analyse in der Nähe der Gefäßwand.

Die verwendeten Schwellenwerte stimmen mit den von Sandomirski et al. verwendeten Werten überein [164]. In den Arbeiten von Schilling et al. wird eine abweichende Clusterzugeordnung verwendet: Cluster werden als kristallin bezeichnet, wenn für die Partikel $S > 0,7$ und $N_T > 10$ gilt. Zudem werden nah-geordnete Cluster LSC (engl.: low symmetry cluster) über $S > 0,7$ und $N_T > 5$ definiert. Die Diskriminierung der kristallinen Cluster ist wesentlich strenger als die Clusterdefinition in der vorliegenden Forschungsarbeit. Die in dieser Forschungsarbeit verwendeten Schwellenwerte führen zu Clustern, die in ihrer Definition den LSC ähnlich sind. Die Zuordnung der kristallinen Bereiche erfolgt über eine andere Methode, die Strukturzugeordnung nach Lechner und Dellago.

9 Präparative Vorarbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit werden sterisch stabilisierte PMMA-PHSA-Partikel als Hartkugel-Modellsystem verwendet. Diese sind mit einem Fluoreszenzfarbstoff versehen. Die sterisch stabilisierten PMMA-Partikel wurden von Andrew Schofield (University of Edinburgh) synthetisiert [165]. Bei der Synthese wurden die Partikel über das gesamte Volumen mit dem Fluoreszenzfarbstoff DiIC₁₈ gefärbt. Die Partikel lagen bei Lieferung als Stammsuspension in Decalin (Isomergemisch) dispergiert vor. Vor der Verwendung als Modellkolloid wurden die Suspension aufbereitet und präparative Größen bestimmt.

9.1 Aufbereitung der Stammsuspension

Zur Aufbereitung werden die Partikel zuerst gewaschen und in 0,2 µm gefiltertes, sortenreines cis-Decalin überführt. Dazu wird die Suspension in einer Laborzentrifuge sanft geschleudert (Drehzahl 300 min⁻¹, 15 g), bis die Partikel sedimentieren. Der Überstand wird mit einer Pipette abgezogen und durch gefiltertes cis-Decalin (0,2 µm-Filter) mit hoher Reinheit ausgetauscht. Anschließend werden die Partikel redispersiert, indem das Probengefäß erst mit einem Rollmischer geschwenkt und anschließend für 10 Minuten Ultraschall ausgesetzt wird. Die Prozedur wird viermal wiederholt, bis das Dispersionsmedium vollständig ausgetauscht war. Bei jedem Schritt wird der Überstand abgezogen, solange er noch eine leichte Trübung aufweist. Dadurch konnten kleine, langsamer sedimentierende Partikel entfernt werden und die Partikelgrößenverteilung verjüngt werden. Die gewaschene und in cis-Decalin überführte Stammsuspension wird mit dem Laborcode ASM281B bezeichnet.

9.2 Bestimmung des Massenbruchs

Der Feststoffanteil w_{fest} der Stammsuspension ASM281B wurde mit hoher Genauigkeit bestimmt. Dazu werden drei Petrischalen gereinigt und leer gewogen¹. Zwei der drei Petrischalen werden mit einer Pipette mit jeweils 500 µl Stammsuspension gefüllt und erneut gewogen. Über den Gewichtsunterschied vor und nach der Befüllung wird die Suspensionsmenge bestimmt. Die dritte Petrischale dient als Referenzprobe, mit der Gewichtsveränderungen des Glases aufgrund von Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur abgeschätzt werden können.

Die Petrischalen werden mit Deckeln vor Staubeintrag geschützt und in einen Laborofen bei 130 °C getrocknet, bis die Dispersionsflüssigkeit vollständig verdunstet ist. Die Petrischalen kühlen anschließend in einem mit Kieselgel gefüllten Exsikkator ab und werden gewogen. Das Gewicht des Feststoffanteils wird aus der Differenz zwischen dem Gewicht nach dem Trocknungsprozess und dem Leergewicht der Petrischalen berechnet. Aus dem Verhältnis zwischen dem Gewicht des Feststoffanteils m_{fest} und dem Gewicht der zuvor eingewogenen Suspension m_{Susp} wird der Massenbruch der Stammsuspension mit hoher Genauigkeit zu

$$w_{\text{Fest}} = \frac{m_{\text{fest}}}{m_{\text{Susp}}} = 0,34155(7) \quad (9.1)$$

bestimmt.

¹Analysewaage AUW220D, Shimadzu Corporation

9.3 Bestimmung des Kernvolumenbruchs

Bei der Probenpräparation ist die genaue Kenntnis des Volumenbruchs notwendig. Dazu muss der Kernvolumenbruch der Stammsuspension genau bekannt sein. Der Kernvolumenbruch Φ_C gibt den Volumenanteil der in dem Dispersionsmedium dispergierten Partikel im ungequollenen Zustand an. Bei Quellungeffekten im Dispersionsmedium ist der Kernvolumenbruch mit dem physikalisch relevanten effektiven Volumenbruch Φ_{eff} über den experimentell bestimmbaren Quellungsfaktor Q verknüpft:

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi_C Q \quad . \quad (9.2)$$

Der Kernvolumenbruch der Stammsuspension kann aus dem Massenbruch und den Massendichten von Feststoff ρ_{Fest} und Dispersionsmedium ρ_{Disp} ermittelt werden:

$$\Phi_C = \frac{V_{\text{Fest}}}{V_{\text{Suspension}}} \approx \frac{(m_{\text{Fest}}/\rho_{\text{Fest}})}{(m_{\text{Fest}}/\rho_{\text{Fest}}) + (m_{\text{Disp}}/\rho_{\text{Disp}})} = \frac{w_{\text{Fest}}/\rho_{\text{Fest}}}{w_{\text{Fest}}/\rho_{\text{Fest}} + (1 - w_{\text{Fest}})/\rho_{\text{Disp}}} \quad . \quad (9.3)$$

Die korrekte Berechnung des Kernvolumenbruchs setzt eine genaue Kenntnis des Massenbruchs und der Massendichten von Feststoff und Dispersionsmittel voraus. Zudem wird zugrunde gelegt, dass sich die Volumina von Feststoff und Dispersionsmittel additiv verhalten. Wenn diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind, treten mitunter große systematische Abweichungen auf. Durch die Berechnung des effektiven Volumenbruchs fließen die systematischen Fehler jedoch in den Quellungsfaktor Q ein und sind für die Präparation bedeutungslos. Der Kernvolumenbruch als Präparationsgröße kann dennoch mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden. Unter Verwendung von $\rho_{\text{fest}} = 1,213 \text{ gcm}^{-3}$ ergibt sich für die Stammsuspension $\Phi_C = 0,2773(4)$. Eine Diskussion der systematischen Fehler bei der Bestimmung des Kernvolumenbruchs erfolgt in Abschnitt 10.8.3.

9.4 Herstellung hexagonal strukturierter Substrate

In dieser Forschungsarbeit wird unter anderem der Kristallisationsprozess in Anwesenheit verschiedener periodisch strukturierter, flacher Substrate mit konfokaler Mikroskopie untersucht. Als Substrate dienen Mikroskopiedeckgläser mit hoher optischer Qualität (Dicke 170(5) μm , Marienfeld). Für die Untersuchungen an strukturierten Substraten werden die Deckgläser mit hexagonal angeordneten Monolagen von PMMA-Partikeln beschichtet.

Zur Beschichtung wird der Mechanismus der konvektiven Selbstassemblierung [166–168] aus einer wässrigen Suspension ausgenutzt. Dazu wird die Suspension als dünner Film auf dem Substrat aufgetragen. Mit der Zeit verdunstet das Wasser und der Flüssigkeitsfilm dünnt aus, so dass sich ein Meniskus zwischen benachbarten Partikeln ausbildet. Die Kapillarkräfte führen zu einer Attraktion, wodurch sich dicht gepackte hexagonal geordnete Monolagen ausbilden. Die Gitterkonstante der hexagonalen Lage entspricht dem Partikeldurchmesser.

Für die Substrate werden mehrere eng verteilte ($\sigma \approx 3\%$) Partikelsorten verwendet. Die Partikel liegen jeweils als wässrige Suspension mit bekanntem Feststoffanteil vor. Es werden nur PMMA-Partikel des selben Herstellers (Microparticles GmbH) verwendet, die über das gleiche Syntheseverfahren hergestellt wurden und deren Oberflächeneigenschaften ähnlich sind. Die Tabelle 9.1 fasst die verwendeten Partikelsorten zusammen.

Das kontrollierte Aufwachsen hexagonal geordneter Monolagen hängt von vielen Parametern ab, die experimentell bestimmt werden müssen. In diversen Messreihen wurde das Tröpfchenvolumen, die vom Tröpfchen benetzte Fläche und die Partikelkonzentration der Suspension

Batchbezeichnung	Durchmesser d in μm	Polydispersität σ	Kohärenzfaktor m
PMMA-F-L1652-3	1,23(4)	0,033	0,78(3)
PMMA-F-KM185	1,39(3)	0,022	0,88(2)
PMMA-F-F-L2985	1,62(4)	0,025	1,03(3)
PMMA-F-L929	1,71(5)	0,029	1,08(3)
PMMA-F-L2833	2,33(6)	0,026	1,48(4)

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der verwendeten Partikelsorten zur Strukturierung der Wände. Der Durchmesser und die Polydispersität sind Angaben vom Hersteller Microparticles GmbH, Deutschland. Der Kohärenzparameter m ist über Gleichung 3.21 definiert.

variiert. Dazu wurde jeweils ein Suspensionströpfchen auf einem Deckglas aufgetragen und der Trocknungsprozess mittels Hellfeldmikroskopie untersucht. Bei einigen Partikelsorten wurde festgestellt, dass einige Partikel auf dem Glassubstrat adsorbierten und anschließend immobil waren. Durch die immobilen Bereiche verwirbelten strömende Partikel, was zu lokalen Defekten führte.

Um die immobilen Partikel herauszufiltern, wurde ein zusätzlicher Aufbereitungsschritt durchgeführt. Dabei wird der Suspension Mischbettionentauscherharz² beigemischt und die Probe wird für mehrere Tage durchmischt. Anschließend wird das Ionentauschermaterial, koagulierte Partikel, sowie andere Verunreinigungen durch ein Sieb mit 10 μm Maschenweite herausgefiltert. Ohne Ionentauscher versalzt die Suspension über den CO_2 -Eintrag aus der Luft innerhalb kurzer Zeit wieder. Unmittelbar vor der Anwendung wird die Suspension durchmischt und in einem Ultraschallbad behandelt, um lokale Partikelansammlungen zu lockern.

Durch diese Aufbereitung wurden der Anteil immobil Partikel reduziert, sie konnten jedoch nicht vollständig entfernt werden. Dennoch konnten nach der Aufbereitung kristalline Körner mit geeigneter Korngröße ($\sim 100 \mu\text{m}$) hergestellt werden.

Die Deckgläser werden vor der Bearbeitung für mehrere Stunden in Deconex (1%-ige Lösung mit Reinstwasser) eingelegt und anschließend mit gefiltertem Reinstwasser (0,02 μm Filter) abgespült. Durch die intensive Reinigung werden Adsorbate von dem Deckglas entfernt und die Oberfläche wird hydrophil, was zu flachen und reproduzierbaren Benetzungswinkeln führt. Auf das Deckglas wird 1 μl Reinstwasser getropft und dieser Tropfen über Verkippung des Deckglases auf seine maximale Fläche, etwa 50 mm^2 , ausgedehnt. Zu diesem benetzten Bereich wird 1 μl der Suspension gegeben und die Probe wird in einen Feuchtschrank bei konstanten 21 $^\circ\text{C}$ und konstant hoher relativer Luftfeuchtigkeit von 83% gelagert. Der langsame Trocknungsvorgang unter konstanten Bedingungen führt zu ausgedehnten defektarmen kristallinen Bereichen.

Abschließend werden die Substrate für 17 Stunden in einem Ofen gesintert. Die eingestellte Temperatur (120 $^\circ\text{C}$) ist etwas höher als die Glasübergangstemperatur von PMMA (105 $^\circ\text{C}$), so dass die Kontaktstellen zwischen den Partikeln verschmelzen und sich die Kontaktflächen mit dem Glassubstrat vergrößern. Dadurch wird die Beschichtung mit dem Substrat verbunden und erreicht eine höhere Haltbarkeit. Kürzere Sinterdauern und geringere Sintertemperaturen führten zu einer geringeren Festigkeit der Beschichtung. Bei längeren Behandlungszeiten im Ofen oder höheren Sintertemperaturen wurde eine Rückbildung der Strukturen festgestellt. Die Partikel können bei diesen Temperaturen zerfließen und verlieren ihre ursprüngliche Form.

²Amberlite K306, Roth GmbH, Deutschland

Die Beschichtungen haften in den verwendeten Dispersionsmitteln an dem Substrat, lassen sich jedoch leicht abkratzen. Durch die geringe Kratzstabilität der Beschichtung können keine Magnetrührer zur Homogenisierung der Proben verwendet werden. Stattdessen werden die Proben auf einem Taumel- oder Radmischer homogenisiert.

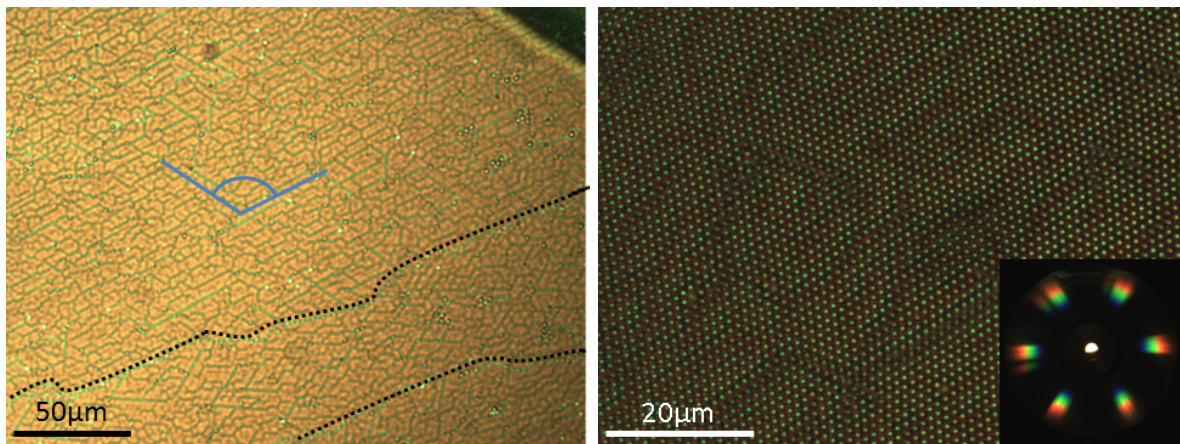


Abbildung 9.1: Hellfeldmikroskopische Aufnahmen der 1,23 µm Beschichtung. Links mit 20× Vergrößerung. Eingezeichnet sind Korngrößen (gestrichelte Linie) und die Ausrichtung eines Korns (blauer Winkel). Rechts mit 63× Vergrößerung. Im Einsatz rechts ist eine fouriermikroskopische Aufnahme dargestellt. Der Maßstab ist eingezeichnet.

In Abbildung 9.1 sind mikroskopische Aufnahmen für das 1,23 µm-Substrat zusammengefasst. Links ist ein Übersichtsbild (20× Vergrößerung, NA 0,3) zu sehen, der Ausschnitt ist etwa $250\ \mu\text{m} \times 175\ \mu\text{m}$ groß. Die Auflösung ist zu klein, um einzelne Partikel darzustellen, jedoch lassen sich in der Übersicht Korngrößen, Trocknungsrisse und Defekte über die Fast Method beobachten [64]. Für die 1,23 µm Beschichtung sind exemplarisch einige Merkmale eingezeichnet. Zwei Korngrößen sind leicht versetzt mit gepunkteten schwarzen Linien markiert. Im oberen Bereich liegt ein großes Korn vor, das sich über mehrere 100 µm erstreckt. Der Orientierungswinkel des Korns kann über die Versetzungslinien (blaue Linien im 60° Winkel) nachvollzogen werden.

Rechts ist ein detailreicher Ausschnitt (63× Vergrößerung, NA 0,7) dargestellt. Die Partikel werden einzeln aufgelöst. Die Versetzungslinien und Trocknungsrisse sind durch die Farbschattierung zu erkennen. Der Ausschnitt ist etwa $80 \times 60\ \mu\text{m}^2$ groß. In dem Einsatz rechts unten ist das mittels Fouriermikroskopie erzeugte Streumuster dargestellt (63× Vergrößerung, NA 0,7). Zu sehen ist eine klar ausgeprägte sechszählige Symmetrie, die dem Streumuster eines hexagonal geordneten zweidimensionalen Gitters im reziproken Raum entspricht.

9.5 Probenpräparation

In diesem Abschnitt werden die Arbeitsschritte zusammengefasst, die für die Probenpräparation notwendig sind.

9.5.1 Herstellung der Probenbehälter für die konfokale Mikroskopie

Während der konfokalmikroskopischen Untersuchungen werden Probenbehälter mit Schraubdeckel verwendet. Dies ermöglicht eine einfache Einstellung des Volumenbruchs. Der Boden der Probenbehälter wird präzise abgeschliffen und durch Mikroskopiedeckgläser ersetzt. Zur

Stabilisierung wird zunächst von außen ein Metallring an das abgeschliffene geklebt, so dass die Unterkante des Metallrings mit der abgeschliffenen Ebene abschließt. Anschließend wird das Probengefäß mit dem Deckglas über die vergrößerte Klebefläche verklebt. Als Kleber wird ein unter UV Licht aushärtender optischer Kleber³ verwendet. Vor der Befüllung mit der Suspension wird die Dichtheit des Behälters überprüft. Dazu wird die Gewichtsentwicklung einer genau eingewogenen Menge Reinstwasser über mehrere Tage beobachtet. Die Probenbehälter fassen typischerweise 1–2 ml. Bei Untersuchungen an strukturierten Substraten werden die Deckgläser vor dem Verkleben beschichtet, wie in Abschnitt 9.4 beschrieben.

9.5.2 Reinigungsprozedur

Vor der erstmaligen Befüllung werden die Probengefäße gereinigt. Zur Reinigung wird das Probengefäß in eine 1%-ige Lösung eines basischen Reinigungskonzentrat⁴ mit Reinstwasser gelegt und nach einigen Stunden mehrmals mit gefiltertem Reinstwasser (0,2 µm Filter) ausgespült. Das Gefäß wird bei 100 °C für einen Tag im Ofen getrocknet. Zum Abkühlen wird es in einen mit Kieselgel ausgelegten Exsikkator gelegt und anschließend im leeren Zustand gewogen. Durch die Aufbewahrung in trockener Umgebung soll die Adsorption von Wasserdampf auf den Glasflächen reduziert werden. Vor der Verwendung wird das Probengefäß mehrmals mit gefiltertem cis-Decalin (0,2 µm Filter) ausgespült, um in Decalin lösliche Adsorbate von den Glaswänden zu entfernen. Das Gefäß wird abschließend gewogen und steht für die weitere Präparation bereit.

9.5.3 Lösungsmittleigenschaften

Als Dispersionsmedium werden mehrere organische Lösungsmittel verwendet: cis-Decalin, Tetralin und Tetrachlorethen sowie Mischungen aus jeweils zwei der Lösungsmittel. Einige relevante Stoffeigenschaften sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Komposition	Abkürzung	Brechungsindex n_D^{20}	Massendichte (kg/cm ³)	Viskosität (mPa·s)
cis-Decalin	CDL	1,480	0,8965	3,355
Tetralin	TL	1,5413	0,966 ²	2,229
Tetrachlorethen	TCE	1,5053	1,6227	0,93(15)
Gemisch 50%-w TCE	CDL/TCE	1,493	1,213(13)	~ 2
reines PMMA	–	1,491	1,19	–
ASM281B	CDL/TCE	1,504	1,213(13) ²⁰	–

Tabelle 9.2: Stoffeigenschaften der verwendeten Lösungsmittel und der Partikel. Die Brechungsindizes beziehen sich auf $\lambda = 589$ nm. Die Brechungsindizes und die Massendichte der reinen Lösungsmittel sind Herstellerangaben (Sigma-Aldrich). Die Viskositäten sind aus: TCE [169], CDL [170], TL [171]. Die Bezugstemperatur ist jeweils 20 °C, außer bei ²: 25 °C. Für das Dispersionsmittelgemisch wurde die Massendichte über Einwiegen eines definierten Volumens und der Brechungsindex über Refraktometrie bestimmt. Die Viskosität im Dispersionsmittelgemisch wurde über Mittelwertbildung aus den Viskositäten von TCE und CDL abgeschätzt. Die Stoffeigenschaften von PMMA sind aus [172] übernommen. Die Bestimmung der Eigenschaften der Stammsuspension ASM281B wird in Kapitel 10.1 und in Kapitel 10.2 diskutiert.

Für die konfokalmikroskopischen Untersuchungen wird ein Lösungsmittelgemisch verwendet, das zu gleichen Teilen aus cis-Decalin und Tetrachlorethen besteht: Der Massenanteil von Tetrachlorethen ist $w_{TCE} = 0,500$. Bei diesem Gemisch ist die Massendichte des Dispersionsmediums an die der Partikel angepasst.

³Norland NAO 61, Edmund Optics

⁴Hellmanex, Sigma-Aldrich

9.5.4 Einstellung des Volumenbruchs

Die Probenbehälter werden vor der Befüllung leer gewogen und anschließend mit cis-Decalin ausgespült. Der Rückstand des cis-Decalin wird gewogen und eine definierte Menge der Stammsuspension ASM281B (ca. 0,5 ml) wird eingefüllt. Aus dem Gewicht des Lösungsmittelrückstands und der zugeführten Stammsuspension kann über den Massenbruch der Stammsuspension die Feststoffmenge und die cis-Decalin-Menge berechnet werden. Zu der Suspension wird eine genau berechnete Menge Tetrachlorethen hinzugegeben, um eine gute Dichteanpassung zu erreichen. Die Proben werden auf einem Radmischer homogenisiert und anschließend in einer Laborzentrifuge bei niedriger Drehzahl geschleudert (300U/min, 15 g). Innerhalb 1–2 Wochen sinken die Partikel zu Boden und der Volumenbruch kann eingestellt werden, indem der klare, partikelfreie Überstand abgezogen wird. Aus der Stammsuspension können Proben mit einer absoluten Genauigkeit von $\Delta\Phi_C \approx 0,003$ präpariert werden.

Teil III

Messergebnisse

10 Charakterisierung der PMMA-Partikel ASM281B

In diesem Kapitel werden die Charakterisierungsmessungen erklärt und diskutiert. Dabei wird vor allem auf die Bestimmung der Partikelgröße und die Wechselwirkungseigenschaften eingegangen. Abschließend erfolgt eine Beurteilung der Nutzbarkeit des kolloidalen Modellsystems als Modellsystem für harte Kugeln.

10.1 Die Massendichte der PMMA-Partikel

Zur Bestimmung der Massendichte der Partikel wird das Sedimentationsverhalten in Dispersionsmitteln mit unterschiedlicher Massendichte beobachtet. Dazu wird eine geringe Menge der Stammsuspension in mehrere Schraubgläser umgefüllt und mit cis-Decalin und Tetrachlorethen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Massendichten verdünnt. Bei Proben mit einem großen cis-Decalin Anteil sedimentieren die Partikel innerhalb kurzer Zeit ab, während die Partikel bei Proben mit einem großen TCE Anteil aufschwimmen. Proben, deren Massendichte fast angeglichen ist, werden in einer Laborzentrifuge geschleudert (Drehzahl 800 min^{-1} , 100 g). Dadurch wird der Sedimentationsprozess beschleunigt.

Bei einer Probe waren auch nach mehreren Tagen in der Laborzentrifuge keine Phasentrennung zwischen der festen Phase und dem Dispersionsmittel zu erkennen. Die vollständig angepassten Massendichten wurden bei einem TCE-Massenanteil von $w_{\text{TCE}} = 0,500$ beobachtet. Eine definierte Menge ($100\text{--}200 \mu\text{l}$) der Suspension aus dieser Probe wird mit einer geeichten Laborpipette in ein Gefäß umgefüllt und gewogen. Die Wiegung wird 20 mal wiederholt und die Massendichte bestimmt: $\rho_{\text{Partikel}} = 1,213(13) \text{ g/cm}^3$. Der Brechungsindex dieses Gemischs wird mit einem Refraktometer bestimmt: $n_{\text{D}}^{20} = 1,493(1)$. Dieses Dispersionsmittelgemisch wird auch für die konfokalmikroskopischen Untersuchungen verwendet.

Es wurde beobachtet, dass die Partikel in Proben, die knapp unterhalb der angepassten Massendichte präpariert wurden, zuerst aufschwimmen, später jedoch sedimentierten. Dies legt den Schluss nahe, dass das Dispersionsmittelgemisch langsam in die Partikel eindringen kann und die Dichte der Partikel demnach eine Funktion der Zeit und der Dispersionsmittelkomposition ist. Das Quellungsverhalten wird in Abschnitt 10.5.3 untersucht.

10.2 Der Brechungsindex der PMMA-Partikel

Der Brechungsindex der Partikel wird über Turbidimetrie an Suspensionen mit verschiedenen Dispersionsmittelgemischen bestimmt [173]. Zur Bestimmung des Brechungsindex der Partikel werden zwei verdünnte Suspensionen mit gleichem Volumenbruch angesetzt, eine in reinem cis-Decalin und eine in reinem Tetralin. Beide Suspensionen werden in einer rechteckigen Lichtstreuöküvette gemischt. Die Transmission durch die Suspension wird in einem einfachen Turbidimeter bestimmt: Ein Laser ($\lambda = 635 \text{ nm}$) ist auf ein Laserleistungsmessgerät ausgerichtet. Zwischen Lichtquelle und Detektor kann eine Küvette senkrecht zum einfallenden Strahl eingesetzt werden. Die Transmission wird aus dem Verhältnis der Intensität mit und ohne

Küvette bestimmt. Sukzessive wird die Lösungsmittelkomposition variiert und die Transmission maximiert. Bei maximaler Transmission ist der Brechungsindex des Dispersionsmittels mit dem der Partikel identisch. Der Brechungsindex der Suspension wird mit einem Refraktometer¹ bestimmt. Daraus ergibt sich der Brechungsindex der Partikel zu $n_D^{20} = 1,504$.

10.3 Das Absorptions- und Emissionsspektrum des Farbstoffs

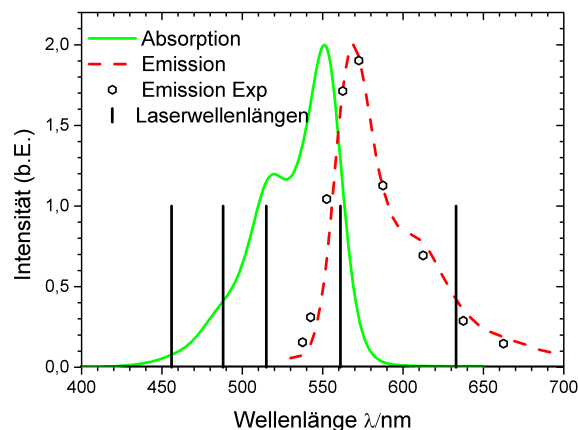


Abbildung 10.1: Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluoreszenzfarbstoffs DiIC₁₈. Die Linien sind Literaturwerte [174]. Die Datenpunkte zeigen das in CDL/TCE gemessene Emissionsspektrum bei Anregungswellenlänge 488 nm. Die im Experiment vorhandenen Laserwellenlängen sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Anregung des Fluorophors stehen die Wellenlängen 488 nm, 514 nm und 561 nm zur Verfügung. Für Reflexionsmikroskopie können die Wellenlängen 456 nm und 633 nm verwendet werden.

Die Partikel sind homogen mit dem Fluoreszenzfarbstoff DiIC₁₈ gefärbt. Die Spektren dieses Farbstoffs sind in Abbildung 10.1 dargestellt [174]. Das Emissionsspektrum der Partikel wird mit dem Konfokalmikroskop SP5 gemessen. Dazu wird bei der festen Anregungswellenlänge $\lambda = 488$ nm der detektierte Spektralbereich variiert. Die Breite des detektierten Spektralbereichs ist jeweils 10 nm. Die Messdaten stimmen gut mit den Literaturdaten überein. In der Literatur wird berichtet, dass der Farbstoff nur langsam ausbleicht und keine signifikanten Ladungsbeiträge erzeugt [82].

10.4 Die REM-Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung kann über Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt werden. Dazu wird aus einer verdünnten Suspension ($\Phi = 3,6 \cdot 10^{-3}$) eine Submonolage auf einem gesäuberten Siliziumwafer abgeschieden und anschließend getrocknet.

Das Rasterelektronenmikroskop (SU8000, Hitachi) wird bei niedriger Spannung 0,2 kV betrieben, um Aufladungseffekte bei den nicht leitenden Partikeln zu verringern. Es werden Aufnahmen an verschiedenen Probenpositionen gemacht, um eine repräsentative Stichprobe der Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Da die Partikel beim Eintrocknen am Rand fraktionieren, werden ausschließlich Messungen in der Mitte der Probe durchgeführt, weit von den Trocknungsrändern entfernt.

¹Abbe 60LR, Bellingham and Stanley

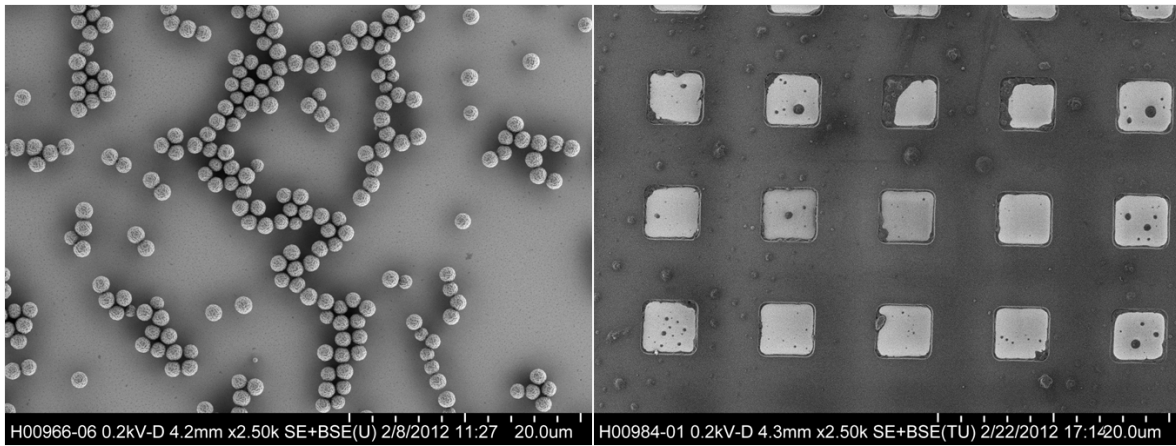


Abbildung 10.2: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Submonolage der eingetrockneten Suspension ASM281B. Die Partikel weisen sichtbare Größenunterschiede auf. Die auffällige Strukturierung der Oberfläche ist womöglich auf die beim Eintrocknen kollabierten PHSA-Beschichtung zurückzuführen. Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer sauber geätzten Eichprobe, die der Kalibrierung der Längenskala dient. Aus dem Abstand des quadratischen Gitters ($10,0 \mu\text{m}$) wird die Pixelgröße bestimmt.

Exemplarisch ist in Abbildung 10.2 links eine REM-Aufnahme zu sehen. Das Rasterelektronenmikroskop wird über eine sauber geätzte Eichprobe kalibriert, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wird. Die Eichprobe ist in Abbildung 10.2 rechts dargestellt. Sie weist ein quadratisches Gitter (Gitterabstand $10 \mu\text{m}$) auf, anhand dessen die Pixelgröße bestimmt wird. Es ergibt sich in x-Richtung eine Pixelgröße von $9,97(1) \text{ nm}$ und in y-Richtung eine Pixelgröße von $10,02(1) \text{ nm}$. Die kleine Verzerrung ist möglicherweise ein Artefakt des Abtastverfahrens. Der Mittelwert $10,00(1) \text{ nm}$ stimmt sehr gut mit der erwarteten Pixelauflösung (10 nm) überein.

Insgesamt werden etwa 1000 Partikel analysiert. Zur Bearbeitung wird das Bildverarbeitungsprogramm ImageJ verwendet². An die Kontur jedes Partikels wird eine Ellipse angepasst, die eine leichte Verzerrung der Pixelgrößen in x- und y-Richtung berücksichtigt. Das arithmetische Mittel der beiden Ellipsenachsen wird als Durchmesser eines Partikels verwendet.

Die bestimmten Partikeldurchmesser werden in einem Histogramm zusammengefasst. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 10.3 dargestellt. Die PSD ist linksschief. Aus der gemessenen PSD können die Partikelgrößen und die Polydispersität direkt bestimmt werden. Über die direkte Methode wird der REM-Durchmesser zu $d_{\text{REM}}=1,383(40) \mu\text{m}$ und die Polydispersität zu $\sigma = 0,059(4)$ bestimmt. Aus der Stichprobengröße resultiert ein relativer statistischer Fehler von 3% für die gemittelten Größen. In die PSD fließt zudem ein Ablesefehler ein, da die Abstände nur bis auf ein Pixel genau bestimmt werden können. Demnach wird erwartet, dass die tatsächliche Verteilung etwas schmaler verteilt ist als die gemessene. Der Ablesefehler kann mit der Pixelgröße zu 10 nm abgeschätzt werden. Berücksichtigt man diesen Fehler, erhält man als korrigierte Polydispersität $\sigma_{\text{direkt}} \approx 0,055$.

An die PSD werden eine symmetrische Gaußverteilung und eine linksschiefe Weibullverteilung angepasst. Beide Verteilungsfunktionen benötigen nur zwei freie Parameter. Für die Gaußverteilung wird die Formel

$$W_G = A \exp \left[-0,5 \left(\frac{x - xc}{w} \right)^2 \right] \quad (10.1)$$

²Frei erhältlich unter: <http://rsb.info.nih.gov/ij>. Abgerufen am 29.11.2013

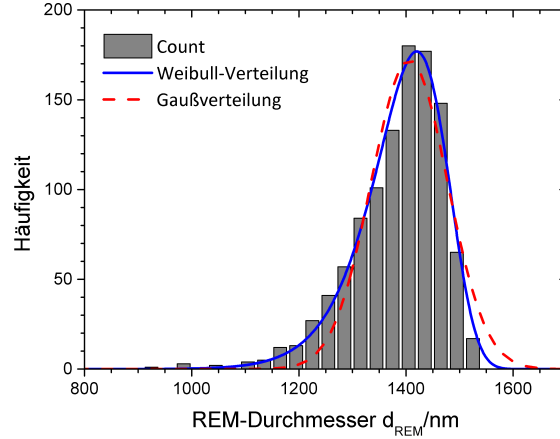


Abbildung 10.3: Die REM-Partikelgrößenverteilung für eine Stichprobe von 1000 Partikeln. An die Partikelgrößenverteilung ist eine Weibullverteilung und eine Gaußverteilung angepasst. Die Weibullverteilung beschreibt den Verlauf sehr gut.

verwendet. Der Mittelwert der Verteilung ist xc , die Polydispersität ist $\sigma = w/xc$. Als Weibullverteilung wird die Form

$$W_{\text{WB}} = A\alpha\beta^{-\alpha}x^{(\alpha-1)}\exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha}\right] \quad (10.2)$$

verwendet. Der arithmetische Mittelwert der Weibullverteilung ist

$$xc = \beta\Gamma[1 + 1/\alpha] \quad (10.3)$$

und die Polydispersität ist

$$\sigma = \frac{\left[\Gamma(1 + 2/\alpha) - (\Gamma(1 + 1/\alpha))^2\right]^{1/2}}{\Gamma(1 + 1/\alpha)} \quad (10.4)$$

Dabei wird die Gamma-Funktion $\Gamma(x)$ verwendet.

Die Parameter der Anpassungen sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Die Normierungsparameter A hängen allein von der Stichprobengröße ab und sind in der Tabelle nicht aufgeführt. Während die Gaußverteilung die Polydispersität unterschätzt und den mittleren Durchmesser zu größeren Werten verschiebt, beschreibt die Weibullverteilung den Verlauf der gemessenen Partikelgrößenverteilung gut.

Die Weibullverteilung beschreibt die Partikelgrößenverteilung sehr gut. Die Polydispersität der Weibullverteilung ist $\sigma = 0,056(4)$, im Einklang mit der Polydispersität aus der direkten Berechnung.

Unter Berücksichtigung der REM-Partikelgrößenverteilung kann das durchschnittliche Volumen eines Partikels im ungequollenen Zustand berechnet werden. Es gilt

$$V_{\text{P}} = \frac{\pi}{6} \left\langle (d_{\text{REM}})^3 \right\rangle_{\text{PSD}} = \frac{\pi}{6} \alpha_{\text{P}} \langle (d_{\text{REM}}) \rangle^3 = 1,399 \quad (10.5)$$

wobei die Mittelwertbildung über die Partikelgrößenverteilung erfolgt. Der Umrechnungsfaktor $\alpha_{\text{P}} = 1,0107$ wurde über die direkte Methode berechnet.

Methode	$d_{\text{REM}}/\mu\text{m}$	σ	Parameter
direkt	1,383(40)	0,059(4)	
Weibull	1,390(40)	0,056(4)	$\alpha=22,0; \beta=1,424$
Gauß	1,407(40)	0,050(4)	

Tabelle 10.1: Der mittlere Partikeldurchmesser und die Polydispersität der PSD. Die direkte Berechnung und die Berechnung über die Weibullverteilung führen zu ähnlichen Partikeldurchmessern und Polydispersitäten. Die Annahme einer Gaußverteilung führt hingegen zu größeren Partikeldurchmessern und einer engeren Partikelgrößenverteilung.

10.5 Größenbestimmung mit Lichtstremethoden

Mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung werden der Partikelformfaktor und die Diffusionskonstante bestimmt. Die Lichtstremethoden wurden bereits in Kapitel 7 vorgestellt. Aus den Messdaten können der statische Lichtstreuerradius a_{SLS} und der hydrodynamische Radius a_{DLS} bestimmt werden. Beide Lichtstremethoden werden an einer verdünnten, strukturlosen Suspension ($S(q) = 1$ im gesamten q -Bereich) in reinem cis-Decalin durchgeführt. Dazu wird ein Tropfen der Stammsuspension in eine zylinderförmige Lichtstreuöküvette (Hellma, Innendurchmesser 8 mm) umgefüllt und mit dem Dispersionsmittel verdünnt ($\Phi = 5 \cdot 10^{-4}$). Bei der verwendeten Verdünnung kann eine hohe statistische Genauigkeit erreicht werden. Dennoch sind Mehrfachstreuereffekte aber noch nicht dominant.

10.5.1 SLS

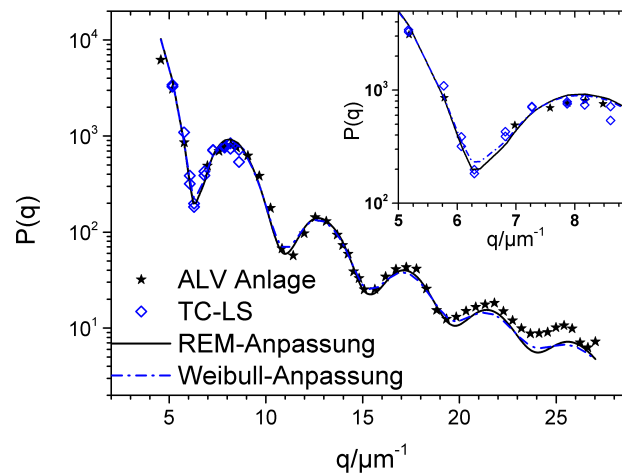


Abbildung 10.4: Der nicht normierte Partikelformfaktor ist als Funktion des Streuvektors q aufgetragen. Es werden Messdaten einer konventionellen SLS-Anlage (ALV) dargestellt. Zudem werden entlang des ersten Minimums die Datenpunkte einer Zweifarbenanlage (TC-LS) gezeigt. An die Datensätze sind polydisperse Mieformfaktoren mit zugrunde gelegter Weibullverteilung und mit der diskreten REM-Verteilung angepasst. Der Bildeinsatz zeigt eine vergrößerte Darstellung des ersten Formfaktorminimums.

Die Probe wird in einer konventionellen SLS/DLS-Kombinationslichtstreuanlage³ vermessen. In dem zugänglichen Winkelbereich fällt der Formfaktor um 3 Dekaden. Um über den gesamten Messbereich eine hohe statistische Genauigkeit zu erlangen, wird nach dem zweiten und

³(ALV GmbH, Langen)

Medium	Methode	$d_{SLS} / \mu\text{m}$	σ	Parameter
CDL	Weibull	1,391(2)	0,066(5)	$\alpha=18,65; \beta=1,431$
CDL	direkt	1,393(2)	0,059(4)	$S_{\text{REM}} = 1,0069$
CDL/TCE	Weibull	1,404(2)	0,068(5)	$\alpha=18,1; \beta=1,446$
CDL/TCE	direkt	1,404(2)	0,059(4)	$S_{\text{REM}} = 1,0170$

Tabelle 10.2: Der Partikeldurchmesser und die Größenpolydispersität aus der statischen Lichtstreuung unter Verwendung einer Weibullverteilung und unter Verwendung der direkten REM-PSD. In der letzten Spalte sind die Parameter der Anpassung aufgelistet. Die Partikelformfaktoren wurden in cis-Decalin (oben) und in einem Lösungsmittelgemisch aus cis-Decalin und Tetrachlorethen (unten) gemessen.

nach dem dritten Formfaktormaximum die Laserleistung erhöht. Dadurch bleibt der Detektor im linearen Zählratenbereich (10 kHz–1 MHz). Über das erste Minimum werden zusätzlich mehrfachstreuungsfreie Messungen an einer Zweifarbenanlage [143] durchgeführt, da die Tiefe des ersten Minimums am stärksten durch Mehrfachstreuung beeinflusst ist.

In Abbildung 10.4 sind die gemessenen Partikelformfaktoren gegen den Streuvektor q aufgetragen. An die Daten werden polydisperse Mie-Formfaktoren angepasst, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben. Für die Anpassung werden zwei verschiedene Partikelgrößenverteilungen verwendet. Zum Einen wird die mit REM bestimmte diskrete Partikelgrößenverteilung zu Grunde gelegt und die Radien mit einem variablen Faktor skaliert. Zum Anderen wird eine Weibullverteilung an die Daten angepasst, bei der beide Parameter α und β als freie Parameter variiert werden. Die Parameter der Anpassung und die resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind in Tabelle 10.3 zusammengefasst. Durch die Mie-Formfaktoren wird die Messung im Bereich bis $q=5\text{--}20 \mu\text{m}^{-1}$ gut beschrieben. Die hohe Übereinstimmung des Verlaufs bis zum vierten Minimum zeugt von einer geringen optischen Anisotropie der Partikel. Bei größeren q zeigt die Streuintensität einen Anstieg gegenüber der Erwartung, die Positionen der folgenden Minima stimmen dennoch sehr gut überein. Eine Erhöhung des Streusignals bei großen Streuvektoren kann auf Mehrfachstreuung zurückgeführt werden [143].

10.5.2 DLS

Der hydrodynamische Radius wird mit dem mehrfachstreuungsfreien Zweifarbenexperiment über den Streuvektorbereich $q = 5,6\text{--}8,2 \mu\text{m}^{-1}$ bestimmt. Dafür wurde eine Probe in reinem cis-Decalin untersucht. Eine DLS-Messung in dem CDL/TCE-Gemisch erfolgte nicht, da die Viskosität dieses Gemischs nur mit unzureichender Genauigkeit bekannt war.

Der gemessene Streuvektorbereich erstreckt sich über das erste Formfaktorminimum. In diesem Bereich wird ein oszillierender hydrodynamischer Radius als Funktion des Streuvektors erwartet, aus dem die Polydispersität der Suspension ermittelt werden kann [175]. Die Datenlage ist jedoch nicht ausreichend, um Rückschlüsse auf die Polydispersität zu ziehen. Deshalb wird an dieser Stelle nur der hydrodynamische Radius gemittelt über alle Streuvektoren angegeben: $a_{\text{DLS}} = 710(9)$ nm. Der hydrodynamische Radius ist etwas größer als der statische Lichtstreuradius.

10.5.3 Quellungsverhalten

In einer Zeitserie wird das Quellungsverhalten der Partikel in dem Gemisch aus cis-Decalin und Tetrachlorethen untersucht. Dazu wird ein Lösungsmittelgemisch aus Tetrachlorethen und cis-Decalin, wie es für die nachfolgenden Experimente verwendet wird, angesetzt und eine kleine Menge der Stammsuspension hinzugefügt. Die Probe wird durchmischt und an-

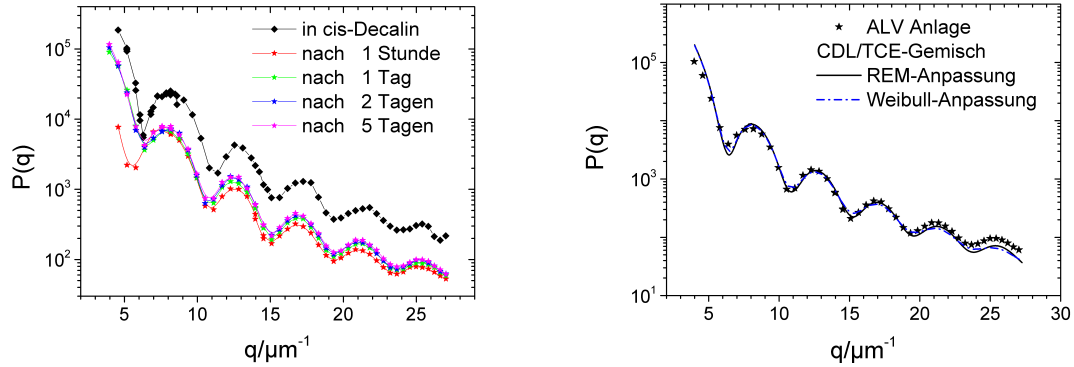


Abbildung 10.5: Links: Aufgetragen ist der unnormierte Partikelformfaktor in dem CDL/TCE-Gemisch zu verschiedenen Quellzeiten. Zum Vergleich ist der Partikelformfaktor in cis-Decalin dargestellt. Zudem sind optische Führungslinien in den jeweiligen Farben eingezeichnet. Die Messung in CDL und die Messung in CDL/TCE wurden bei unterschiedlichen Partikelkonzentrationen durchgeführt. Rechts: Die Partikelformfaktoren in CDL/TCE nach 1–5 Tagen wurden gemittelt und es wurden Mie-Formfaktoren mit der REM-PSD und mit einer Weibullgrößenverteilung angepasst. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

schließlich mit einer konventionellen Lichtstreuungsanlage in einer Zeitserie vermessen. Die erste Messung entstand eine Stunde nach Ansetzen der Probe, die letzte nach fünf Tagen.

In Abbildung 10.5 links ist der Partikelformfaktor für mehrere Messzeiten zusammen mit dem Partikelformfaktor in reinem cis-Decalin aufgetragen. Nach einer Stunde sind klare Abweichungen von dem Formfaktor in reinem cis-Decalin zu erkennen: Die Position des ersten Minimums ist zu kleineren Streuvektoren hin verschoben, während sich die Position des zweiten Minimums nicht stark verändert. Dieser Verlauf weicht von dem Streuverhalten optisch homogener Kugeln ab und ist auf optische Inhomogenitäten durch Eindringen des Dispersionsmittels in die Partikel zurückzuführen. Der Verlauf des Formfaktors gemessen nach ein, zwei und fünf Tagen lässt sich hingegen sehr gut mit einem Mie-Formfaktor optisch homogener Kugeln beschreiben. Die Partikel sind homogen von der Dispersionsmittelkomposition durchdrungen. Die Abweichungen zwischen den Formfaktoren nach 1, 2 und 5 Tagen sind nicht signifikant⁴. Der Quellvorgang ist demnach nach einem Tag abgeschlossen. Die Formfaktoren im gequollenen Zustand werden gemittelt und wie zuvor werden Mie-Formfaktoren mit zugrunde gelegter Weibullverteilung und REM-Verteilung angepasst. Dies ist in Abbildung 10.5 rechts dargestellt. Aus dem Vergleich der Formfaktoren in reinem cis-Decalin und in dem CDL/TCE-Gemisch resultiert eine relative Zunahme des Partikelradius von $S_{\text{REM}} = \frac{a_{\text{SLS,CDL/TCE}}}{a_{\text{SLS,CDL}}} = 1,0086$ im gequollenen Zustand. Bezogen auf das Partikelvolumen ist der Quellungsfaktor $Q = S^3 = 1,026$. Das Volumen der Partikel nimmt demnach um $\Delta V \approx 3\%$ zu.

10.6 Das Gleichgewichtsphasendiagramm

Der effektive Volumenbruch ist der wichtigste Parameter zur Beschreibung eines hartkugelförmigen Systems. Die physikalische Definition des effektiven Volumenbruchs ist:

$$\Phi_{\text{eff}} = \rho_N V_{\text{HK}} = \rho_N \frac{\pi}{6} \left\langle d_{\text{HK}}^3 \right\rangle_{\text{PSD}} \quad (10.6)$$

⁴Die Messung wurde ein Jahr nach Ansetzen einer Probe wiederholt. Die Messergebnisse waren in gutem Einklang miteinander.

Der Hartkugeldurchmesser d_{HK} beschreibt dabei den effektiven Wechselwirkungsabstand. Durch die endliche Dicke der PHSA-Beschichtung und durch Quellung der Partikel im Dispersionsmittel ist der Hartkugeldurchmesser in der Regel größer als der Partikeldurchmesser im trockenen Zustand.

Der effektive Volumenbruch kann aus der Messung des Gleichgewichtsphasendiagramms bestimmt werden. Der Vergleich des Gleichgewichtsphasendiagramms eines kolloidalen System mit dem theoretisch erwarteten Phasendiagramm ist eine wichtige Überprüfung der Wechselwirkungseigenschaften. Im vorliegenden Fall ist der Vergleich mit dem Phasendiagramm polydisperser harter Kugeln wichtig, um die Gültigkeit als Modellsystem für das HK-System zu testen. Aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm lässt sich der Schmelzvolumenbruch Φ_{M} extrahieren und mit der theoretischen Phasengrenze vergleichen.

Für ein kolloidales Modellsystem muss der vom Volumenbruch abhängige Anteil der kristallinen Phase über den gesamten Koexistenzbereich bestimmt werden. Die Phasengrenzen können aus der Abhängigkeit des kristallinen Anteils vom Volumenbruch über Extrapolation einer an den kristallinen Anteil angepassten Geraden zu 0% kristallin (Gefriervolumenbruch) und zu 100% kristallin (Schmelzvolumenbruch) extrahiert werden.

Eine gängige Methode zur Bestimmung des kristallinen Anteils ist die von Paulin und Ackerson [176]. Bei der Methode werden mehrere Proben mit verschiedenen Kernvolumenbrüchen angesetzt. Die Proben werden equilibriert und anschließend aufgestellt. In der Probe entstehen Kristallite, die mit der Zeit zu großen Objekten anwachsen. Die makroskopischen Kristallite sind stärker der Gravitation unterworfen und sedimentieren deswegen. Bei diesem Vorgang nimmt der Volumenbruch der zurückbleibenden Schmelze ab, bis der Gefriervolumenbruch erreicht ist und die Kristallisation stoppt.

Mit zunehmender Standzeit sedimentieren auch die Partikel aus dem Fluid. Es bildet sich ein klarer, partikelfreier Überstand. Das Volumen des kristallinen Sediments und das Volumen des Fluids werden als Zeitreihe gemessen und linear auf den Anfangszeitpunkt extrapoliert, um den Einfluss der Sedimentation herauszurechnen. Das extrapolierte kristalline Volumen, geteilt durch das Gesamtvolumen der Probe, entspricht dem kristallinen Anteil. Die Aufnahme eines vollständigen Phasendiagramms dauert etwa 2 Monate.

Die Proben wurden in dichten quaderförmigen Küvetten präpariert. Somit konnten die Volumina direkt aus der Füllhöhe abgelesen werden. Vor und nach Aufnahme des Phasendiagramms wurden die Proben gewogen, um die Gewichtsabnahme durch Abdampfen des Dispersionsmittels zu erfassen.

Die Suspensionen sind bei Raumtemperatur zu turbide, um das kristalline Sediment klar vom fluiden Überstand unterscheiden zu können. Deshalb wurde die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften des Dispersionsmittels genutzt: Die Proben wurden durchsichtig, wenn sie in einem Laborkühlschrank auf 8°C heruntergekühlt wurden. Die Höhe des Sediments und des Fluids wurde mit einer Schieblehre ausgemessen.

In Abbildung 10.6 ist der kristalline Anteil gegen den Kernvolumenbruch aufgetragen. Es bilden sich 4 Bereiche aus:

1. Fluid: Im Bereich $\Phi_{\text{C}} \leq 0,415$ ist das Fluid die Gleichgewichtsphase.
2. Koexistenz: Über den Bereich $\Phi_{\text{C}}=0,415-0,449$ erstreckt sich der Koexistenzbereich, in dem sowohl die kristalline als auch die fluide Phase vorliegen kann. In diesem Bereich

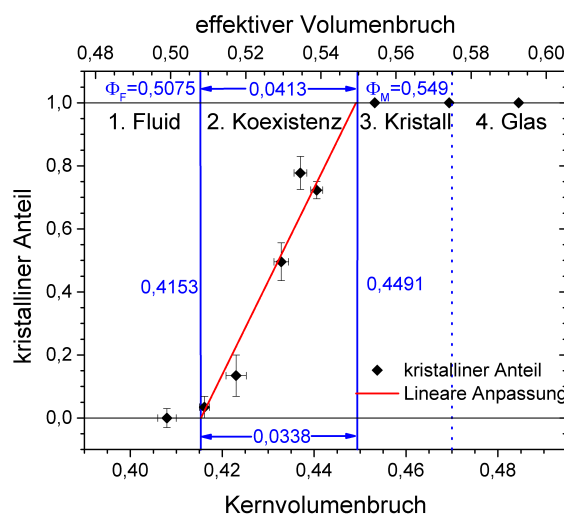


Abbildung 10.6: Das Phasendiagramm der Partikelsorte ASM281B. Der kristalline Anteil (linke Achse) ist als Funktion des Kernvolumenbruchs (untere Achse) aufgetragen. Es bilden sich vier Bereiche aus. Durch lineare Extrapolation des kristallinen Anteils werden die Phasengrenzen des Koexistenzbereichs bestimmt: $\Phi_{C,F} = 0,4153(11)$ und $\Phi_{C,M} = 0,4491(10)$. Durch Skalierung des Kernvolumenbruchs am Gefrierpunkt auf den Gefriervolumenbruch $\Phi_F = 0,5075$ des theoretischen Phasendiagramms kann der effektive Volumenbruch berechnet werden (obere Achse).

steigt der kristalline Anteil linear mit dem Volumenbruch an. Dies zeigt die Gültigkeit der Hebelregel, im Einklang mit der Vorhersage für harte Kugeln.

3. Kristall: Im Bereich $\Phi_C = 0,449 - 0,47$ ist das System vollständig auskristallisiert.
4. Glas: Für $\Phi_C > 0,47$ wird eine glasartige Phase beobachtet. Bei der Probe mit $\Phi_C = 0,469$ werden erst nach langen Standzeiten Kristalle im oberen Bereich beobachtet. Das sehr langsame Einsetzen der Kristallisation ist ein deutliches Zeichen dafür, dass die Probe in der Nähe des Glaspunkts präpariert ist. Die Probe $\Phi_C = 0,485$ ist vollständig verglast. Der Glaspunkt liegt im Bereich $\Phi_C = 0,469 - 0,485$.

Der experimentell bestimmte Gefriervolumenbruch $\Phi_{C,F} = 0,4153(11)$ wird mit dem aus dem Phasendiagramm polydisperser harter Kugeln vorhergesagten Gefriervolumenbruch $\Phi_F = 0,5075(5)$ identifiziert. Der Quellungsfaktor Q_{PD} wird dann über

$$Q_{PD} = \frac{\Phi_{\text{eff},F}}{\Phi_{C,F}} = \frac{0,5075(5)}{0,4153(11)} = 1,222(4) \quad (10.7)$$

berechnet. Als Quellfaktor resultiert $Q_{PD} = 1,222(4)$. Der Kernvolumenbruch muss über den Quellungsfaktor auf den effektiven Volumenbruch reskaliert werden:

$$\Phi_{\text{eff}} = Q_{PD} \Phi_C = 1,222(4) \Phi_C \quad (10.8)$$

Die reskalierten effektiven Volumenbrüche sind in Abbildung 10.6 auf der oberen Skala aufgetragen. Der Kernvolumenbruch am Schmelzpunkt ist $\Phi_{C,M} = 0,4491(10)$. Der dazu korrespondierende effektive Schmelzvolumenbruch ist $\Phi_{\text{eff},M} = 0,549(4)$. Dieser ist gut vereinbar mit dem vorhergesagten Schmelzvolumenbruch nach Sollich ($\Phi_M = 0,551$, vergleiche Abbildung 2.3 rechts), jedoch etwas kleiner als der Schmelzvolumenbruch nach Bolhuis und Kofke ($\Phi_M = 0,561$, Abbildung 2.3 links). Der aus dem Phasendiagramm extrahierte Glaspunkt $\Phi_{\text{eff},G} = 0,574 - 0,593$ ist in gutem Einklang mit Beobachtungen in anderen experimentellen

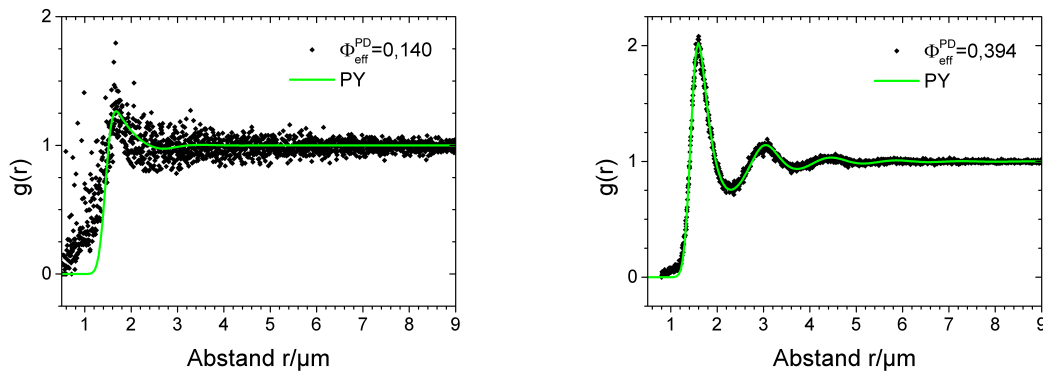


Abbildung 10.7: Paarverteilungsfunktion bei zwei verschiedenen Volumenbrüchen. Aufgetragen sind die gemessenen $g(r)$ und die zugehörigen PY-Paarverteilungsfunktionen. Links: $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,140$. Rechts: $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,394$.

HK-Modellsystemen [50].

In den Quellungsfaktor Q fließen systematische Abweichungen durch fehlerhafte Annahmen ein, die bei der Bestimmung des Kernvolumenbruchs nach Gleichung 9.3 verwendet wurden. Aufgrund von Partikelquellung konnte die Massendichte nur im gequollenen Zustand bestimmt werden. Durch die Lagerung der Partikel bei Temperaturen um $8\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Dispersionsmedium dichter als bei Raumtemperatur, der Volumenbruch nimmt also zu. Die Auswirkungen können anhand der Temperaturabhängigkeit der Dispersionsmedium zu $\sim 1\%$ abgeschätzt werden. Der Quellungsfaktor wird in Abschnitt 10.8.3 eingehend diskutiert.

10.7 Die Strukturen im Ortsraum

Über konfokale Mikroskopie können die Partikelpositionen in einer kolloidalen Suspensionen ermittelt werden. Aus den Partikelpositionen werden radiale Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ berechnet und mit theoretischen Vorhersagen des HK-Systems verglichen werden. Ebenso kann $S(q)$ über eine Fouriertransformation ermittelt werden.

10.7.1 Die fluide Struktur

Es werden Proben mit verschiedenen Volumenbrüchen im fluiden Regime untersucht. Mit dem konfokalen Mikroskop werden Volumina an verschiedenen Probenpositionen aufgenommen, die circa 40000 Partikel enthalten. Typischerweise wird der Bereich $10\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ oberhalb des Substratbodens beobachtet. In dieser Entfernung treten keine Effekte durch Lagenbildung an der flachen Deckglaswand mehr auf. Die experimentellen Größen $g(r)$ und $S(q)$ werden mit der PY-Theorie verglichen, die die Struktur von Hartkugelfluiden annähernd beschreibt. Das experimentelle Vorgehen und die Ergebnisse werden ausführlich in Abschnitt 11.4 beschrieben.

Die Beobachtungen werden hier kurz zusammengefasst: In Abbildung 10.7 sind die gemessenen Paarverteilungsfunktionen für einen hohen und einen niedrigen Volumenbruch gemeinsam mit PY-Paarverteilungsfunktionen gezeigt. Die PY- $g(r)$ sind polydispers und mit Fehlerverbreiterung ($\Delta\xi = 5,0\%$) berechnet. Über den betrachteten fluiden Bereich lassen sich die gemessenen Paarverteilungsfunktionen und die Strukturparameter sehr gut über die PY-Theorie beschreiben. Mit einer Anpassungsroutine wird der Hartkugeldurchmesser als Funktion der Partikelanzahldichte bestimmt. Die Paarverteilungsfunktionen und Strukturparameter

lassen sich für alle Partikelanzahldichten mit dem gleichen effektiven Hartkugeldurchmesser beschreiben: $d_{PY} = 1,441(8) \mu\text{m}$. Der Quellungsfaktor kann direkt über

$$Q_{PY} = \frac{\langle d_{PY}^3 \rangle}{\langle d_{REM}^3 \rangle} \quad (10.9)$$

bestimmt werden. Mit dieser direkten Methode ergibt sich $Q_{PY} = 1,131(18)$. In die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter wurde auch die Verlet-Weis Korrektur berücksichtigt. Für den VW-Partikeldurchmesser ergibt sich $d_{VW} = 1,452(8) \mu\text{m}$. Der Quellungsfaktor ist $Q_{VW} = 1,158(18)$.

In Kapitel 2.4 wurde festgestellt, dass Beiträge durch elektrostatische und durch attraktive Paarwechselwirkung in kolloidalen Suspensionen nicht a priori ausgeschlossen werden können. Im Falle einer elektrostatischen Repulsion hängt die Reichweite der Paarwechselwirkung von der Partikelanzahldichte und der Ionenstärke ab. Mit abnehmender Partikelanzahl nimmt die Konzentration der Gegenionen ab, so dass die Wechselwirkung langreichweitiger wird. Eine elektrostatische Repulsion hätte demnach bei sinkender Partikelanzahldichte einen ansteigenden effektiven Hartkugeldurchmesser zur Folge [75]. Dieses Verhalten konnte in der Suspension nicht beobachtet werden. Das lässt den Schluss zu, dass keine signifikanten Aufladungseffekte in der kolloidalen Suspension vorliegen.

Im Falle einer kurzreichweitigen Attraktion sind Partikel mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit auf kurzen Abständen vorzufinden: Der Kontaktwert wäre erhöht. Vor allem bei kleinen Partikelanzahldichten hätte dies einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Paarverteilungsfunktion. Ein derartiges Verhalten konnte jedoch nicht beobachtet werden. Es lassen sich keine Hinweise auf eine kurzreichweitige Attraktion feststellen. Die große Übereinstimmung mit dem PY-Verlauf zeigt, dass sich das System HK-ähnlich verhält.

10.7.2 Die kristalline Struktur

Eine Probe wird in den Koexistenzbereich ($\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,533$) präpariert. Nach mehreren Stunden Standzeit ist die Probe in der Nähe des Deckglases auskristallisiert. Der Wandkristall ist in Lagen parallel zur Wand angeordnet. Eine 2D-Paarverteilungsfunktion wird für jede Kristallebene einzeln bestimmt.

In Abbildung 10.8 ist eine über mehrere Lagen gemittelte 2D-Paarverteilungsfunktion dargestellt. Zum Vergleich ist die theoretisch erwartete radiale Paarverteilungsfunktion für eine perfekte hexagonale Lage dargestellt. Die große Übereinstimmung zeigt, dass die Ebenen hexagonal geordnet sind. Es treten keine abweichenden Peakpositionen auf, die auf andersartig geordnete Teilbereiche hinweisen würden.

Die bestmögliche Übereinstimmung wird mit der Gitterkonstante $d_{\text{Hex}} = 1,579(5) \mu\text{m}$ erreicht. Aus Gitterkonstante und Partikeldurchmesser lässt sich der Volumenbruch des Kristalls bestimmen:

$$\Phi_{\text{Hex}} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{d_{\text{HK}}}{d_{\text{Hex}}} \right)^3 \quad (10.10)$$

Unter Verwendung des PY-Hartkugeldurchmessers aus dem vorhergehenden Abschnitt ergibt sich $\Phi_{\text{Hex}} = 0,563(11)$. Der kristalline Volumenbruch ist höher als der angesetzte Volumenbruch. Demnach sind die kristallinen Bereiche komprimiert, in Einklang mit der Erwartung. Der kristalline Volumenbruch stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Schmelzvolumenbruchs polydispenser harter Kugeln ($\Phi_{\text{M}} = 0,551-0,561$) überein.

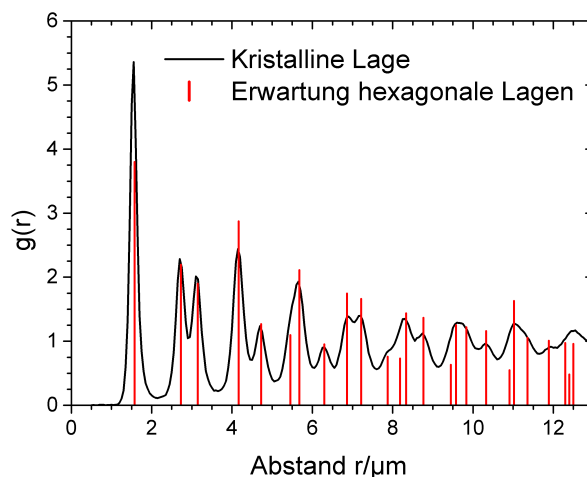


Abbildung 10.8: Die kristalline Paarverteilungsfunktion (2D) entlang der Lagen eines parallel zum Gefäßboden orientierten Kristalls. Zusätzlich ist die Paarverteilungsfunktion einer idealen hexagonalen Lage mit Gitterkonstante $d_{\text{Hex}} = 1,579(5) \mu\text{m}$ aufgetragen.

Methode	Medium	Durchmesser in μm	σ	Quellungsfaktor
REM	trocken	1,383(40)	0,056(4)	–
SLS	CDL	1,392(2)	0,066(5)	–
DLS	CDL	1,420(9)	–	–
SLS	CDL/TCE	1,404(2)	0,068(5)	–
DLS	CDL/TCE	1,432(17) ¹	–	1,111(36)
PY	CDL/TCE	1,441(8)	–	1,131(18)
VW	CDL/TCE	1,452(8)	–	1,158(18)
PD	CDL/TCE	1,478(2) ¹	–	1,222(4)

Tabelle 10.3: Zusammenfassung der Partikeldurchmesser und Polydispersitäten, die mit unterschiedlichen Methoden ermittelt wurden. ¹: keine direkte Messmethode. Erläuterungen im Text.

10.8 Diskussion

Die Massendichte und die optischen Eigenschaften der Partikel wurden bestimmt. Es konnte eine Lösungsmittelkomposition aus cis-Decalin und Tetrachlorethen gefunden werden, bei der die Massendichte der Partikel vollständig angepasst wurde. Der Brechungsindex ist in diesem Lösungsmittelgemisch nicht vollständig angepasst, so dass keine Lichtstreuungsmethoden an hochkonzentrierten Proben eingesetzt werden können. Konfokalmikroskopische Messungen sind jedoch von dem kleinen Brechungsindexunterschied nicht beeinflusst. Selbst bei hochkonzentrierten Proben treten keine signifikanten Mehrfachstreuungseffekte in den Mikroskopieaufnahmen auf. Das verwendete Probensystem stellt ein hervorragendes Modellsystem zur zeitabhängigen Untersuchung der Eigenschaften eines thermodynamischen Systems auf Einzelpartikelebene mittels konfokaler Mikroskopie dar.

10.8.1 Die Partikelgröße und die Polydispersität

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit REM im trockenen Zustand und mit SLS in cis-Decalin bestimmt. Die PSD lässt sich bei den verwendeten Methoden gut über eine linksschie-

fe Weibullverteilung beschreiben. Abgesehen von einer leichten Verbreiterung der SLS-PSD durch Mehrfachstreuung sind die Partikelgrößenverteilungen im Einklang miteinander (vergleiche Tabelle 10.2). Auch der mittlere REM-Durchmesser und der in cis-Decalin gemessene SLS-Durchmesser stimmen gut überein. Die vergrößerte SLS-Polydispersität ist auf Einflüsse durch Mehrfachstreuung und optische Inhomogenitäten der Partikel zurückzuführen. Für den Vergleich mit theoretischen Vorhersagen wird als Polydispersität $\sigma = 0,056$ verwendet.

Der SLS-Durchmesser ist im CDL/TCE-Gemisch signifikant größer als in reinem cis-Decalin. Das Quellungsverhalten der Partikel im CDL/TCE-Gemisch wurde anhand von Messungen des Partikelformfaktors als Funktion der Inkorporationszeit untersucht. Das Partikelvolumen nimmt durch die Lösungsmittelaufnahme um $\Delta V \approx 3\%$ zu. In einer Zeitreihe konnte beobachtet werden, dass der Quellvorgang nach einem Tag vollständig abgeschlossen ist.

Der DLS-Durchmesser wurde in cis-Decalin gemessen. Aus der Differenz zwischen dem SLS und dem DLS-Durchmesser lässt sich die Dicke der PHSA-Schicht zu $r_{\text{PHSA}} = 28(11)$ nm abschätzen. Der Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit Beobachtungen von Cebula et al. [177] überein, die PHSA-Schichtdicken im Bereich 12–20 nm berichten.

Der DLS-Durchmesser konnte im CDL/TCE-Gemisch nicht direkt bestimmt werden, da die Viskosität in dem Gemisch nicht genau bekannt ist. Der DLS-Durchmesser wurde deswegen abgeschätzt, indem die Dicke der PHSA-Schicht zum SLS-Durchmesser im CDL/TCE-Gemisch addiert wird: $d_{\text{DLS}} = d_{\text{SLS}} + r_{\text{PHSA}} = 1,432(17)$ μm . Aus dem Quellungsfaktor des Phasendiagramms kann der Wechselwirkungsdurchmesser des Phasendiagramms d_{PD} bestimmt werden: $d_{\text{PD}} = Q_{\text{PD}}^{1/3} d_{\text{REM}}$. Dies stellt ebenfalls keine direkte Methode dar und ist aufgrund der systematischen Fehler bei der Bestimmung des Kernvolumenbruchs sehr fehlerbehaftet.

10.8.2 Die Wechselwirkungseigenschaften

Das Gleichgewichtsphasendiagramm konnte auf das Phasendiagramm polydisperser harter Kugeln nach Fasolo und Sollich [60] skaliert werden. Dabei konnte die Gültigkeit der Hebelregel gezeigt werden. Der Quellungsfaktor aus dem Phasendiagramm ist $Q_{\text{PD}} = 1,222(4)$. Der effektive Schmelzvolumenbruch $\Phi_{\text{M,eff}} = 0,549(4)$ ist dabei in gutem Einklang mit der Phasengrenze nach dem Phasendiagramm von Sollich und Wilding $\Phi_{\text{M}} = 0,551$ [57], aber etwas kleiner als die Phasengrenze nach Bolhuis und Kofke ($\Phi_{\text{M}} = 0,561$) [56]. Die Position des Glaspunkts stimmt mit anderen experimentellen Beobachtungen überein.

Im fluiden Regime wurde die Paarverteilungsfunktion als Funktion des Volumenbruchs gemessen und mit der PY-Theorie verglichen. Aus dem Vergleich konnte der PY-Durchmesser bestimmt werden. Zudem wurde die VW-Korrektur angewendet und ein VW-Durchmesser bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt der PY-Durchmesser mit dem DLS-Durchmesser in CDL/TCE überein. Der VW-Durchmesser ist jedoch nicht mit dem DLS-Durchmesser vereinbar.

In den konfokalmikroskopischen Untersuchungen konnten keine Hinweise auf eine langreichweitige elektrostatische Repulsion oder auf eine attraktive Wechselwirkung gefunden werden. Die Struktur des kolloidalen Modellsystems ist mit der Struktur des HK-Fluids vereinbar. Der PY- bzw. VW-Durchmesser ist signifikant größer als der gequollene SLS-Durchmesser. Dies deutet darauf hin, dass ein kurzreichweitiger repulsiver Beitrag das System beeinflusst. Dieser durch eine kurzreichweitige repulsive Ladung erzeugt werden.

Über konfokale Mikroskopie an kristallinen Bereichen wurde die Kristallstruktur innerhalb einer Lage untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Kristalle aus einer Stapelfolge hexago-

naler Lagen zusammengesetzt sind (FCC oder HCP). Hinweise auf BCC-geordnete Bereiche konnten nicht gefunden werden. Die Analyse der Gitterkonstanten ergab eine Komprimierung der Kristalle zu Dichten nahe dem Schmelzvolumenbruch. Die Kristallstruktur des kolloidalen Systems verhält sich also ebenfalls gemäß der Erwartung in Hartkugelsystemen.

10.8.3 Der Quellungsfaktor

Die über verschiedene Methoden definierten Quellungsfaktoren sind in Tabelle 10.3 zusammengefasst. In den Quellungsfaktoren zeigen sich große Abweichungen, die im Folgenden diskutiert werden.

Bei den PMMA-Partikeln wird die Wechselwirkung durch die PHSA-Beschichtung vermittelt. Deswegen wird erwartet, dass der effektive Hartkugeldurchmesser zwischen dem SLS- und dem DLS-Durchmesser liegt. Über den DLS-Durchmesser im gequollenen Zustand lässt sich der Quellungsfaktor zu $Q_{\text{DLS}} = 1,111(36)$ abschätzen.

Der Quellungsfaktor kann direkt über Gleichung 9.2 berechnet werden. Dazu wird als Kerndurchmesser der REM-Durchmesser verwendet. Als Wechselwirkungsdurchmesser wird der PY-Durchmesser verwendet. Es ergibt sich $Q_{\text{PY}} = 1,131(18)$. In der Berechnung wird der ungequollene Durchmesser mit d_{REM} und der Hartkugeldurchmesser mit d_{PY} identifiziert. Beide Annahmen sind jedoch nur Näherungen. Aus den Untersuchungen von Verlet und Weis ist bekannt, dass der PY-Durchmesser den tatsächlichen Hartkugeldurchmesser unterschätzt [111]. Dies hätte einen größeren Quellungsfaktor zur Folge. Berücksichtigt man die VW-Korrektur ergibt sich für den Quellungsfaktor $Q_{\text{VW}} = 1,158(18)$. Hierbei ist zu beachten, dass die VW-Korrektur nur unvollständig implementiert wurde.

Der Quellungsfaktor kann ebenso aus dem Kernvolumenbruch und dem effektiven Volumenbruch aus dem Phasendiagramm über Gleichung 10.7 bestimmt werden. Mit dieser Methode ergibt sich $Q_{\text{PD}} = 1,222(4)$. Eine bedeutende Fehlerquelle ist hierbei die Berechnung des Kernvolumenbruchs. Der Kernvolumenbruch wird über Gleichung 9.3 aus dem Massenbruch und der Massendichte des Feststoffs und des Dispersionsmediums bestimmt. Die Massendichte des Feststoffs ist im hier verwendeten System nur im gequollenen Zustand bekannt. Deswegen wurde zur Berechnung die Massendichte von reinem PMMA $\rho_{\text{PMMA}} = 1,19 \text{ g/cm}^3$ verwendet [172]. Wenn das Material in den Partikeln jedoch nicht dicht gepackt ist, kann die Massendichte auch geringer sein. Durch den systematischen Fehler wird der Kernvolumenbruch unterschätzt. Ein höherer Quellungsfaktor um $\Delta Q \approx 3\%$ ist dadurch erklärbar⁵.

Das Phasendiagramm wurde außerdem in kühler Umgebung (8 °C) aufgenommen, der Kernvolumenbruch jedoch bei Raumtemperatur eingestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Massendichte des Dispersionsmediums lässt sich aus dem Massendichteverlauf von reinem cis-Decalin abschätzen [170]. Die Massendichte nimmt in kühler Umgebung zu, demnach nimmt das Dispersionsmedium bei der Bestimmung des effektiven Volumenbruchs ein geringeres Volumen ein. Das bewirkt eine Vergrößerung des Quellungsfaktors um $\Delta Q_{\text{T}} \approx 1\%$. Die beschriebenen Einflüsse führen zu einer systematischen Überschätzung der Quellungsfaktoren. Im Rahmen der Fehler lässt sich eine Abweichung des Quellungsfaktors von $Q \approx 1,04$ erklären.

Selbst unter Berücksichtigung der systematischen Abweichungen weicht Q_{PD} von Q_{PY} und Q_{DLS} um mehr als den doppelten Fehlerbereich voneinander ab. Die Quellungsfaktoren Q_{PD} und Q_{VW} stimmen hingegen innerhalb des einfachen Fehlerbereichs miteinander überein. Der VW-Durchmesser liefert demnach eine gute Beschreibung des Systems. Da der VW-Durchmesser signifikant größer als der DLS-Durchmesser ist, kann die Repulsion nicht alleine auf

⁵Berechnet mit $\rho_{\text{PMMA}} = 1,17 \text{ g/cm}^3$

die repulsive PHSA-Beschichtung zurückgeführt werden. Das abweichende Verhalten kann aber über eine zusätzliche kurzreichweitige Yukawa-Wechselwirkung erklärt werden, die durch schwache Oberflächenladungen erzeugt wird.

Das verwendete Probensystem ist bezüglich der Wechselwirkungsparameter gut charakterisiert und dient als kolloidales Modellsystem für polydisperse Kugeln mit effektiver Hartkugelwechselwirkung.

11 Untersuchungen zur Struktur des (meta-)stabilen Hartkugelfluids

In diesem Kapitel wird die globale und lokale Struktur im stabilen und metastabilen Fluid analysiert. Zunächst wird der Forschungsstand wiedergegeben und die Datenerfassung beschrieben. Dazu werden zunächst die Hartkugeleigenschaften des kolloidalen Modellsystems im Rahmen der PY-Theorie überprüft. Dieser Vergleich stellt einen wesentlichen Beitrag zur Charakterisierung dar. Anschließend werden Proben bei Volumenbrüchen nahe am Gefrierpunkt und darüber hinaus analysiert und Unterschiede in der Struktur zum PY-Verhalten herausgestellt. Ferner wird ein mikroskopisches Bild der Struktur des (meta-)stabilen Fluids entworfen. Das erfolgt über eine Clusteranalyse und über die Betrachtung lokaler Orientierungsordnungsparameter.

11.1 Forschungsstand

Die Erstarrung der metastabilen Schmelze zu einem Festkörper durch Kristallisation oder Verglasung ist eines der bedeutendsten Nicht-Gleichgewichtsphänomene der Physik der kondensierten Materie. Trotz intensiver Forschung in den letzten Jahrzehnten existiert noch kein vollständiges Bild des Erstarrungsvorgangs. In jüngsten Untersuchungen des Erstarrungsprozesses rückte vor allem die lokale Struktur einer metastabilen Schmelze in den Fokus. Dabei stellt sich die Frage, ob strukturelle Heterogenitäten in der metastabilen Schmelze Ausgangspunkt des Verfestigungsprozesses sind [23, 162]. Auf der Suche nach einem besseren Verständnis muss die Ausgangsstruktur der metastabilen Schmelze charakterisiert werden, von der die Erstarrung ausgeht.

Gängige Nukleationstheorien wie die KNT gehen von der Erstarrung aus einer homogenen, metastabilen Schmelze aus [8, 10]. Die PY-Theorie liefert eine analytische Beschreibung der Struktur des Hartkugelfluids als homogenes Fluid [102–106]. Abweichungen der PY-Näherung zu simulierten Datensätzen werden durch eine semi-empirische Korrektur von Verlet und Weis teilweise korrigiert [111]. Im Rahmen dieser empirischen Näherung stimmen analytische Theorie und Simulationsdaten für Volumenbrüche $\Phi < 0,45$ gut überein.

Für größere Volumenbrüche zeigt sich jedoch ein abweichendes Verhalten. Computersimulationen zeigen, dass die Paarverteilungsfunktion bereits ab Volumenbrüchen $\Phi \approx 0,45$ eine Aufspaltung des zweiten Peaks aufweist [31, 115]. Dabei bildet sich vor dem zweiten Hauptpeak ein Schulter aus, die mit zunehmendem Volumenbruch anwächst. Das gleiche Verhalten wurde im statischen Strukturfaktor beobachtet. Die Aufspaltung des zweiten Peaks konnte mit der Ausbildung dicht gepackter Bereiche mit fünf- und sechszähliger Symmetrie in Verbindung gebracht werden [32], die sich über mehrere Partikelabstände erstrecken können. In konfokalmikroskopischen Untersuchungen wurde neben einer ansteigenden HCP/FCC-Nahordnung auch eine Zunahme von ikosaedrisch nah-geordneten Clustern als Funktion der Metastabilität beobachtet, die in einer fluid geordneten Struktur eingebettet sind [178]. Die Untersuchungen zeigen, dass das Hartkugelfluid strukturelle Heterogenitäten im stabilen und metastabilen Bereich aufweist.

Die gängige Annahme einer homogenen fluiden Struktur als Ausgangspunkt des Kristallisationsprozesses wird durch die Untersuchungen angezweifelt. Es stellt sich die Frage, ob die Anwesenheit struktureller Heterogenitäten den Kristallisationsprozess aus der metastabilen Schmelze beeinflussen können. Dabei sind Szenarien denkbar, bei denen hexagonal oder ikosaedrisch vorgeordnete Bereiche den Kristallisationsprozess begünstigen oder unterdrücken. In jüngeren Arbeiten wird der Mechanismus der Precursornukleation in einen kristallinen Festkörper mit der Erstarrung in den amorphen Glaszustand verknüpft [20, 179]. Die Untersuchungen legen nahe, dass die dynamischen Heterogenitäten mit den strukturellen Heterogenitäten verknüpft sind.

Fragestellung Die Struktur des metastabilen Fluids und deren Einfluss auf die Kristallisation ist bisher nur unzureichend erforscht. In diesem Teil der Forschungsarbeit soll die Struktur des stabilen und des metastabilen Fluids zu frühen Zeiten gemessen werden. Die globale Struktur soll mit der gängigen PY-Theorie verglichen werden und die in Simulationen beobachteten Abweichungen bei hohen Volumenbrüchen überprüft werden. Ferner soll die lokale Struktur des Fluids untersucht werden. Dabei werden strukturelle Heterogenitäten über eine Clusteranalyse identifiziert und die lokalen Eigenschaften dieser bestimmt. Die Charakterisierung dieser Bereiche kann bei der Klärung der Frage behilflich sein, ob die lokalen Strukturen die Ausbildung kristall-artiger Bereiche fördern. Die Daten werden auch im Hinblick auf die Frage nach den strukturellen Änderungen beim Übergang in den metastabilen Bereich untersucht: Es stellt sich die Frage, ob sich die Struktur des Fluids beim Übergang in den metastabilen Bereich kontinuierlich aus dem stabilen Fluid entwickelt oder ein sprunghaftes Verhalten zeigt. Letzteres könnte ein Hinweis auf die Existenz eines strukturellen Gefrierkriteriums sein.

11.2 Datenerfassung und in situ Bestimmung der Partikelanzahldichte

In zwei Präparationsreihen werden Proben mit Volumenbrüchen $\Phi_{\text{eff}} = 0,09\text{--}0,53$ hergestellt. Vor der Verwendung werden die Proben jeweils auf einem Radmischer homogenisiert. Die Datenaufnahme erfolgt jeweils in 10–50 μm Entfernung zum Gefäßboden. Dadurch ist die Gefäßwand weit von dem Beobachtungsbereich entfernt und beeinflusst die Struktur nicht. Es werden Volumina der Größe $82 \times 82 \times 40 \mu\text{m}^3$ untersucht. Die digitale Auflösung ist $1024 \times 1024 \times 320$ Voxel. Die Größe eines Voxels ist lateral 80,2 nm und axial 251,8 nm, im Einklang mit dem Abtasttheorem (siehe Abschnitt 6.2.3)¹.

Die Messungen werden nach kurzen Standzeiten durchgeführt, um die Struktur des metastabilen Fluids lange vor Einsetzen der Kristallnukleation zu studieren. Je nach Partikelanzahldichte in der Suspension werden unterschiedlich große Bereiche des Probenvolumens abgerastert. Durch eine schnellere Datenerfassung bei weniger konzentrierten Proben wird der Einfluss der Dynamik auf die Genauigkeit der Positionsbestimmung der Partikel ausgeglichen. Bei kleineren Beobachtungsvolumina werden Messungen an verschiedenen Probenausschnitten durchgeführt. Aus den volumetrischen 3D-Aufnahmen werden die Partikelkoordinaten über die OSF-Anpassung bestimmt. Im Beobachtungsvolumen befinden sich typischerweise $\sim 5 \cdot 10^4$ Partikel.

¹Bei einigen Proben wurde auch als axiale Voxelgröße 125,6 nm verwendet. Dies führte jedoch nicht zu signifikanten Abweichungen der Paarverteilungsfunktionen.

Für die Probenpräparation wird der Kernvolumenbruch Φ_C über Gleichung 9.3 bestimmt. Die Partikelanzahldichten können direkt aus dem Koordinatensatz berechnet werden. Der Kernvolumenbruch ist mit der Partikelanzahldichte ρ_N über

$$\Phi_C = \rho_N V_P = \rho_N \frac{\pi}{6} \langle d_{tr}^3 \rangle_{PSD} = (\rho_N \mu\text{m}^3) \cdot 1,399 \quad (11.1)$$

unter Ausnutzung von Gleichung 10.5 verknüpft. Dabei beschreibt V_P das Volumen und d_{tr} den Durchmesser der Partikel im trockenen Zustand. Für den Zahlenwert wurde die REM-Partikelgrößenverteilung zugrunde gelegt.

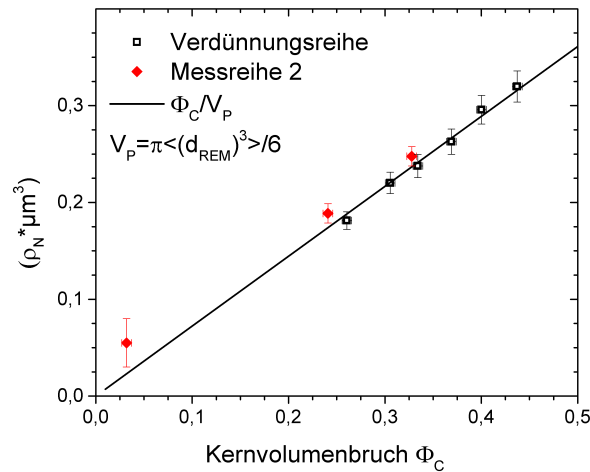


Abbildung 11.1: Aufgetragen ist die in situ bestimmte Partikelanzahldichte gegen den eingestellten Kernvolumenbruch. Die Linie stellt den erwarteten Zusammenhang zwischen Kernvolumenbruch und Partikelanzahldichte dar. In der Abbildung sind die Datenpunkte für zwei Präparationsreihen dargestellt.

In Abbildung 11.1 sind die Partikelanzahldichten gegen den präparierten Kernvolumenbruch aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade beschreibt den erwarteten linearen Zusammenhang nach Gleichung 11.1. Der Vergleich beider Messreihen zeigt die hohe Reproduzierbarkeit der Präparation innerhalb einer Messreihe auf. Zudem kann der Einfluss des systematischen Fehlers bei unterschiedlichen Präparationsmethoden beobachtet werden: Der systematische Fehler zwischen beiden Messreihen kann mit $\Delta\rho_N/\rho_N \approx 2\%$ abgeschätzt werden, während die Reproduzierbarkeit innerhalb einer Messreihe sehr hoch ist ($\Delta\rho_N/\rho_N \leq 0,5\%$). Die hohe Übereinstimmung zwischen dem präparierten Kernvolumenbruch und den gemessenen Partikelanzahldichten zeigt, dass die Packungsdichte in situ bestimmt werden kann.

Der effektive Volumenbruch wird aus dem Quellungsfaktor des experimentellen Phasendiagramms $Q_{PD} = 1,222$ bestimmt:

$$\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = Q_{PD} \cdot \Phi_C = 1,222 \cdot \Phi_C = 1,709 \cdot (\rho_N \mu\text{m}^3) \quad (11.2)$$

Für die letzte Beziehung wurde für Φ_C Gleichung 11.1 eingesetzt.

Der effektive Volumenbruch $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}}$ wird über Gleichung 11.2 aus der in situ bestimmten Partikelanzahldichte berechnet. Das Superskript signalisiert, dass sich der effektive Volumenbruch auf den Quellungsfaktor des Phasendiagramms bezieht. Ebenso kann der effektive Volumen-

bruch über die Partikelanzahldichte und den Hartkugeldurchmesser angegeben werden, der aus komplementären Methoden bestimmt wurde. Diese Größe wird als Φ_{eff}^S bezeichnet:

$$\Phi_{\text{eff}}^S = 1,399 \cdot S^3 \cdot (\rho_N \text{ } \mu\text{m}^3) \quad \text{mit } S = \frac{d_{\text{HK}}}{d_{\text{REM}}} \quad . \quad (11.3)$$

Der Skalierungsfaktor S bezeichnet dabei das Verhältnis des Partikeldurchmessers im Bezug auf den REM-Durchmesser.

11.3 Bestimmung des PY-Durchmessers

Aus den Koordinatensätzen werden die radialen Paarverteilungsfunktionen bestimmt und die Strukturfaktoren über eine Fouriertransformation berechnet. Dazu wird der Mathematica-Algorithmus verwendet, der in Anhang B.2.4 notiert ist. Die gemessenen Paarverteilungsfunktionen werden mit polydispersen, fehlerverbreiterten PY-Paarverteilungsfunktionen verglichen. Die modifizierten PY-Funktionen wurden bereits in Kapitel 8.4.2 eingeführt. Für die Berechnungen wird die Partikelanzahldichte ρ_N aus den Koordinatensätzen zu Grunde gelegt. Zur Berücksichtigung der Polydispersität wird die REM-Partikelgrößenverteilung aus Abschnitt 10.4 verwendet. Die Positionsfehler werden aus dem mittleren Verschiebungskadrat an einer Probe mit eingefrorener Dynamik bestimmt, wie in Abschnitt 8.3.2 beschrieben. Für den Positionsfehler ergibt sich $\Delta\xi = 0,05d_{\text{HK}}$.

Der PY-Partikeldurchmesser d_{PY} wird aus der Anpassung von $\text{PY-}g(r)$ und $\text{PY-}S(q)$ an experimentelle Datensätze bestimmt. Es wird angenommen, dass der PY-Partikeldurchmesser linear mit dem REM-Durchmesser skaliert:

$$d_{\text{PY}} = d_{\text{REM}} S \quad . \quad (11.4)$$

Unter dieser Bedingung bleibt die Polydispersität und die Form der Partikelgrößenverteilung des Systems unverändert. S wird als Skalierungsfaktor bezeichnet.

Polydisperse, fehlerverbreiterte PY-Funktionen werden an die experimentell bestimmten $g(r)$ und $S(q)$ mit bekannter Partikelanzahldichte angepasst. Als einziger freier Parameter wird der Skalierungsfaktor im Bereich $S = 1,000\text{--}1,080$ mit einer Schrittweite von $\Delta S = 0,001$ variiert. Für jeden Datensatz wird der Skalierungsfaktor für die Paarverteilungsfunktion und für den Strukturfaktor separat bestimmt und gemittelt. Die Anpassung wird für Partikelanzahldichten im Bereich $\rho_N = 0,15\text{--}0,27 \text{ } \mu\text{m}^3$ durchgeführt. Bei niedrigeren Partikelanzahldichten ist die Datenqualität nicht ausreichend, um quantitative Aussagen über den Skalierungsfaktor machen zu können. Sie werden deswegen für die Bestimmung des Skalierungsfaktors nicht betrachtet. Größere Partikelanzahldichten werden nicht betrachtet, da erhebliche Abweichungen der PY-Theorie vom Verhalten des HK-Fluids zu erwarten sind.

In Abbildung 11.2 ist der Verlauf der Skalierungsfaktoren als Funktion der Partikelanzahldichte dargestellt. Die Datenpunkte streuen im Bereich $\Delta S \approx 0,006$. Der Verlauf des Skalierungsparameters wird über verschiedene Methoden beschrieben. Die PY-Theorie sieht einen konstanten Partikeldurchmesser vor. Der PY-Skalierungsfaktor wird deswegen aus dem Mittelwert zu $S_{\text{PY}} = 1,042(6)$ bestimmt.

Im Rahmen der VW-Korrektur skaliert der Partikeldurchmesser mit dem Volumenbruch über Gleichung 4.12. In guter Näherung kann Gleichung 4.12 linearisiert werden ($d^* \rightarrow d_{\text{VW}}$):

$$S(\rho_N) \approx S_{\text{VW}}(1 - 0,0208 \Phi_{\text{eff}}) = S_{\text{VW}} \left(1 - 0,0356 \left(\rho_N \text{ } \mu\text{m}^3 \right) \right) \quad . \quad (11.5)$$

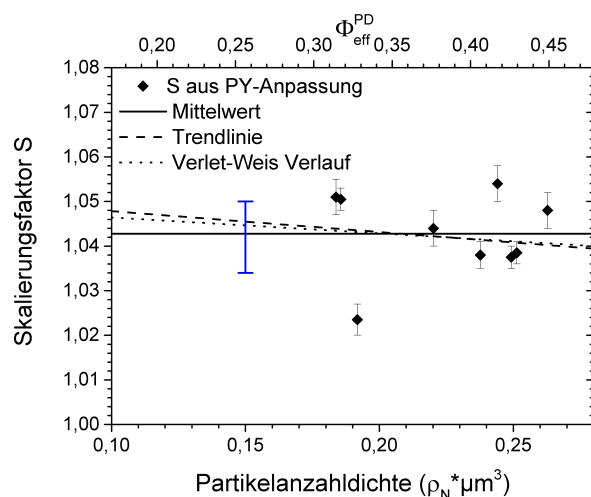


Abbildung 11.2: Aufgetragen sind die angepassten Skalierungsfaktoren als Funktion der Partikelanzahldichte. In der Abbildung sind der Mittelwert, der VW-Verlauf nach Gleichung 11.5 und die Trendlinie aus Gleichung 11.6 eingezeichnet. Der Fehlerbalken zeigt die Streuung der Datenpunkte an.

Es wird ein linear abfallender Verlauf des Skalierungsfaktors erwartet. Den VW-Skalierungsfaktor erhält man im Limes $\rho_N \rightarrow 0$. Aus den experimentellen Daten erhält man $S_{VW} = 1,050(6)$. Die Datenpunkte werden zudem über eine Trendlinie beschrieben:

$$S = 1,053(24) - 0,05(11) \cdot \rho_N \quad (11.6)$$

Die Steigung der Trendlinie ist negativ, sie weist jedoch einen zu großen Fehlerbereich auf, um eine klare Tendenz aufzuzeigen. Innerhalb der Fehlergrenzen ist der Verlauf der Trendlinie sowohl mit einem konstanten PY-Verlauf als auch mit dem abfallenden VW-Verlauf vereinbar.

Für den PY-Hartkugeldurchmesser ergibt sich $d_{PY} = 1,441(8) \mu\text{m}$. Aus dem PY-Skalierungsfaktor S_{PY} folgt für den Quellungsfaktor $Q_{PY} = S_{PY}^3 = 1,131(18)$. Aus dem VW-Skalierungsfaktor erhält man im Limes $\rho_N \rightarrow 0$ den Quellungsfaktor $Q_{VW} = 1,158(18)$. Der VW-Hartkugeldurchmesser ist $d_{VW} = 1,452(8) \mu\text{m}$ für $\rho_N \rightarrow 0$. Die Resultate für den Hartkugeldurchmesser und für den Quellungsfaktor werden in Kapitel 10.8.3 im Verbund mit anderen Charakterisierungsmethoden diskutiert. In dieser Forschungsarbeit wird der konstante Skalierungsfaktor $S_{PY} = 1,042$ verwendet.

In Abbildung 11.3 werden die polydispersen, fehlerverbreiterten PY- $g(r)$ und PY- $S(q)$ für die mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Partikelgrößen mit den Messdaten bei $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,406$ verglichen. Als Durchmesser wurde die Partikelgröße aus SLS, DLS, der PY-Anpassung und aus dem Phasendiagramm (PD) verwendet. Sowohl der SLS-Durchmesser als auch der PD-Durchmesser weichen stark von den Messdaten ab. Der DLS-Durchmesser und der PY-Durchmesser beschreiben den Datenverlauf gut.

11.4 Die fluide Struktur im Gleichgewicht: $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \leq 0,430$

Die gemessenen Paarverteilungsfunktionen und Strukturformfaktoren werden mit den theoretischen Vorhersagen der PY-Theorie verglichen. Dazu werden die fehlerverbreiterten, polydispersen PY-Paarverteilungsfunktionen und Strukturformfaktoren verwendet, die in Abschnitt 8.4.2 eingeführt wurden.

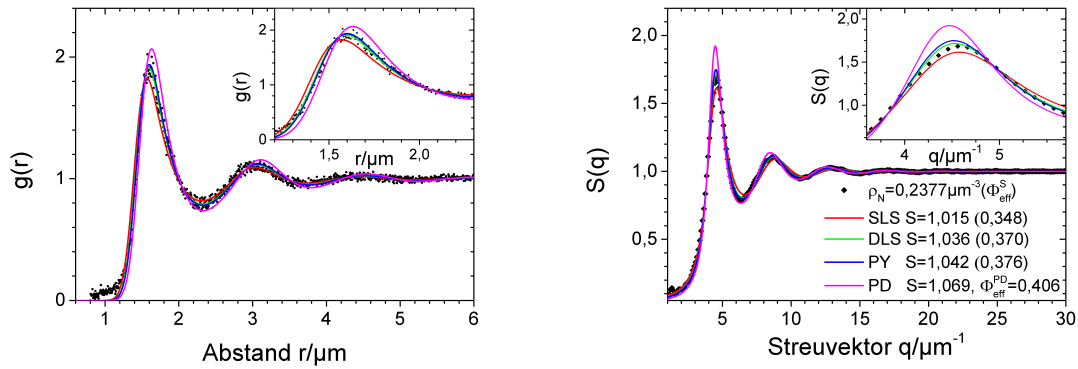


Abbildung 11.3: Vergleich der Messdaten mit den PY-Funktionen bei verschiedenen Partikeldurchmessern. Links ist eine experimentelle $g(r)$ zum Volumenbruch $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,406$ dargestellt. Zum Vergleich sind die polydispers fehlerverbreiterten PY- $g(r)$ zu verschiedenen Durchmessern gezeigt. Die Berechnung erfolgt mit dem SLS-/DLS-/PY- und PD-Durchmesser. Rechts sind die korrespondierenden Strukturformeln aufgetragen. Die gemeinsame Legende ist in der rechten Abbildung dargestellt. Die über den jeweiligen Durchmesser berechneten Volumenbrüche sind in Klammern notiert.

In Abbildung 11.4 links sind die gemessenen $g(r)$ für den Bereich $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,092 - 0,043$ dargestellt. Den Graphiken sind jeweils PY-Theoriekurven beigelegt. Für $r \geq 1,25 \mu\text{m}$ stimmen die Theoriekurven mit den experimentellen Daten überein. Die Abweichungen bei kleinen Abständen ($r \leq 1,25 \mu\text{m}$) sind Artefakte der Berechnungsmethode an positionsfehlerbehafteten Daten. Dies wird aus Gleichung 8.8 ersichtlich: Durch Normierung der Häufigkeit eines Abstands auf den Volumeninhalt einer Kugelschale mit kleinem Radius werden die Beiträge einzelner fehlerhaft positionierter Partikel verstärkt.

Rechts in Abbildung 11.4 sind die Strukturformeln aufgetragen, die aus den Paarverteilungsfunktionen berechnet wurden. Den gemessenen Strukturformeln sind kleine Oszillationen überlagert, die ein Artefakt der Fouriertransformation sind. Diese Messartefakte sind bei kleinen q -Werten besonders ausgeprägt. Bei kleinen Anzahldichten sind den Messkurven zudem deutliche Oszillationen überlagert. Dies ist der Datenaufnahme geschuldet: Um Effekte durch Partikelbewegungen zu minimieren, werden bei geringen Anzahldichten kleinere Volumina abgerastert. Durch die geringere Partikelanzahl sind die Messdaten größeren statistischen Schwankungen unterworfen. Zudem resultieren aus der kleineren Boxgröße größere Artefakte bei der Fouriertransformation und eine ungenauere q -Auflösung.

Über den gesamten Volumenbruchbereich stimmen die PY-Strukturformeln sehr gut mit den Messdaten überein. Sowohl die Position und Höhe des ersten Peaks als auch die Periodizität der Verläufe sind in Einklang miteinander. Die Kurvenverläufe zeigen, dass die fluide Struktur des kolloidalen Probensystems gut über eine PY-Näherung beschrieben werden kann. Abweichungen treten nicht signifikant in Erscheinung. Unter Ausnutzung des konstanten Skalierungsfaktors werden die Messdaten im gesamten Bereich adäquat beschrieben.

Es wurden sehr gute Übereinstimmungen in $S(q)$ und im $g(r)$ über den untersuchten Messbereich gefunden. Die Beobachtungen werden im Charakterisierungskapitel 10.8 näher diskutiert.

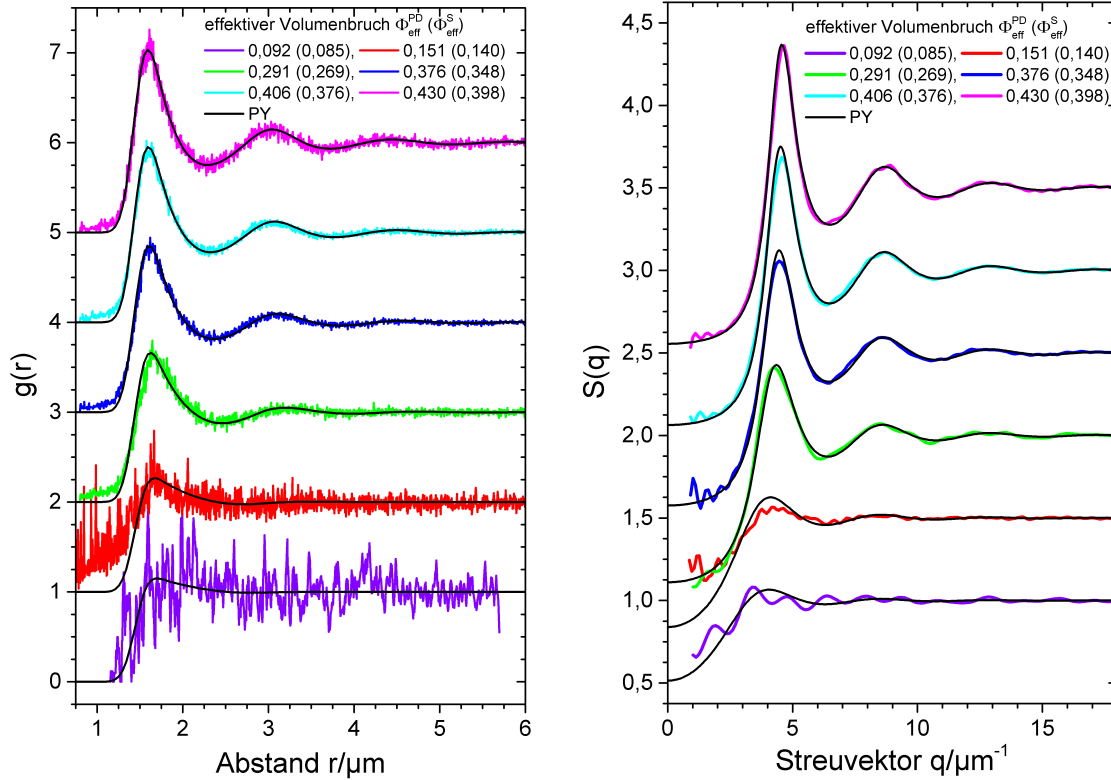


Abbildung 11.4: Links: Übersicht über die gemessenen Paarverteilungsfunktionen für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,092\text{--}0,430$. Die Graphiken enthalten zusätzlich fehlerverbreiterte, polydisperse PY-Theoriekurven mit Skalierungsfaktor $S = 1,042$ und Positionsfehler $\Delta\xi = 5,0\%$. In der Legende sind in Klammern die Volumenbrüche $\Phi_{\text{eff}}^{\text{S}}$ angegeben, die über den Skalierungsfaktor $S = 1,042$ berechnet wurden. Rechts: Übersicht über die korrespondierenden Strukturfaktoren im gleichen Volumenbruchbereich. Zur besseren Übersicht wurden aufeinanderfolgende Kurvenverläufe jeweils um 1 (links) beziehungsweise um 0,5 (rechts) nach oben verschoben.

11.5 Die fluide Struktur am Gefrierpunkt: $0,45 \leq \Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \leq 0,53$

In Abbildung 11.5 links sind die Paarverteilungsfunktionen für $\Phi_{\text{eff}} = 0,449\text{--}0,530$ dargestellt. Mit ansteigendem Volumenbruch treten Diskrepanzen im $g(r)$ zwischen den experimentellen und theoretischen Kurven auf: Die Maxima und Minima sind gegenüber dem PY-Verlauf ausgeprägter. Außerdem fällt die Oszillation langsamer ab, die Partikel zeigen also eine stärkere Anordnung in Koordinationsschalen.

Die experimentellen $g(r)$ zeigen Anzeichen einer herauswachsenden Schulter auf der linken Seite des zweiten Peaks. Dadurch erscheint die Form symmetrischer als der linksschiefe PY-Verlauf. Die Periodizität bleibt über die ersten vier Oszillationen erhalten. Insgesamt lässt sich folgern, dass das Hartkugelfluid eine höhere strukturelle Ordnung aufweist, als durch die PY-Theorie vorhergesagt wird.

In Abbildung 11.5 rechts sind die zugehörigen Strukturfaktoren dargestellt. Die Strukturfaktormaxima der experimentellen Datensätze sind wesentlich ausgeprägter als bei den korrespondierenden PY- $S(q)$. Zudem erscheinen die Minima und Maxima ausgeprägter. Die Periodizität der experimentellen Strukturfaktoren ist im gezeigten Bereich im guten Einklang mit

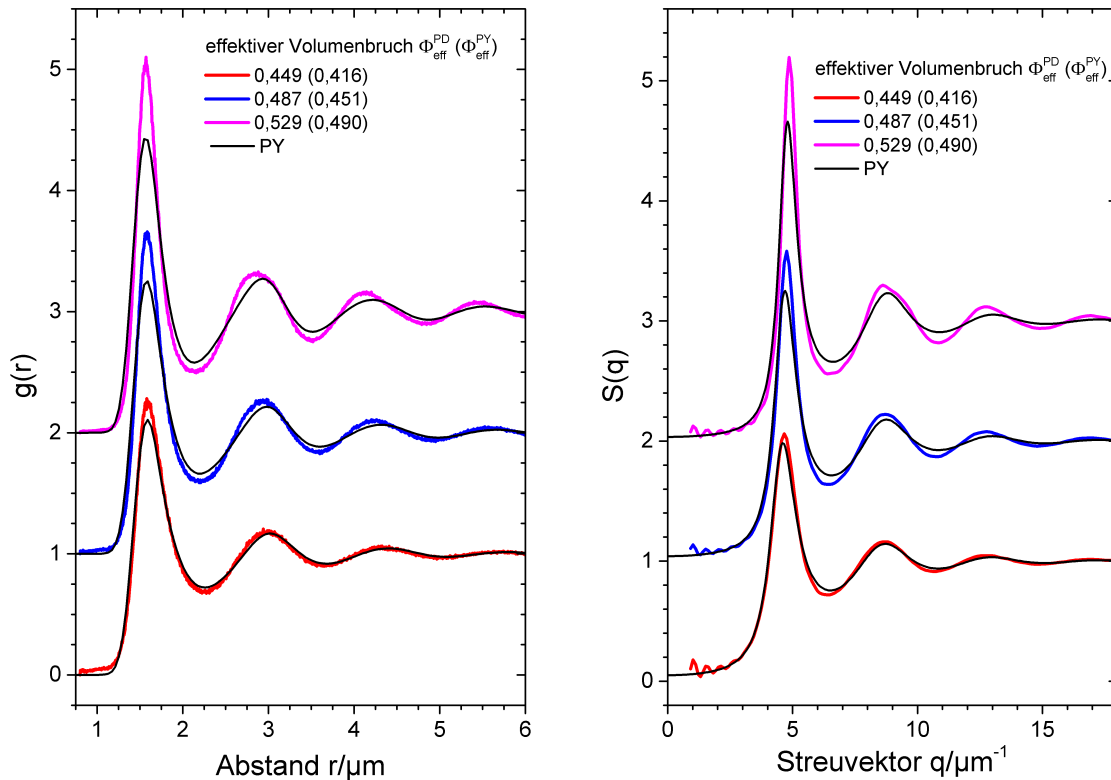


Abbildung 11.5: Links: Übersicht über die gemessenen Paarverteilungsfunktionen für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}}=0,449\text{--}0,529$. Der Graph enthält fehlerverbreiterte, polydisperse PY- $g(r)$ mit Skalierungsfaktor $S = 1,042$ und Positionsfehler $\Delta\xi = 5,0\%$. In Klammern sind die über den Skalierungsfaktor S berechneten Volumenbrüche $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}}$ angegeben. Auf diese beziehen sich die PY- $g(r)$. Rechts: Übersicht über die korrespondierenden Struktur-faktoren im gleichen Volumenbruchbereich. Zur besseren Übersicht wurden die Datenverläufe in beiden Graphen jeweils um 1 nach oben verschoben.

der Periodizität des PY-Verlaufs. Für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,529$ zeigt sich eine herauswachsende Schulter vor dem zweiten Strukturformaximum.

11.6 Die Entwicklung des Struktur-faktors

Aus den gemessenen Struktur-faktoren werden die Peakposition und die Höhe des Hauptpeaks sowie der Struktur-faktor bei kleinem q -Wert ($S(q = 1,5 \mu\text{m}^{-1})$) extrahiert. Diese Observablen sind in Abbildung 11.6 als Funktion des Kernvolumenbruchs dargestellt. In den Diagrammen sind PY-Theoriekurven mit den Quellungs-faktoren $Q_{\text{PD}} = 1,222$ und $Q_{\text{PY}} = 1,131$ aufgetra-gen.

Die Position des Hauptpeaks verschiebt sich mit zunehmendem Kernvolumenbruch zu größe-ren q -Werten. Der Verlauf ist innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit beiden Theorie-kurven. Für kleine Φ_C scheint die mit Q_{PD} berechnete Kurve besser zu passen.

Der Verlauf der Peakhöhe stimmt im Bereich $\Phi_C = 0,08\text{--}0,38$ gut mit dem mit Q_{PY} be-rechneten Verlauf überein. Für größere Kernvolumenbrüche zeigen sich jedoch systematische Abweichungen. Die gemessene Peakhöhe ist größer als die erwartete. Nahe dem erwarteten Gefrierübergang werden die Peakhöhen linear interpoliert. Der Gefrierpunkt wird über das empirische Hansen-Verlet Kriterium ($S_{\text{HV}}(q_{\text{max}}) = 2,85$) ermittelt [114]. Es ergibt sich

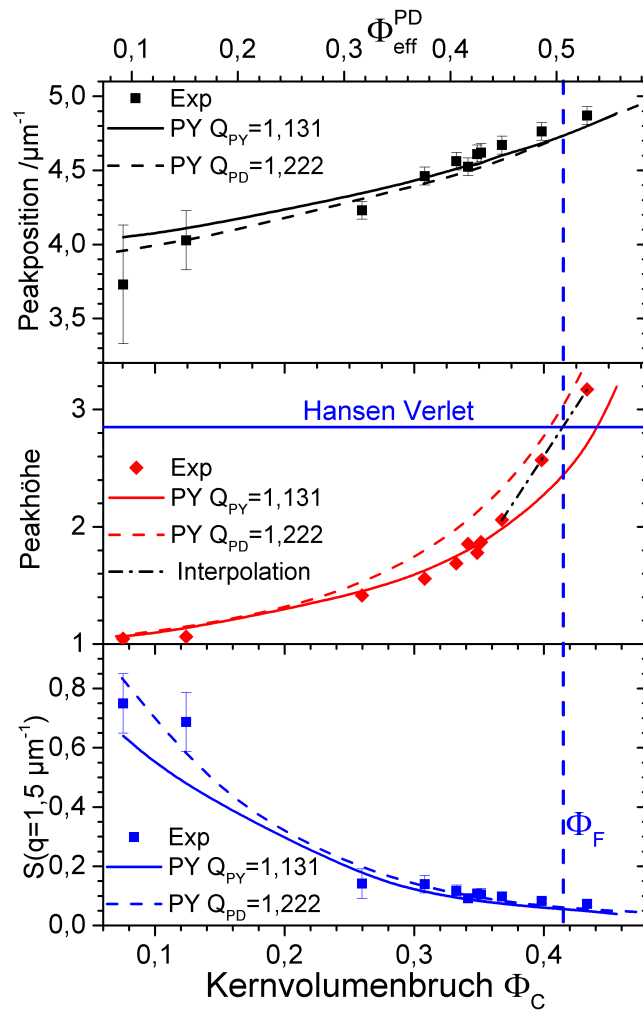


Abbildung 11.6: Oben: Die Position des ersten Strukturformaximums ist als Funktion des Kernvolumenbruchs dargestellt. Zudem ist der Verlauf für polydispers, fehlerverbreiterte PY-Strukturformaximums. Zudem ist das Hansen-Verlet-Gefrierkriterium eingezeichnet (horizontale Linie). Die Peakhöhe wurde über drei Datenpunkte linear interpoliert und der Gefriervolumenbruch über den Schnittpunkt mit der Hansen-Verlet-Linie ermittelt. Unten: Der Wert des Strukturformaximums bei $q \approx 1,5 \mu\text{m}^{-1}$. Der Gefrierpunkt aus dem Phasendiagramm ist aufgetragen (vertikale Linie). Auf der oberen Achse ist $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}}$ aufgetragen.

$\Phi_C=0,414(5)$, im Einklang mit den Beobachtungen aus dem Phasendiagramm (siehe Kapitel 10.6).

Der Strukturformfaktor für kleine q -Werte ($S(q = 1,5 \mu\text{m}^{-1})$) nimmt als Funktion des Kernvolumenbruchs ab. Dies ist im Einklang mit der Erwartung: Das System wird zunehmend inkompressibel.

Der Verlauf der Peakpositionen, der Verlauf der Peakhöhe und der Verlauf des Strukturformaximums bei kleinen q -Werten stimmen bis zu $\Phi_C \approx 0,36$ ($\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \approx 0,45$) innerhalb der Fehlergrenzen mit dem PY-Verlauf für Q_{PY} überein. Für größere Kernvolumenbrüche weicht die Peakhöhe vom theoretischen Verlauf ab, in diesem Bereich gelingt eine Beschreibung über Q_{PD} besser.

11.7 Die Abweichungen des Strukturfaktors vom PY-Verlauf

Um die Abweichungen vom PY-Verlauf herauszustellen, wird der Quotient $S_{\text{Exp}}(q)/S_{\text{PY}}(q)$ betrachtet. Zur Erzeugung identischer Stützstellen wurden die Datensätze jeweils interpoliert (Schrittweite $\Delta q=0,1 \mu\text{m}^{-1}$). Durch Bildung des gleitenden Durchschnitts über fünf Stützpunkte werden kurzreichweitige Oszillationen herausgefiltert, die relevanten Merkmale des Kurvenverlaufs bleiben jedoch erhalten.

Für kleine q -Werte wird bei der Bildung des Quotienten durch einen kleinen Wert geteilt, wodurch Messartefakte erheblich verstärkt werden. Aus diesem Grund werden nur Streuvektoren $q > 4 \mu\text{m}^{-1}$ betrachtet. Über den betrachteten Messbereich ist der Quotient für $\Phi_{\text{eff}}^{PD} \leq 0,430$ nahezu eins. Systematische Abweichungen zeigen sich lediglich an der Peakspitze ($q \approx 5 \mu\text{m}^{-1}$, $S_{\text{Exp}}(q)/S_{\text{PY}}(q) < 1$) und beim darauffolgenden Minimum ($q \approx 7 \mu\text{m}^{-1}$, $S_{\text{Exp}}(q)/S_{\text{PY}}(q) > 1$), die Abweichungen betragen jedoch nur 1–2%.

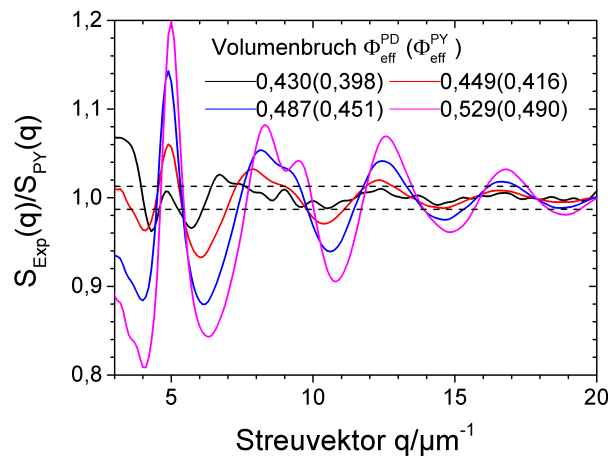


Abbildung 11.7: Das Verhältnis der Strukturfaktoren $S_{\text{Exp}}(q)/S_{\text{PY}}(q)$ ist gegen q aufgetragen. Die Datenpunkte wurden interpoliert und anschließend per gleitenden Durchschnitt gemittelt.

Für größere Volumenbrüche $\Phi_{\text{eff}}^{PD} \geq 0,449$ treten signifikante Diskrepanzen im Quotienten $S_{\text{Exp}}(q)/S_{\text{PY}}(q)$ auf. In Abbildung 11.7 links ist der Quotient $S_{\text{Exp}}/S_{\text{PY}}$ für $\Phi_{\text{eff}} \geq 0,43$ dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den Wertebereich an, in dem die Messgröße bei kleineren Volumenbrüchen vorgefunden wurde. Bereits für $\Phi_{\text{eff}}=0,449$ zeigen sich signifikante Abweichungen. Bei der Peakspitze ($q \approx 5,0 \mu\text{m}^{-1}$) zeigt sich im Quotienten ein Peak, der mit zunehmendem Volumenbruch deutlich ansteigt. Im Bereich $q = 7\text{--}10 \mu\text{m}^{-1}$ zeigt sich ein stark asymmetrischer zweiter Peak. Mit ansteigendem Volumenbruch zeigt sich zudem eine Aufspaltung des zweiten Peaks.

Unter der Annahme, dass das System im Koexistenzbereich in fluide und kristallin orientierte Bereiche separiert, können die Peakpositionen des Hauptpeaks und des Doppelpeaks sowie des vierten Peaks ausgewertet werden. Die ersten vier Peaks sind mit den häufig auftretenden Streuebenen (111), (220), (311) und (331) des FCC-Kristalls vereinbar. In Tabelle 11.1 sind die Peakpositionen normiert auf die Position des ersten Peaks für einen FCC-Kristall und für eine ikosaedrische Konfiguration notiert. Die ikosaedrischen Peakpositionen wurden aus [180] übernommen, die FCC-Peakpositionen wurden aus den Millerschen Indizes berechnet. In der Tabelle sind auch die aus den experimentellen Datensätzen erhaltenen Peakwerte aufgetragen. Die Peaks verschieben sich mit zunehmendem Volumenbruch zu größeren q -Werten, das System wird kompakter. Innerhalb der Genauigkeit der Peakpositionen kann nicht zwischen der FCC- und ikosaedrischen Anordnung unterschieden werden. Die Auswertung der Strukturfak-

Index i	FCC	FCC	IKO	$\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,487$		$\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,530$	
	(hkl)	q_i/q_1	q_i/q_1	q_i	Φ_X	q_i	Φ_X
1	(111)	1,000	1,000(16)	4,90(4)	0,57(3)	5,00(3)	0,61(3)
2	(220)	1,633	1,647(29)	8,15(5)	0,60(2)	8,30(3)	0,64(2)
3	(311)	1,915	1,942(44)	9,19(15)	0,54(4)	9,50(4)	0,59(2)
4	(331)	2,517	2,518(45)	12,48(10)	0,59(3)	12,57(5)	0,59(2)

Tabelle 11.1: Zusammenfassung der Positionen der ersten vier Strukturfaktorpeaks für die FCC- und die ikosaedrische Struktur normiert auf den Hauptpeak. Zudem sind die Peakpositionen aus Abbildung 11.7 für die zwei Volumenbrüche angegeben. Die Größe Φ_X bezeichnet den aus den Peakpositionen berechneten Volumenbruch unter Annahme einer FCC-Struktur. Zur Berechnung des Volumenbruchs wurde $d_{\text{HK}} = 1,441(8) \mu\text{m}$ verwendet.

torpeaks unter der Annahme einer FCC-Struktur führt zu Volumenbrüchen von $\Phi_X = 0,59(1)$ bzw. $\Phi_X = 0,61(2)$ in der beobachteten Phase. Diese Werte sind unerwartet hoch.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass diese Auswertung starken Fehlern unterworfen ist. Die $\text{PY-}S(q)$ hängen sowohl von dem Skalierungsfaktor S als auch von dem Positionsfehler $\Delta\xi$ ab. Die Peakpositionen und Peakhöhen ändern sich bei Variation dieser Werte. Zudem ist die grundsätzliche Annahme einer Aufspaltung in ein homogenes Fluid und in eine strukturierte Phase fraglich.

Im Strukturfaktor konnten für das (meta-)stabile Fluid Abweichungen vom PY-Verlauf gefunden werden, die mit einer Aufspaltung des zweiten Peaks einhergehen. Die Abweichungen vom PY-Strukturfaktor wurden analysiert unter der Annahme, dass es sich dabei um naheordnete Cluster handelt, die im ungeordneten Fluid eingebettet sind. Diese Cluster sollen im Folgenden mit lokalen Orientierungsordnungsparametern untersucht werden.

11.8 Die lokale Struktur des Fluids

Bisher wurden globale strukturelle Eigenschaften über die Paarverteilungsfunktion und den Strukturfaktor betrachtet. Im Folgenden wird die lokale Struktur des kolloidalen Systems untersucht. Dazu wird die in Abschnitt 8.6 eingeführte q_6q_6 -Clusteranalyse unter Verwendung von Gleichung 8.20 durchgeführt. Als Kriterien werden für die Bindung $S_{ij} > 0,5$ und $NN \geq 8$ verwendet.

In Abbildung 11.8 ist die Clustergrößenverteilung für vier verschiedene Volumenbrüche aufgetragen. Während bei $\Phi_{\text{eff}} < 0,487$ nur kleine Cluster auftreten, häufen sich die Partikel mit zunehmendem Volumenbruch in größeren Clustern an. Die Cluster umfassen im Gleichgewichtsfluid nur wenige Partikel und repräsentieren also keine langreichweitige Ordnung. Im metastabilen Bereich steigt die Clustergröße weiter an.

In Abbildung 11.9 links ist die Clusteranzahldichte als Funktion des Volumenbruchs aufgetragen. Dabei werden Cluster nach Größe unterschieden. Für $\Phi_{\text{eff}} < 0,449$ werden nur wenige, kleine Cluster gefunden. Erst bei $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \approx 0,49$, nahe dem Gefriervolumenbruch, nimmt die Clusteranzahldichte deutlich zu. Bereits für Volumenbrüche $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \leq \Phi_F$ können naheordnete Bereiche vorgefunden werden. Die Clusteranzahldichte steigt als Funktion des Volumenbruchs an. Für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \approx 0,53$ werden auch Partikelansammlungen mit mehr als acht Partikeln vorgefunden.

Über eine 3D-Voronoi-Konstruktion wird die lokale Einheitszelle der Partikel für fluide Bereiche und für die Cluster separat bestimmt. In Abbildung 11.9 rechts ist das mittlere Volumen

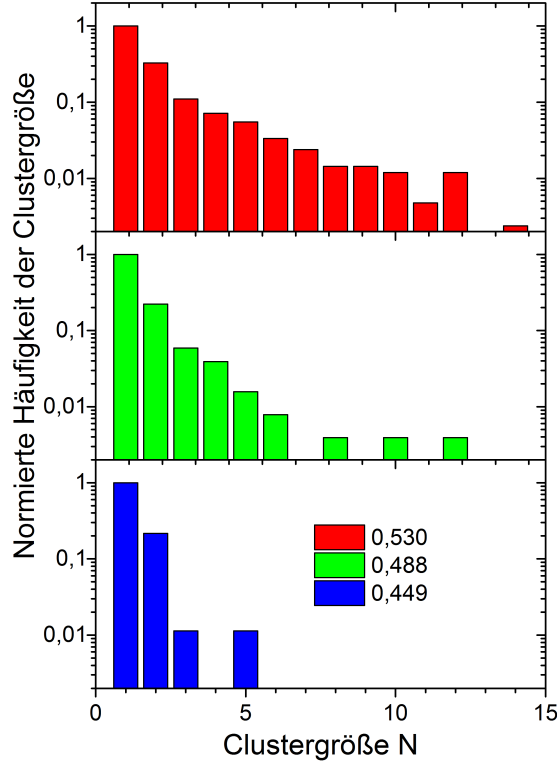


Abbildung 11.8: Clustergrößenverteilung für verschiedene Volumenbrüche. Die Clustergrößenverteilung ist logarithmisch aufgetragen.

der Voronoizellen gegen den effektiven Volumenbruch aufgetragen. Dabei wurden die Volumina über alle Partikel im Fluid und im Cluster separat gemittelt. Die lokalen Volumenbrüche liegen bei $\Phi_X \approx 0,46$ für den Probenvolumenbruch $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,406$ und bei $\Phi_X \approx 0,54$ für den Probenvolumenbruch $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,529$. Die Cluster stellen verdichtete Bereiche dar. Die Volumenbrüche sind jedoch wesentlich kleiner als über die Strukturfaktorpeakanalyse in Abschnitt 11.7 berechnet wurde. Der Mittelwert der lokalen Einheitszellen der fluiden Bereiche folgt der Erwartung $V_{\text{EZ}} = 1/\rho_N$.

Die gemittelten LBOP werden für die Partikel im Cluster und für die Partikel im Fluid separat berechnet. Darüber kann ein Einblick in die lokale Struktur erhalten werden. Da die verwendeten Ordnungsparameter sensitiv auf die Anzahl nächster Nachbarn sind, werden die Ordnungsparameter zum Vergleich auf die Ordnungsparameter eines idealen Gaszustands mit identischer Anzahldichte normiert:

$$\bar{q}_l^N = \frac{\bar{q}_l^{\text{Zustand}}}{\bar{q}_l^{\text{Gas}}} \quad . \quad (11.7)$$

Für einen Wert nahe eins lässt sich die Ordnung nicht von einer vollkommen zufälligen Konfiguration unterscheiden. Ein größerer Wert zeigt eine höhere Ordnung und ein kleinerer Wert eine kleinere Ordnung auf.

In Abbildung 11.10 sind die gemittelten Orientierungsordnungsparameter \bar{q}_4 links und \bar{q}_6 rechts nach Kapitel 8.7 als Funktion des Volumenbruchs dargestellt. Die normierten gemittelten LBOP sind in den Bildeinsätzen aufgetragen. Der Ordnungsparameter \bar{q}_4 zeigt eine klare Abhängigkeit vom Volumenbruch: Mit zunehmendem Volumenbruch sinkt der \bar{q}_4 -Wert.

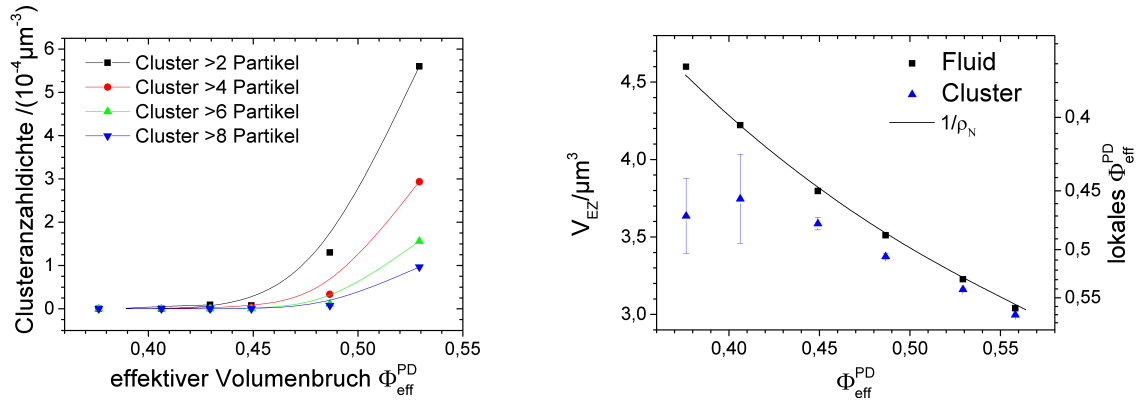


Abbildung 11.9: Links: Clusteranzahldichte als Funktion des Volumenbruchs. Die Clusteranzahldichte wird für verschiedene Clustergrößen separat bestimmt. Rechts: Durchschnittliches Volumen der Voronoizelle für fluide Bereiche und für die Cluster als Funktion des Volumenbruchs. Zum Vergleich ist der erwartete Verlauf $1/\rho_N$ aufgetragen. Auf der rechten Achse ist der lokale effektive Volumenbruch dargestellt.

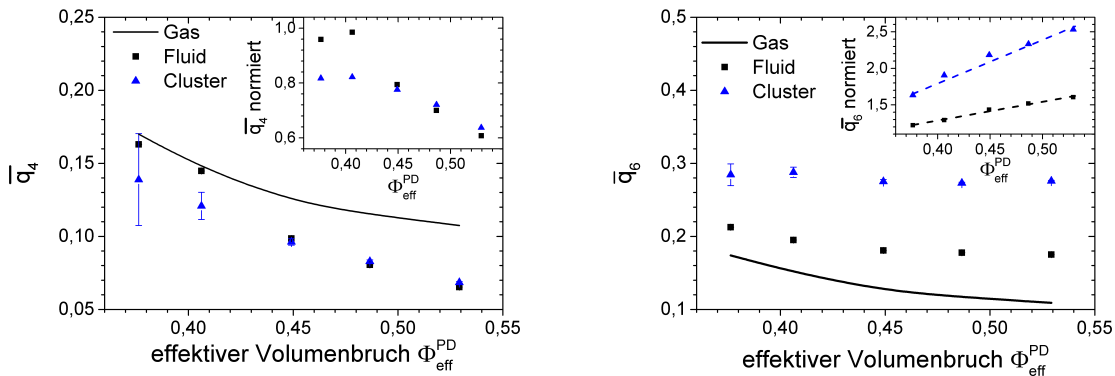


Abbildung 11.10: Links: \bar{q}_4 -Ordnungsparemter als Funktion des Volumenbruchs. Rechts: \bar{q}_6 -Ordnungsparemter als Funktion des Volumenbruchs. Die Observablen werden für Partikel im Fluid und im Cluster separat berechnet. Im Bildeinsatz sind die auf den Gaszustand normierten Ordnungsparemter über Gleichung 11.7 dargestellt.

Der normierte Ordnungsparemter ist für geringe Volumenbrüche ($\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \leq 0,4$) nahe eins und sinkt mit zunehmenden Volumenbrüchen auf 0,6 ab. Die Cluster zeigen bereits für kleine Volumenbrüche einen geringeren \bar{q}_4 -Wert auf als das Fluid. Für Volumenbrüche $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \approx 0,45$ fallen die \bar{q}_4 -Werte zusammen. Der Anteil vierzähliger Symmetrien ist deutlich geringer als im Gaszustand und nimmt mit zunehmendem Volumenbruch deutlich ab.

Beim \bar{q}_6 -Ordnungsparemter zeigt sich eine klare Abhängigkeit von der Struktur: Die Cluster zeigen einen wesentlich höheren Ordnungsparemter als die fluiden Bereiche. Der gemittelte Ordnungsparemter verläuft nahezu konstant als Funktion des Volumenbruchs. In der normierten Auftragung ist ein Anstieg des Ordnungsparemters relativ zu dem Ordnungsparemter einer zufälligen Konfiguration erkennbar. Im Cluster ist der Anstieg des normierten \bar{q}_6 -Ordnungsparemters mit dem Volumenbruch steiler als im Fluid.

Im Grenzfall kleiner Volumenbrüche sind die vierzähligen und die sechszähligen Ordnungsparemter ähnlich zur idealen Gaskonfiguration. Mit zunehmendem Volumenbruch nimmt die vierzählige Symmetrie ab. Dies lässt sich durch den Packungszwang erklären, da die Ausbildung vierzähliger Symmetrien viel Raum in Anspruch nimmt. Gleichzeitig wird die sechszählige Symmetrie aufgrund der größeren maximalen Packungsdichte ausgeprägter. Die

Zunahme ist stetig. Es gibt also keinen Sprung in den lokalen strukturellen Eigenschaften beim Übergang in den metastabilen Bereich.

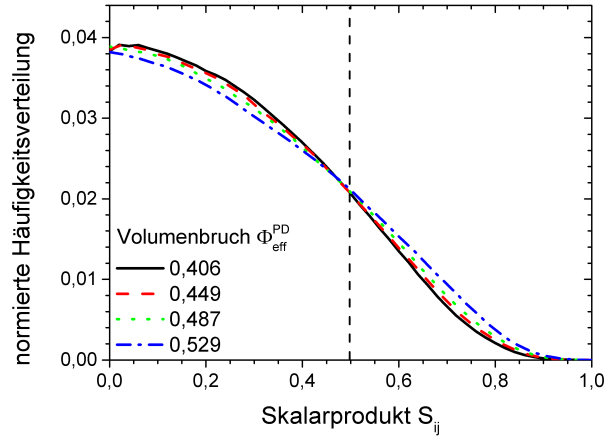


Abbildung 11.11: Normierte Häufigkeitsverteilung des Skalarprodukts S_{ij} nach Gleichung 8.20 für verschiedene Volumenbrüche. Normiert wurde über die Partikelanzahl und die Binbreite.

Im Folgenden wird die Häufigkeitsverteilung des normierten Skalarprodukts S_{ij} aus Gleichung 8.20 betrachtet. Die Größe S_{ij} misst die Korrelation der Nachbarorientierung zwischen angrenzenden Partikeln. Sie schließt Informationen bis zur zweiten Koordinationsschale ein. In Abbildung 11.11 ist die Häufigkeitsverteilung als Funktion des Volumenbruchs aufgetragen. Sie hat die Form einer Glockenkurve, deren Maximum bei $S_{ij} \approx 0$ liegt. Bei $S_{ij} \sim 0,5$ haben die Kurven einen Wendepunkt. Mit zunehmendem Volumenbruch wird der Kurvenverlauf flacher: Der Anteil kleiner Skalarproduktswerte nimmt ab, während häufiger Skalarproduktswerte im Bereich 0,6–0,9 auftreten. Dies zeigt eine ansteigende Korrelation der Orientierungen als Funktion des Volumenbruchs an. Bei größeren Volumenbrüchen nimmt also auch die Korrelation der Orientierung benachbarter Partikel zu.

11.9 Zusammenfassung und Diskussion

Anhand von zwei Messreihen wurden die Partikelpositionen über einen breiten Volumenbruchbereich im stabilen und metastabilen Fluid gemessen und die Paarverteilungsfunktionen und Strukturparameter extrahiert. Für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,08\text{--}0,430$ wurden PY-Verläufe an die gemessenen $g(r)$ und $S(q)$ angepasst. Es konnte ein gemeinsamer Skalierungsparameter $S=1,042(6)$ bestimmt werden. Daraus konnte der Hartkugeldurchmesser über die PY-Näherung zu $d_{\text{PY}} = 1,441(8) \mu\text{m}$ und unter Berücksichtigung der VW-Korrektur zu $d_{\text{PY}} = 1,452(8) \mu\text{m}$ bestimmt werden. In dem betrachteten Volumenbruchbereich wurde sowohl im Ortsraum als auch im Impulsraum eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt. Die hohe Übereinstimmung zeugt davon, dass sich das System hartkugelähnlich verhält. Die Beobachtungen im Hinblick auf das Wechselwirkungsverhalten werden in Kapitel 10.7.1 und in Kapitel 10.8 eingehend diskutiert.

Für Volumenbrüche im Bereich $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,449\text{--}0,529$ konnte der Gefrierpunkt über das Hansen-Verlet Kriterium bestimmt werden. Dazu wurden die Peakhöhen linear interpoliert. Als Gefrierpunkt ergibt sich $\Phi_{\text{C}} = 0,414(5)$, im Einklang mit den Beobachtungen aus dem Phasendiagramm $\Phi_{\text{C}} = 0,415(1)$.

Für Volumenbrüche $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \geq 0,449$ zeigten sich Abweichungen von der PY-Erwartung. Es wurde ein starker Anstieg des Strukturformfaktormaximums und eine Veränderung der Form des zweiten Maximums festgestellt. Für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} \approx 0,490$ deutete sich eine Aufspaltung des zweiten Peaks an, die sich bei $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,529$ manifestierte. Die Abweichungen traten bereits im stabilen Gleichgewichtsfluid auf und wurden mit zunehmendem Volumenbruch ausgeprägter.

Über den Quotienten $S_{\text{Exp}}(q)/S_{\text{PY}}(q)$ konnten die Abweichungen herausgestellt werden. Es zeigt sich ein Anstieg des ersten Peaks und eine deutliche Aufspaltung des zweiten Peaks mit zunehmendem Volumenbruch. Die Positionen der vier ersten Peaks können über die FCC-Peaks (111), (220), (311) und (331) beschrieben werden. Ebenso sind die Positionen auch mit einer ikosaedrischen Struktur vereinbar. Die Analyse gibt keinen klaren Aufschluss über die zugrunde liegenden Strukturen.

Es konnten lokale Cluster auf Basis eines lokalen Clusterkriteriums zugeordnet werden. Diese Cluster treten im Gleichgewichtsfluid nur selten auf und beinhalten jeweils nur wenige Partikel. Mit zunehmendem Volumenbruch nimmt auch die Clusteranzahldichte zu. Im metastabilen Bereich konnten auch größere Cluster (~ 10 Partikel) vorgefunden werden. Eine langreichweitige Translationsordnung konnte jedoch nicht gefunden werden. Die Cluster erscheinen dem Fluid gegenüber verdichtet. Das Fluid zeigt mit zunehmendem Volumenbruch eine Zunahme in der Korrelation der nächsten-Nachbar-Konfiguration angrenzender Partikel. Das häufigere Auftreten von hohen Werten der Messgröße S_{ij} im Bereich 0,6–0,9 bei höheren Volumenbrüchen zeigt eine hohe Korrelation in der Orientierungsordnung auf. Es zeigt sich demnach eine Korrelation in der Nachbarorientierung.

Über die gemittelten Orientierungsordnungsparameter \bar{q}_l konnte die Entwicklung der Orientierungssymmetrie nachvollzogen werden. Mit zunehmendem Volumenbruch nimmt die Ausprägung einer vierzähligen Symmetrie ab. Die Ausprägung einer sechszähligen Symmetrie nimmt hingegen zu. Innerhalb der Clusterbereiche ist der Anstieg der sechszähligen Symmetrie deutlich steiler als in den fluiden Bereichen. Die Abnahme der vierzähligen und die Zunahme der sechszähligen Symmetrien resultieren aus dem Packungszwang mit zunehmendem Volumenbruch.

Es kann gefolgert werden, dass die Abweichungen der globalen Struktur vom PY-Verlauf mit einem Anstieg in der Clusteranzahl und Clustergröße einhergeht. Die beobachteten Größen zeigen kein sprunghaftes Verhalten beim Übergang vom Gleichgewichtsfluid in den metastabilen Zustand. Beim Übergang in den metastabilen Bereich konnten keine signifikanten strukturellen Änderungen gefunden werden, die sich nicht bereits im Gleichgewichtsfluid andeuten. Es wurden keine Anzeichen für ein strukturelles Gefrierkriterium beim Übergang in den metastabilen fluiden Bereich festgestellt. Neuere Untersuchungen weisen jedoch auf die Existenz eines dynamischen Gefrierkriteriums hin [120]. In weiterführenden Arbeiten könnte der Zusammenhang zwischen der lokalen Dynamik und zwischen lokalen Strukturen im Hinblick auf den Nukleationsmechanismus auf der Einzelpartikelebene untersucht werden. Außerdem könnte die Clusterstruktur im Hinblick auf hexagonal und ikosaedrisch geordnete Bereiche untersucht werden.

12 Homogene Nukleation im Volumen

Die homogene Nukleation aus einer metastabilen Hartkugelschmelze wird an dem Probensystem ASM281B untersucht. Dazu wird eine Probe nahe dem Schmelzvolumenbruch betrachtet. Das Ziel ist es dabei, homogene Nukleation im Volumen zu beobachten.

12.1 Forschungsstand

In den letzten Jahrzehnten wurden vermehrt kolloidale Modellsuspensionen und Simulationsmethoden zur Untersuchung des fluid-kristallinen Phasenübergangs eingesetzt. Durch die Untersuchungen konnte das Wissen über den Kristallisationsprozess erheblich erweitert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation harter Kugeln im Rahmen der KNT über einen weiten Volumenbruchbereich semiquantitativ beschrieben werden kann [15, 21]. Die KNT beschreibt den Nukleationsprozess physikalisch richtig als aktivierten Prozess.

In Abbildung 12.1 sind die reskalierten Nukleationsratendichten (NRD) verschiedener Forschungsgruppen als Funktion des Volumenbruchs aufgetragen. Die Reskalierung erfolgt über den Partikeldurchmesser $2a$ und den Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_s^{long} . Aufgetragen sind Simulationsdaten und Lichtstreuendaten. Bei hohen Volumenbrüchen treten in den NRD Abweichungen um 1–2 Größenordnungen zwischen Lichtstreuexperimenten und Simulationen auf. Diese Abweichungen sind innerhalb der Messfehler miteinander vereinbar. Bei niedrigen Unterkühlungen sind die experimentell bestimmten NRD jedoch um mehr als zehn Größenordnungen größer als die Simulationsdaten. Auch bei Vergleich verschiedener experimenteller NRD treten Abweichungen um mehrere Größenordnungen auf.

Es ist nicht geklärt, ob die Abweichungen zwischen verschiedenen Experimenten und die Abweichungen zwischen Lichtstreuexperimenten und Simulationen durch eine unterschiedliche Auswertemethodik hervorgerufen wurden. Bei Simulationen erweisen sich die in der Regel geforderten periodischen Randbedingungen als problematisch und können die Strukturausbildung beeinflussen [181]. Möglicherweise unterliegt die experimentelle Bestimmung der NRD aus SLS Experimenten systematischen Fehlern. Es existiert bisher kein volumenbruchabhängiger Datensatz der NRD aus ortsraumauflösenden Experimenten.

Es wird aber auch diskutiert, ob es sich bei den starken Abweichungen um ein physikalisches Phänomen handelt [18]. Zum einen stellen die experimentellen Modellsysteme keine idealen HK-Systeme dar. Langreichweitige Wechselwirkungsbeiträge können die Nukleation beschleunigen und zu den beobachteten abweichenden NRD führen. Die gute Übereinstimmung der an unterschiedlichen Probensystemen bestimmten experimentellen Lichtstreuendaten lässt diesen Effekt jedoch unwahrscheinlich erscheinen. Andere Erklärungsansätze sind Sedimentationseffekte [182], die Polydispersität [100] und die viskosen Eigenschaften des Dispersionsmittels [183]. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die verwendeten Simulationstechniken die Physik des Phasenübergangs von Hartkugelsystemen nicht vollständig erfassen.

In den letzten Jahren hat sich ein von der KNT abweichendes Bild eines mehrstufigen Nukleationsszenarios in HK-Systemen etabliert. Der mehrstufige Nukleationsprozess wurde erstmals in Lichtstreuexperimenten im reziproken Raum nachgewiesen [16, 20–22, 65]. Später konnte

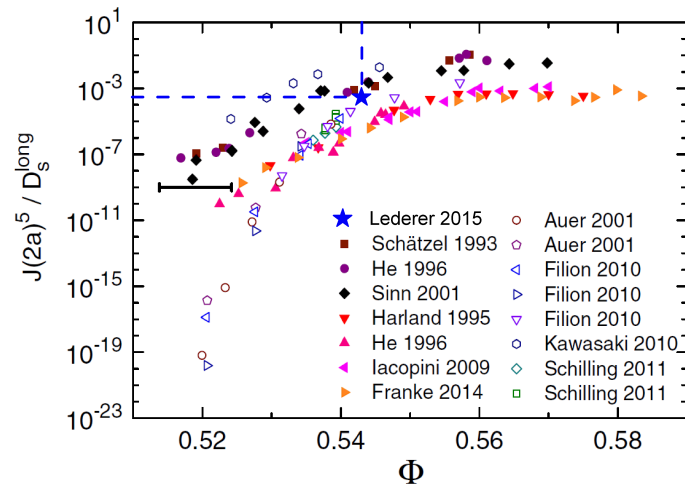


Abbildung 12.1: Die reskalierte Nukleationsratendichte als Funktion des Volumenbruchs. Aufgetragen sind Simulationsdaten (offene Symbole) und experimentelle Daten (geschlossene Symbole) verschiedener Forschungsgruppen. Die Abbildung ist aus [18] entnommen. Nähere Informationen zu den Referenzen sind in besagter Quelle zu finden. Der Fehlerbalken zeigt den typischen systematischen Fehler in der Volumenbruchbestimmung einer experimentellen Messreihe an. Hinzugefügt wurde ein Datenpunkt, der in dieser Arbeit bestimmt wurde (Lederer 2015). Zur besseren Übersicht wurden zudem zwei Hilfslinien hinzugefügt.

das mehrstufige Nukleationsszenario auch durch Simulationen bestätigt werden [23, 24, 184–186]. In jüngster Zeit wurde der mehrstufige Nukleationsprozess auch mit konfokaler Mikroskopie im Ortsraum beobachtet [17, 187].

Nach dem neuen Bild ist die Nukleation ein zweistufiger Prozess: Vor der Erstarrung des Fluids wird ein vorkristalliner Nukleationsprozess beobachtet. Dabei bilden sich metastabile, kurzreichweitig geordnete Cluster aus, sogenannte *Precursor*, *medium-range crystalline order* [23] oder *Low Symmetry Cluster* [24], die jedoch keine langreichweitige kristalline Struktur aufweisen. Diese Bereiche konvertieren in einem zweiten Schritt zu kristallin geordneten Keimen. Das Auftreten von zweistufigen Nukleationsszenarien in diversen Systemen mit unterschiedlicher Wechselwirkung wirft die Frage auf, ob es sich dabei um eine generelle Eigenschaft der Kristallisation handelt [25, 26].

In Simulationen wurde beobachtet, dass die kristallinen Keime aus einem Precursorbereich hervorgehen, der eine hohe hexagonale Ordnung aufweist [23, 24]. Im Inneren des Precursorbereichs bildet sich vornehmlich eine RHCP-Ordnung aus, die bei der Kristallbildung anwächst [185].

Tan et al. [17] verfolgten den mikroskopischen Werdegang eines Keims über konfokale Mikroskopie an einem schwach geladenen System. Zu Beginn bilden sich im Fluid Precursor, die vornehmlich eine kurzreichweitige HCP-Ordnung aufweisen, aber auch BCC- und FCC-orientierte Bereiche aufweisen können. Die Autoren beobachteten reversible Transformationen der Nahordnung zwischen FCC und HCP sowie zwischen BCC und HCP, aber keinen direkten Übergang zwischen FCC und BCC.

Die Verwendung von Simulationen und konfokaler Mikroskopie ermöglicht die Auswertung des Kristallisationsvorgangs im Ortsraum anhand von lokalen Ordnungsparametern und im Impulsraum über den Strukturfaktor. Im Gegensatz zu Lichtstreuexperimenten bieten diese Techniken einen direkten Zugang zu der mikroskopischen Struktur des Precursors.

Fragestellungen Bisher ist ungeklärt, ob die großen Diskrepanzen der NRD zwischen Lichtstreuexperimenten und Simulationen physikalischer Art sind oder das Resultat unterschiedlicher Analysemethoden. Dieser Frage kann mit konfokalmikroskopischen Untersuchungen nachgegangen werden, da bei Konfokalmikroskopie und Simulationen identische Auswertemethoden verwendet werden. In dieser Forschungsarbeit wird deswegen der Verfestigungsübergang mit Ortsraumanalysetechniken untersucht und wichtige Observablen wie die NRD, die Nukleationsbarriere, die Größe des kritischen Keims und die Grenzflächenspannung des präkristallinen Keims werden extrahiert. Der Vergleich mit Simulationen und mit Lichtstreudaten wird nahe dem Schmelzvolumenbruch durchgeführt, wo eine große Übereinstimmung erwartet wird. Die Messungen sollen die Machbarkeit einer quantitativen volumenbruchabhängigen Studie der Kristallisation mit konfokaler Mikroskopie überprüfen.

Bisher ist das mikroskopische Bild des Nukleationsmechanismus noch nicht vollständig erfasst. In dieser Forschungsarbeit wird deswegen der Werdegang einzelner Cluster betrachtet, um einen mikroskopischen Eindruck des Nukleationsmechanismus zu erhalten. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die zeitliche Entwicklung der lokalen Struktur der präkristallinen Bereiche gelegt.

12.2 Probenpräparation und Datenerfassung

Mit hochauflösender konfokaler Mikroskopie können nur Bereiche nahe dem Gefäßboden untersucht werden. Dort dominiert jedoch in der Regel die heterogene Nukleation den Kristallisationsprozess. Deswegen wird der Gefäßboden vor der Präparation mit einer Beschichtung versehen, durch die die heterogene Nukleation unterdrückt wird. Aus den in Kapitel 13 vorgestellten Experimenten geht hervor, dass die Wandkristallisation durch eine geeignete Beschichtung stark unterdrückt werden kann. Deswegen wird das Glassubstrat mit PMMA-Partikeln mit Durchmesser $2,33\ \mu\text{m}$ (Kohärenzparameter $m = 1,48$) in einer dicht gepackten, hexagonal angeordneten Monolage beschichtet.

Homogene Nukleation ist ein seltener Prozess. Um homogene Nukleation auf moderaten Zeitskalen beobachten zu können, wird eine Probe nahe am Schmelzvolumenbruch präpariert. Der effektive Volumenbruch der Probe ist $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,558$. Die Aufnahmen erfolgen $10\text{--}60\ \mu\text{m}$ von der Wand entfernt. Das verwendete Mikroskop verfügt über einen reproduzierbar verstellbaren Mikroskopiertisch. Dies ermöglicht eine präzise Abrasterung eines großen Volumens durch sukzessive Aufnahme mehrerer Teilvolumina. Die Messungen erfolgen anhand von 25 angrenzenden Sektoren, die in einem quadratischen Muster angeordnet sind. Jede Sektor umfasst ein Volumen von $82 \times 82 \times 50\ \mu\text{m}^3$. Die Größe eines Voxels ist lateral $80,2\ \text{nm}$ und axial $125,6\ \text{nm}$. Jeder Sektor hat eine Systemgröße von $1024 \times 1024 \times 478$ Voxel. Nacheinander werden die 25 Teilvolumina gemessen. Für jeden Zeitschritt werden $12,5\ \text{GB}$ Daten erzeugt.

Die Aufnahmedauer für einen Sektor liegt bei $35\ \text{s}$. Die Aufnahme eines kompletten Datensatzes dauert $15\ \text{min}$. Die großen Datenmengen wurden nach $160\ \text{min}$ auf einem externen Datenträger gespeichert. Dadurch konnten im Zeitbereich $160\text{--}200\ \text{min}$ keine Daten aufgenommen werden.

Der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient wird anhand einer Zeitserie konfokalmikroskopischer Messungen an der Probe bestimmt. Dazu wird das mittlere Verschiebungsquadrat $W(t)$ über Gleichung 5.3 berechnet und der DSL über Gleichung 5.14 zu

$$D_s^L = 1,4 \cdot 10^{-4}\ \mu\text{m}^2\text{s}^{-1} \approx 9 \cdot 10^{-4} D_0 \quad (12.1)$$

bestimmt¹. Über Gleichung 5.14 ergibt sich als theoretische Erwartung für den betrachteten Volumenbruch $D_s^L \approx 2 \cdot 10^{-4} D_0$.

12.3 Die Clusteranalyse

Das Kristallisationsverhalten wird zunächst anhand von ensemble-gemittelten Größen analysiert. Dazu werden aus den Partikelpositionen lokale Cluster über das $q_6 q_6$ -Skalarprodukt (Gleichung 8.20) definiert, das in Abschnitt 8.6 eingeführt wurde. Partikel werden als verbunden bezeichnet, wenn das Skalarprodukt den Schwellenwert $S_T = 0,5$ überschreitet. Ein Partikel wird zu der Clusterphase zugeordnet, wenn es mit mindestens $N_T = 8$ Nachbarpartikeln verbunden ist. Alle verbundenen Clusterpartikel werden dem gleichen Cluster zugeordnet.

12.3.1 Vorstellung der Auswertemethoden

Als Maß für den Nukleations- und Kristallisationsmechanismus wird die Kristallinität verwendet:

$$X(t) = \frac{N_X(t)}{N_G} \quad (12.2)$$

Die Anzahl der einem Cluster zugeordneten Partikel N_X und die Gesamtpartikelanzahl N_G beziehen sich jeweils auf ein Teilvolumen. Zur physikalischen Interpretation kann die Kristallinität auch über die Clusteranzahl $N_C(t)$ und die typische Clusterausdehnung $\bar{L}(t)$ entlang der drei Raumrichtungen ausgedrückt werden:

$$X(t) = \alpha N_C(t) \bar{L}_X(t) \bar{L}_Y(t) \bar{L}_Z(t) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\rho_{N, \text{Cluster}}}{N_G} \quad (12.3)$$

Die Proportionalitätskonstante α berücksichtigt die Partikelanzahldichte im Cluster $\rho_{N, \text{Cluster}}$, die von der Partikelanzahldichte des Gesamtsystems ρ_N abweichen kann. Die zeitliche Entwicklung der Clusteranzahl und der Ausdehnung wird über ein Potenzgesetz modelliert, dass der Form $N_C(t) \propto t^\nu$ beziehungsweise $\bar{L}(t) \propto t^\lambda$ folgt. Für die Kristallinität gilt

$$X(t) = A t^{\nu + \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z} = A t^\xi \quad (12.4)$$

Der Exponent ξ wird als Wachstumsexponent bezeichnet. Für Volumenbrüche nahe dem Schmelzvolumenbruch ist das Wachstum reaktionslimitiert ($\lambda_i \approx 1$) und es wird eine konstante NRD erwartet ($\nu \approx 1$). Im Falle eines isotropen Wachstums bei konstanter NRD ist der Wachstumsexponent $\xi \approx 4$ (Vergleiche hierzu auch Kapitel 3.1.3).

Über Gleichung 12.2 kann der kristalline Anteil $X(t)$ des Systems als Funktion der Zeit bestimmt werden. Ebenso kann die Clusteranzahl $N_C(t)$ als Funktion der Zeit angegeben werden. Der Verlauf der Clustergröße lässt sich über die mittlere Partikelanzahl in einem Cluster ausdrücken. Dazu wird der Quotient

$$\bar{N}(t) = \frac{N_X(t)}{N_C(t)} = X(t) \frac{N_G}{N_C(t)} \quad (12.5)$$

berechnet. Die Größe $\bar{N}(t)$ wird im Folgenden als mittlere Clustergröße bezeichnet. $\bar{N}(t)$ steht mit der Kristallinität $X(t)$ in Beziehung und ist demnach keine unabhängig bestimmte Größe.

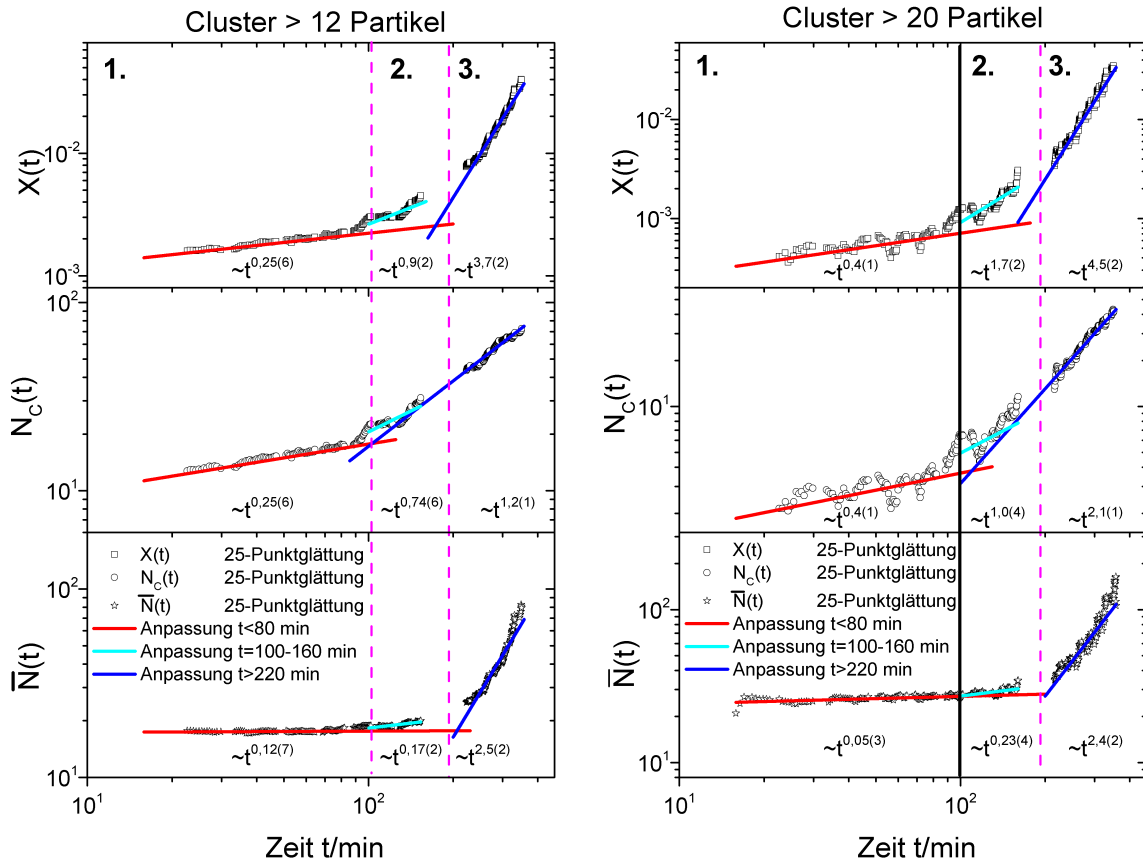


Abbildung 12.2: Der kristalline Anteil $X(t)$ (oben), die Clusteranzahl $N_C(t)$ (mitte) und die mittlere Clustergröße $\bar{N}(t)$ (unten) sind als Funktion der Zeit in einer doppellogarithmischen Auftragung dargestellt. Es ist jeweils eine Mittelung über alle 25 Teilvolumina dargestellt. In der Abbildung können drei Zeitbereiche separiert werden. Links: Es werden nur Cluster betrachtet, die mindestens 13 Partikeln beinhalten. Rechts: Es werden nur Cluster berücksichtigt, die mindestens 21 Partikel beinhalten.

12.3.2 Beschreibung der Kristallisationskinetik

In Abbildung 12.2 ist die Clusteranzahl $N_C(t)$, die mittlere Clustergröße $\bar{N}(t)$ und die Kristallinität $X(t)$ für Cluster mit mindestens 13 Partikeln (links) und für Cluster mit mindestens 21 Partikeln (rechts) dargestellt. Durch die Auswertung mit unterschiedlichen Einstellungen kann die systematische Abhängigkeit von der betrachteten Methode auf den Messverlauf sichtbar gemacht werden. Die Auftragungen sind jeweils doppellogarithmisch.

Es lassen sich jeweils drei Zeitbereiche herausstellen. Für jeden Zeitbereich wird eine Anpassung vorgenommen, um den Wachstumsexponenten zu bestimmen. Die Wachstumsexponenten sind jeweils in der Abbildung dargestellt. Im Folgenden wird der Verlauf für Cluster mit mindestens 13 Partikeln betrachtet:

1. Für $t < 100$ min liegen bereits Cluster in geringer Stückzahl vor. In diesem Zeitbereich steigen die Kristallinität und die Clusteranzahl leicht an. Die Kristallinität und die Clusteranzahl steigen mit dem gleichen Wachstumsexponenten: $X(t) \sim t^{0,3}$, $N_C(t) \sim t^{0,3}$. Die mittlere Clustergröße bleibt fast konstant: $\bar{N}(t) \sim t^{0,1}$. In diesem Zeitbereich bilden sich neue Cluster, die aber kein Wachstum aufweisen.

¹ $D_0 = 0,155 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$. Berechnet über Gleichung 5.9 mit $\eta = 2 \text{ mPa s}$, $a = 0,71 \mu\text{m}$ und $T=300 \text{ K}$.

2. Für $100 < t < 200$ min steigen sowohl die Kristallinität als auch die Clusteranzahl fast linear an: $X(t) \sim t^{0,9}$, $N_C(t) \sim t^{0,7}$. Der fast lineare Anstieg der Clusteranzahl zeugt von einer konstanten NRD. Die mittlere Clustergröße bleibt weiterhin nahezu konstant: $\bar{N}(t) \sim t^{0,2}$.
3. Für $t > 200$ min steigt die Kristallinität mit $X(t) \sim t^{3,7}$ an. Die Clusteranzahl steigt weiterhin fast linear an. Die mittlere Clustergröße steigt mit $\bar{N}(t) \sim t^{2,5}$. In diesem Regime zeichnet sich ein reaktionslimitiertes isotropes Wachstumsszenario bei fortwährender Nukleation ab.

Bereits zu Beginn sind 10-20 Cluster in jedem Teilvolumen vorhanden. Es zeigt sich ein mehrstufiges Kristallisationsszenario mit einer langen Induktionsphase und einer verzögerten Wachstumsphase. Aus den Schnittpunkten der Geradenanpassungen im vorderen Bereich und im hinteren Bereich werden die Induktionszeiten ermittelt. Die Dauer bis zum Anstieg der Clusteranzahl liegt bei ca. 100 min. Die Induktionszeit für das Einsetzen des Kristallwachstums liegt bei ca. 200 min. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die ersten zwei Zeitbereiche auch als ein Zeitbereich beschrieben werden können, wenn für die Clusteranzahl ein exponentielles Wachstum mit zusätzlichem konstanten Beitrag angenommen wird.

Der Kurvenverlauf stimmt für Cluster mit mindestens 21 Partikeln qualitativ mit dem beschriebenen Verlauf überein. Im dritten Bereich zeigt sich ein steilerer Anstieg in $X(t) \sim t^{4,5}$ und in $N_C(t) \sim t^{2,1}$. Dies suggeriert eine ansteigende Nukleationsratendichte. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass in Substratnähe gebildete Cluster in das Beobachtungsvolumen hineinwachsen. Dies würde mit zunehmender Zeitdauer vermehrt große Cluster erzeugen. Da nur wenige große Cluster pro Teilvolumen vorhanden sind, wirkt sich dieser Effekt für Cluster mit mindestens 21 Partikeln stärker aus, als für Cluster mit mindestens 13 Partikeln. Die Nukleationsratendichte wird im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

12.3.3 Nukleationsratendichten

Die Nukleationsratendichte kann als Funktion der Zeit bestimmt werden. Die Nukleationsratendichte J wird über

$$J(t_i) = \frac{1}{V_{\text{Gesamt}}} \frac{1}{1 - X(t_{i-1})} \frac{N_C(t_i) - N_C(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad (12.6)$$

für diskrete Zeitpunkte t_i berechnet. In der Formel stellt V_{Gesamt} das Volumen des Beobachtungsvolumens dar. Der Faktor $\frac{1}{1-X(t)}$ korrigiert auf das zur Verfügung stehende freie Volumen des Systems. Der Differenzenquotient $\frac{N_C(t_i) - N_C(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}}$ beschreibt die Änderung der Clusteranzahl zwischen zwei Zeitschritten. Die Nukleationsratendichte wird jeweils über 25 Teilvolumen gemittelt.

In Abbildung 12.3 ist die Nukleationsratendichte als Funktion der Messdauer aufgetragen. Die Datenpunkte streuen sehr stark. Die Statistik ist nicht ausreichend, um einen klaren Verlauf der Nukleationsratendichten zu bestimmen. Über eine 5-Punktglättung wird eine Trendlinie erzeugt. Mithilfe der Trendlinie lässt sich ein Anstieg der NRD mit fortlaufender Messdauer erkennen. Für Cluster mit mindestens 13 Partikeln ist der Trend insgesamt ansteigend. Die Trendlinie suggeriert eine ansteigende NRD im Zeitbereich $t < 100$ min und eine annähernd konstante NRD für spätere Zeiten. Für Cluster, die aus mindestens 21 Partikeln bestehen, ist der Anstieg der NRD annähernd linear.

Für den Zeitbereich nach der Induktionsphase $t > 100$ min wird eine Mittelung der NRD durchgeführt. Für Cluster mit mindestens 13 Partikeln ergibt sich $J = 8,3(18) \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ und für Cluster mit mindestens 21 Partikeln $J = 6,3(12) \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$.

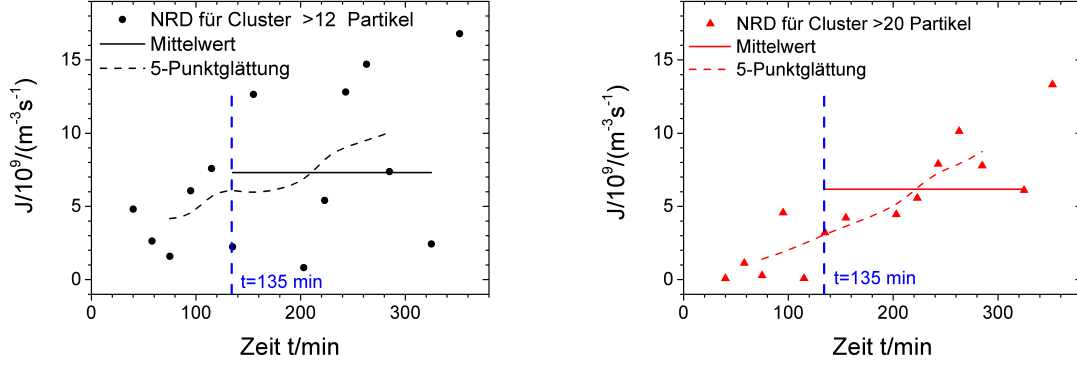


Abbildung 12.3: Nukleationsratendichte als Funktion der Zeit. Links: Für Cluster mit mindestens 13 Partikeln. Rechts: Für Cluster mit mindestens 21 Partikeln. In den Graphen ist der Mittelwert und eine Trendlinie enthalten, die über eine 5-Punktglättung erzeugt wurde.

Für den Vergleich mit anderen Messungen wird die dimensionslose Nukleationsratendichte

$$J^* = J(2a)^5 / D_s^L \quad (12.7)$$

verwendet. Für den Partikeldurchmesser wird $2a = 1,441 \mu\text{m}$ verwendet. Der DSL wurde zuvor zu $D_s^L = 1,4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt. Für die dimensionslosen NRD ergibt sich: $J^* = 3,8(9) \cdot 10^{-4}$ bzw. $J^* = 2,9(6) \cdot 10^{-4}$.

Zum Vergleich mit monodispersen HK-Systemen wird der experimentelle Volumenbruch über den polydispersen Gefriervolumenbruch $\Phi_{F, \text{poly}} = 0,5075$ und den monodispersen Gefriervolumenbruch $\Phi_{F, \text{mono}} = 0,494$ reskaliert [20]:

$$\Phi_{\text{Res}} = \frac{\Phi_{F, \text{mono}}}{\Phi_{F, \text{poly}}} \Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = \frac{0,494}{0,5075} \Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,543 \quad (12.8)$$

Der Datenpunkt ist in Abbildung 12.1 eingefügt. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung mit den dimensionslosen NRD anderer Forschungsgruppen.

12.3.4 Bestimmung der Grenzflächenspannung

Die Clustergrößenverteilung kann im Rahmen der KNT analysiert werden. Die Wahrscheinlichkeit, einen Cluster mit Clustergröße N zu erhalten, ist mit der freien Enthalpie ΔG verknüpft [100]:

$$P_N \approx H(N) / N_{\text{Gesamt}} \propto \exp(-\Delta G(N) / k_B T) \quad (12.9)$$

$H(N) / N_{\text{gesamt}}$ beschreibt die Häufigkeit, einen aus N Partikeln bestehenden Cluster vorzufinden, normiert auf die gesamte Partikelanzahl N_{Gesamt} . Die Häufigkeitsverteilung und die gesamte Partikelanzahl sind über die Clusteranalyse experimentell zugänglich. Durch Berechnung von

$$\Delta G / (k_B T) = \ln N_{\text{Gesamt}} - \ln H(N) \quad (12.10)$$

kann also die freie Enthalpie ΔG experimentell bestimmt werden.

Nach der klassischen Nukleationstheorie lässt sich die freie Enthalpie als Funktion der Clustergröße N über Gleichung 3.7 berechnen. Für die lokale Partikelanzahldichte im Cluster

wird die Partikelanzahldichte am Schmelzpunkt $\rho_M = 0,322 \mu\text{m}^{-3}$ verwendet. Wenn die Zahlenwerte in Gleichung 3.7 eingesetzt werden, ergibt sich als Anpassungsformel für die freie Enthalpie:

$$\Delta G(N) = 4,836 \cdot 2,118 \cdot \gamma \cdot N^{2/3} + \Delta\mu \cdot N \quad (12.11)$$

Die Grenzflächenspannung γ zwischen dem Cluster und dem umgebenden Fluid wird als freier Parameter behandelt.

Die Größe $\Delta\mu$ beschreibt dabei die chemische Potentialdifferenz zwischen dem Fluid und dem prä-kristallinen Cluster. Zur Berechnung des chemischen Potentialunterschieds $\Delta\mu$ wird Gleichung 3.4 verwendet. Als Gefriervolumenbruch wird der polydisperse Gefriervolumenbruch des Systems $\Phi_F = 0,5075$ eingesetzt. Zur Auswertung wird $\Delta\mu = -0,629 k_B T$ verwendet.

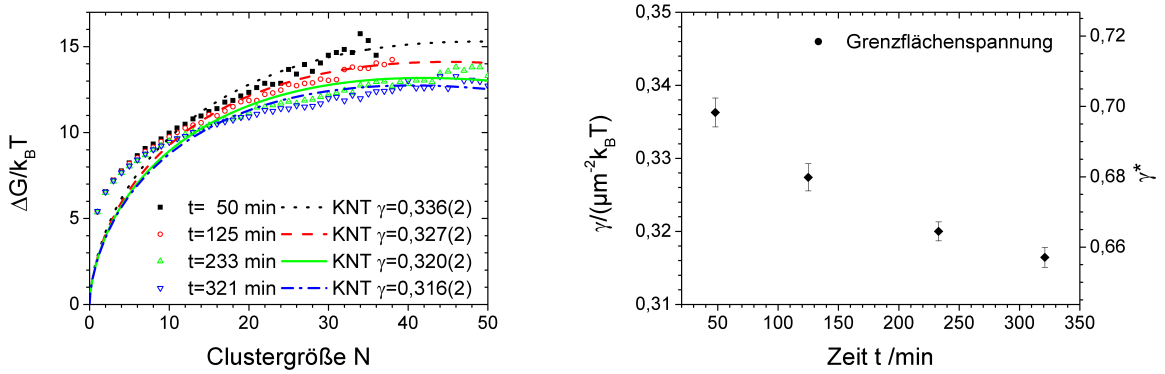


Abbildung 12.4: Links: Die Nukleationsbarriere ΔG als Funktion der Clustergröße zu verschiedenen Zeitpunkten. An den Daten ist eine KNT-Anpassung nach Gleichung 12.11 vorgenommen worden. Als Metastabilität wurde $\Delta\mu = -0,629 k_B T$ verwendet. Rechts: Dargestellt sind die zu verschiedenen Zeitpunkten über die KNT-Anpassung erhaltenen Grenzflächenspannungen. Auf der rechten Achse ist die reduzierte Grenzflächenspannung γ^* aufgetragen, die über Gleichung 3.11 berechnet wurde.

In Abbildung 12.4 links ist $\Delta G/(k_B T) = \ln N_{\text{Gesamt}} - \ln H(N)$ als Funktion der Clustergröße zu verschiedenen Zeitpunkten aufgetragen. Dabei wurden die Clustergrößen für alle Teilvolumina und über jeweils vier aufeinanderfolgende Zeitschritte gemittelt. Es zeigt sich mit fortwährender Dauer ein Absenken der Größe ΔG . An die Datensätze wurde ein Funktionsverlauf nach Gleichung 12.11 angepasst. Während für kleine Cluster große Diskrepanzen auftreten, wird der Verlauf für Clustergrößen $N \geq 10$ annähernd beschrieben. Die Abweichungen für kleine Cluster lassen sich durch die stark anisotrope Form dieser Cluster erklären. Bei großen Clustergrößen weisen die Datenpunkte eine erhebliche Streuung aufgrund der schlechteren Statistik auf. Für die genaue Form der Messgröße $\Delta G(N)$ wird zudem eine Abhängigkeit von dem angewendeten Clusterkriterium erwartet. Trotzdem beschreibt die KNT die Messgröße $\Delta G(N)$ für $\Phi_{\text{eff}}^{\text{PD}} = 0,558$ annähernd. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass mit der verwendeten Clusterdefinition nicht notwendigerweise kristalline Cluster definiert werden. Die Größe $\Delta G(N)$ bezieht sich demnach auf prä-kristalline Cluster.

Über die Anpassung werden die Grenzflächenspannungen als Funktion der Zeit bestimmt. In Abbildung 12.4 rechts ist die Grenzflächenspannung als Funktion der Zeit dargestellt. Es zeigt sich eine zeitlich abnehmende Grenzflächenspannung. Die mittlere Grenzflächenspannung ist $\gamma = 0,325(2) k_B T/\mu\text{m}^2$.

Zum Vergleich mit anderen Systemen wird die reduzierte Grenzflächenspannung aus Gleichung 3.11 verwendet. Die Berechnung erfolgt mit $d_{\text{HK}} = d_{\text{PY}} = 1,441(8) \mu\text{m}$. Man erhält $\gamma^* = 0,67(10)$.

Aus der KNT-Anpassung kann die Barrierenhöhe bestimmt werden: $\Delta G_{\text{krit}} \approx 12\text{--}15 k_B T$. Die Größe des kritischen Clusters kann ebenfalls über die KNT-Anpassung abgeschätzt werden: $N_{\text{krit}} \approx 40\text{--}50$.

Über eine Clusteranalyse konnte die Kristallisationskinetik bestimmt werden. Das Kristallisationsszenario wurde mittels Clusteranalyse anhand von ensemble-gemittelten Größen untersucht und die NRD bestimmt. Im Rahmen der KNT wurden aus der Clusteranalyse die Größen γ^* , N_{krit} und ΔG_{krit} analysiert. Nachdem bisher nur ensemble-gemittelte Größen betrachtet wurden, wird im Folgenden auf die lokalen Eigenschaften des Kristallisationsvorgangs eingegangen.

12.4 Die lokale Struktur

Die lokale Struktur der Cluster wird über die gemittelten LBOP nach Lechner und Dellago bestimmt, die bereits in Kapitel 8.7 eingeführt wurden.

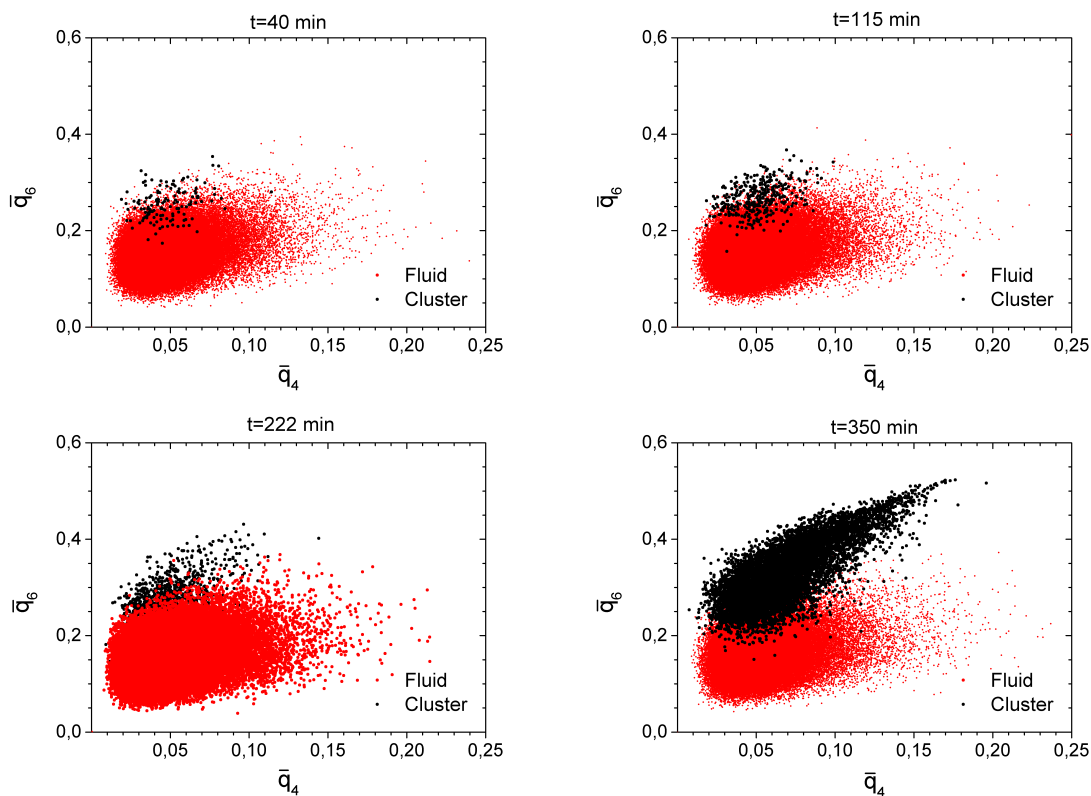


Abbildung 12.5: \bar{q}_4 – \bar{q}_6 -Karte für die Partikel der fluiden Phase und für die Clusterpartikel zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Clusterpartikel sind über das $q_6 q_6$ -Skalarprodukt definiert.

In Abbildung 12.5 sind die gemittelten Ordnungsparameter \bar{q}_4 und \bar{q}_6 zu vier verschiedenen Zeitpunkten für die Clusterpartikel für die fluiden Partikel aufgetragen. Kurz nach Beginn der Messung liegt das System fast vollständig fluid vor. Die wenigen Clusterpartikel zeichnen sich durch einen gegenüber der fluiden Konfiguration erhöhten \bar{q}_6 -Wert aus. Die \bar{q}_4 -Werte sind vergleichbar zu den Werten im Fluid. Anhand von der \bar{q}_4 – \bar{q}_6 -Karte kann zu diesem Zeitpunkt keine Zuordnung der Kristallstruktur erfolgen.

Nach 115 min hat die Anzahl der Partikel in Clustern zugenommen. Die Partikel im Cluster belegen den gleichen Bereich der \bar{q}_4 - \bar{q}_6 -Karte wie zum früheren Zeitpunkt. Es wird kein signifikanter Anstieg der lokalen Orientierung beobachtet.

Nach 222 min zeigt sich im Cluster ein Anstieg der \bar{q}_4 -Ordnungsparameter zu größeren Werten hin, einhergehend mit einem Anstieg der \bar{q}_6 -Ordnungsparameter. In diesem Bereich beginnt die Ausbildung lokaler Kristallstrukturen.

Nach 350 min zeigt sich eine klare lineare Korrelation zwischen den \bar{q}_4 - und \bar{q}_6 -Ordnungsparametern. Die Clusterpartikel zeigen Anzeichen lokaler kristalliner Symmetrien. Für die Partikel in der fluiden Phase lässt sich im gesamten beobachteten Zeitbereich keine signifikante zeitliche Veränderung der Struktur feststellen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zu frühen Zeiten die Partikelanzahl in der Clusterphase zunimmt, jedoch keine eindeutige kristalline Struktur gefunden werden kann. Dieser Zeitbereich fällt mit der Induktionsphase des Kristallisationsszenarios zusammen. Erst zu späteren Zeitpunkten $t \approx 220$ min transformieren die Partikel in der Clusterphase in eine ausgeprägte geordnete Struktur, wie durch den Anstieg des Ordnungsparameters \bar{q}_4 und des Ordnungsparameters \bar{q}_6 deutlich wird. Dieser Zeitbereich ist identisch zu der Hauptkristallisationsphase.

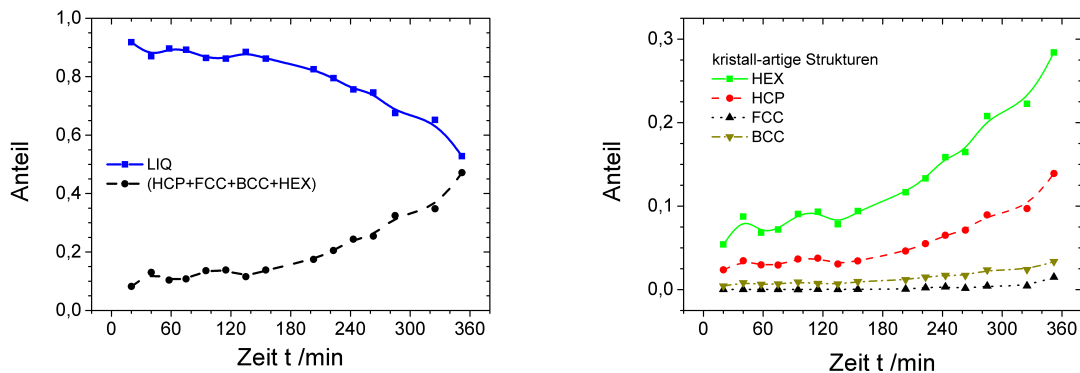


Abbildung 12.6: Anteil der fluid-artigen Strukturen (LIQ) und der kristall-artigen Strukturen (HCP, FCC, BCC, HEX) an den Clusterpartikeln. Links: Der Gesamtanteil der kristall-artigen Strukturen wird mit den fluid-artigen Strukturen verglichen. Rechts: Dargestellt sind die Anteile der verschiedenen kristall-artigen Strukturtypen. Die Strukturtypen wurden über die gemittelten LBOP nach Lechner und Dellago zugeordnet. Die verwendeten Grenzwerte sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Im Folgenden wird der Anteil der kristall-artigen Strukturen für alle Clusterpartikel untersucht. Dabei werden zuerst ensemble-gemittelte Messgrößen betrachtet. Die unterschiedlichen Strukturen wurden über die Grenzwerte aus Tabelle 8.1 definiert. Die HEX-Struktur verfügt dabei über einen hohen \bar{q}_6 -Ordnungsparameter, kann aber Anhand der Grenzwerte keiner der überprüften Kristallstrukturen zugeordnet werden. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei den HEX-Strukturen um nicht registrierte hexagonale Lagen handelt.

In der Abbildung 12.6 links ist der Anteil der kristall-artigen Strukturen im Vergleich zu dem Anteil der fluid-artigen Strukturen aufgetragen. Als kristall-artige Strukturen werden die HCP-, FCC-, BCC-, und HEX-Strukturen bezeichnet. Während der Induktionsphase können nur circa 15% der Clusterpartikel einer kristall-artigen Struktur zugeordnet werden. Die restlichen Partikel sind fluid-artig (LIQ). Erst nach ca. 200 min steigt der Anteil der Partikel in den kristall-artigen Strukturen signifikant an. In Abbildung 12.6 rechts sind die Anteile der einzelnen kristall-artigen Strukturen dargestellt. Den größten Anteil haben die HEX-

und die HCP-Strukturen. Zu einem geringen Anteil ist die BCC-Struktur vorhanden. Erst für $t > 300$ min wird die FCC-Struktur mit einem geringen Anteil vorgefunden ($\approx 1\%$). Der Anstieg der kristall-artigen Anteils nach $t \sim 200$ min ist vor allem auf einen Anstieg der HEX und der HCP-Strukturen zurückzuführen.

12.5 Die zeitliche Entwicklung einzelner Cluster

Um ein mikroskopisches Bild zu entwerfen, werden im Folgenden die zeitliche Entwicklung einzelner Cluster betrachtet. Die betrachteten Cluster sind nicht repräsentativ für das Ensemble. Sie können aber dennoch einen Einblick des Kristallisationsszenarios vermitteln.

Der Werdegang ausgewählter Cluster kann mit der Zeit verfolgt werden. Dazu werden kristall-artige Cluster, die sich zu einem späten Zeitpunkt ausgebildet haben, rückwärts in der Zeit verfolgt. Für die Clusterpartikel können die lokalen Strukturtypen als Funktion der Zeit zugeordnet werden. In Tabelle 8.1 sind die Kriterien angegeben, die für die Diskriminierung verschiedener lokaler Kristallstrukturen verwendet werden.

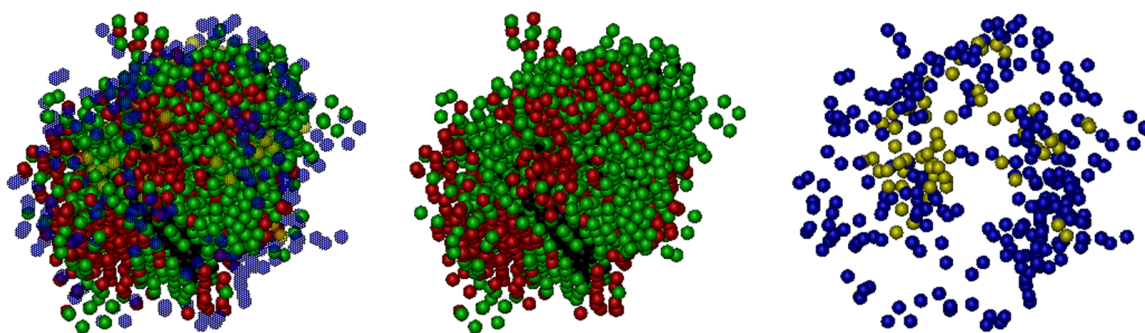


Abbildung 12.7: Die Struktur von Cluster 10 zum Endzeitpunkt. Links: Überblick. Mitte: HCP-, FCC- und HEX- Partikel. Rechts: BCC- und LIQ- Partikel. Die Strukturen sind farbkodiert dargestellt: HCP: rot; FCC: schwarz; HEX: grün; BCC: gelb; LIQ: blau. Die Definitionen der Strukturtypen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

In Abbildung 12.7 ist eine gerenderte Darstellung eines exemplarischen Clusters zu sehen. Neben einer Übersicht über alle Partikel (links) sind die HCP-, FCC- und HEX-Partikel (Mitte) sowie die BCC- und LIQ-Partikel (rechts) separat aufgetragen. Die lokale Struktur jedes Partikels ist farbkodiert dargestellt. Die HCP-, FCC- und die HEX-Strukturen treten vor allem im Inneren des Clusters auf, während die LIQ- und die BCC-Partikel vor allem an der Oberfläche zu finden sind. Im Folgenden werden deswegen die Gesamtheit der kristall-artigen Strukturen HCP-, FCC-, und HCP- als Kern bezeichnet, die BCC- und LIQ-Strukturen als Hülle.

In Abbildung 12.8 ist die zeitliche Entwicklung von mehreren Clustern dargestellt. Beim Zeitpunkt der Ersterscheinung bestehen die Cluster typischerweise aus 20–60 Partikeln. Dieser Zeitpunkt wird als Induktionszeit t_{ind} bezeichnet. Die Induktionszeiten der Cluster sind im Bereich $t_{\text{ind}}=200$ –260 min. Nach der Induktion wachsen die betrachteten Cluster an. Die Abbildungen zeigen Fluktuationen in der Clusterform. Mit zunehmender Zeitdauer nähert sich die Form einer Kugelform an.

In Abbildung 12.9 ist die Struktur des jeweiligen Kerns separat aufgetragen. Zur Erhöhung der Sichtbarkeit sind in dieser Abbildung die FCC-Partikel größer als die HCP-/HEX-Partikel

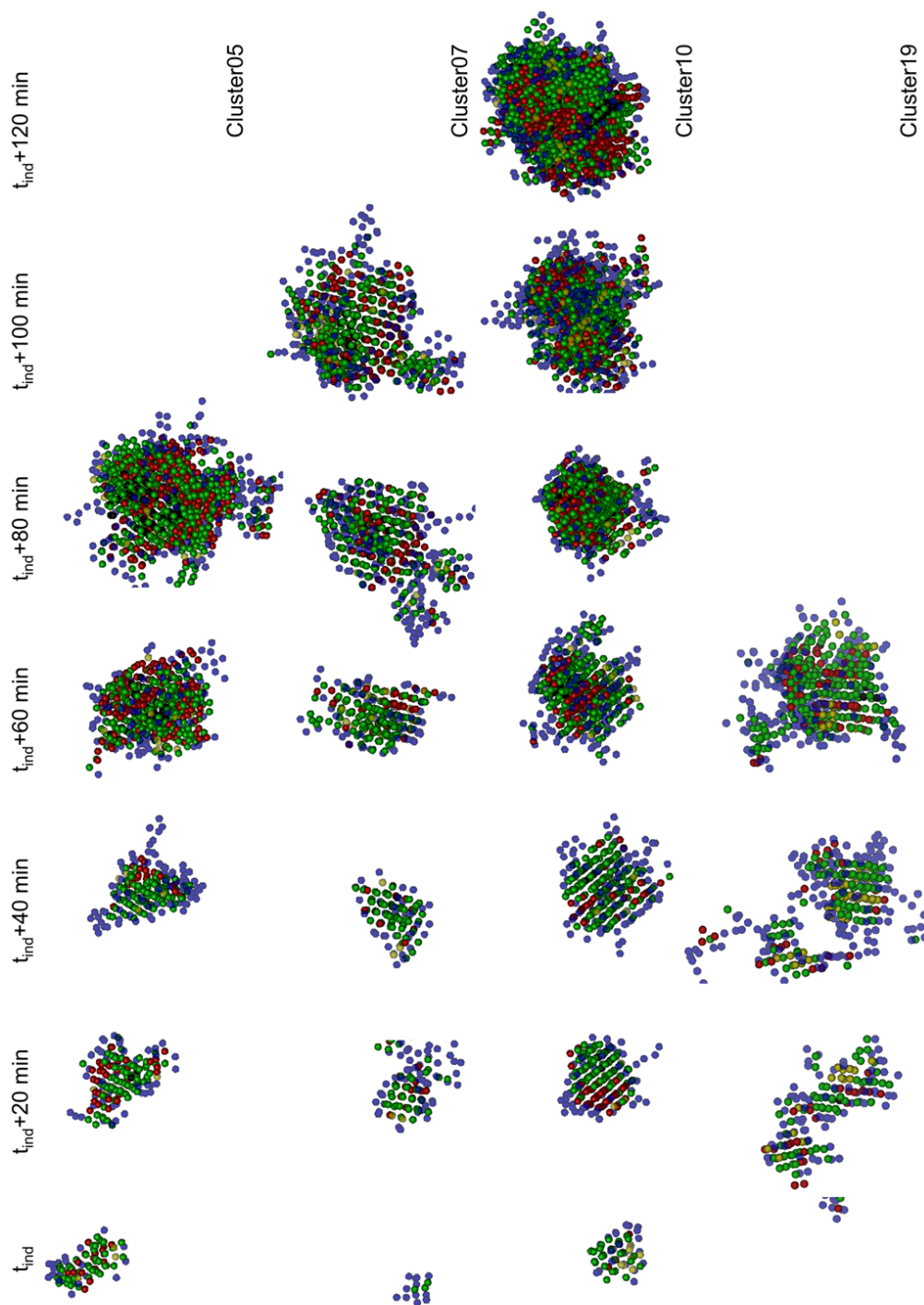


Abbildung 12.8: Die zeitliche Entwicklung mehrerer Cluster. Verschiedene Strukturen sind farbkodiert dargestellt: HCP: rot; FCC: schwarz; HEX: grün; BCC: gelb; LIQ: blau. Die Definitionen der Strukturtypen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

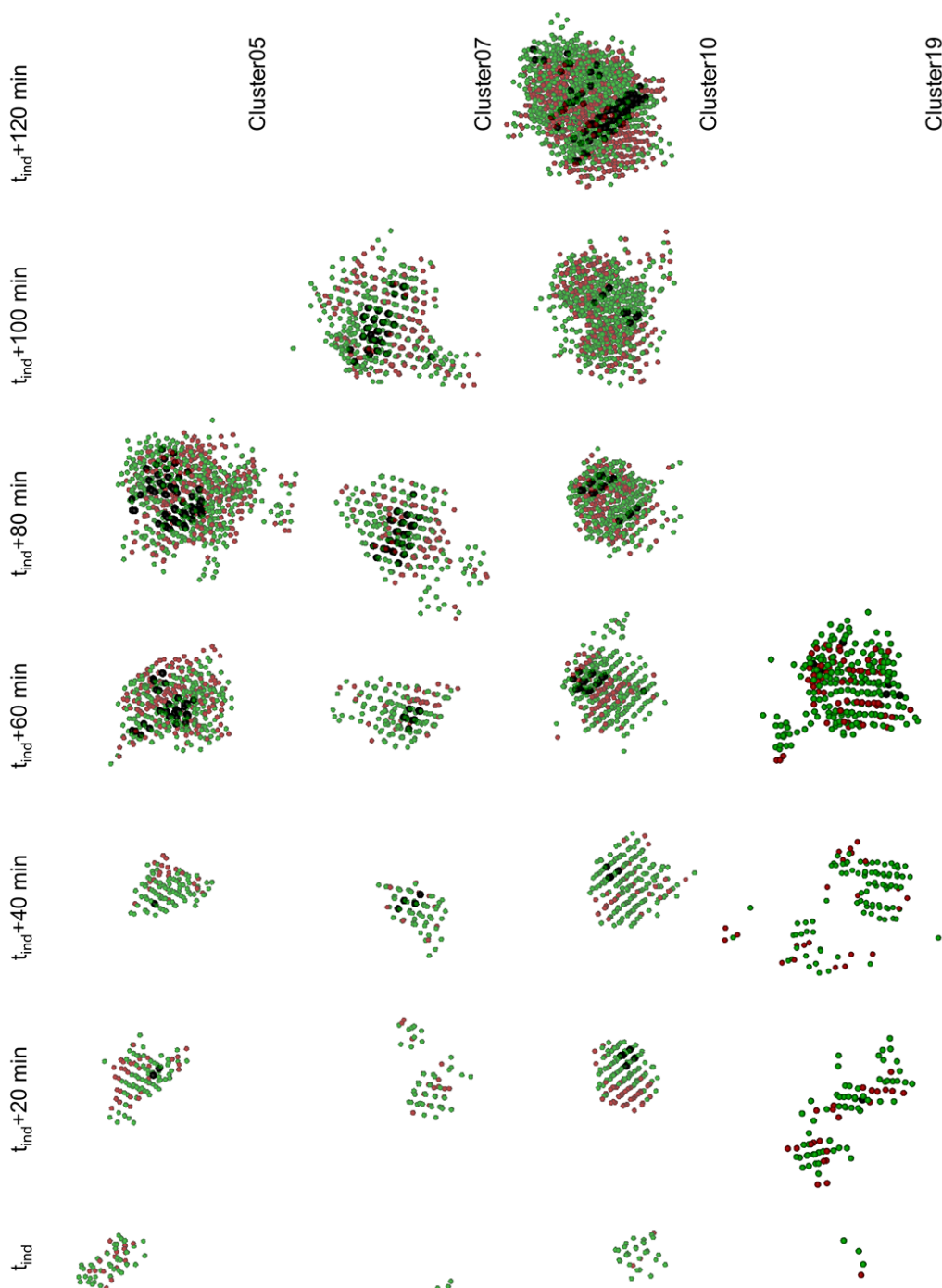


Abbildung 12.9: Die zeitliche Entwicklung mehrerer Cluster. In der Auftragung wird nur der Kern aus HEX-, HCP-, und FCC-Partikeln gezeigt. Die FCC-Partikel sind zur Erhöhung der Sichtbarkeit größer dargestellt. Verschiedene Strukturen sind farbkodiert dargestellt: HCP: rot; FCC: schwarz; HEX: grün. Die Definitionen der Strukturtypen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

dargestellt. Bereits nach 20 min lassen sich triangulär geordnete Bereiche feststellen. Mit zunehmender Messdauer zeigt sich eine klare Stapelung ausgeprägter hexagonaler Lagen in den HCP- und HEX-geordneten Kernen. Die Lagenbildung zeugt von einer hohen hexagonalen Symmetrie in den HCP- und HEX-geordneten Bereichen. Die Kerne wachsen mit der Zeit zu ausgedehnten voluminösen Objekten an. Zu Beginn sind nur vereinzelte FCC-Partikel in den Clustern zu sehen. Erst zu späteren Zeitpunkten ($t \approx t_{\text{ind}} + 60 \text{ min}$) bilden sich im Zentrum des Kerns zusammenhängende FCC-Strukturen aus. Die FCC-Strukturen bilden sich entlang der vororientierten Lagen und wachsen mit der Zeit an.

Die Dominanz der HEX-Strukturen zeigt, dass die Cluster nach der Induktion eine hohe hexagonale Nah-Ordnung aufweisen, jedoch keine kristalline Fernordnung. Diese Strukturen können mit den in der Literatur als LSC, MRCO oder Precursor bezeichneten Gebilden im Einklang gebracht werden [23, 24, 185]. Die Kristalle nukleieren nicht direkt aus dem metastabilen Fluid, sondern entstehen innerhalb einer metastabilen Precursorphase.

Die Ausbildung der FCC-Struktur im Inneren des Clusters zu späteren Zeiten legt nahe, dass die Strukturen stückweise transformieren. Beim Kristallwachstum transformieren die LIQ- und BCC-Partikel der Oberfläche vornehmlich in Bereiche mit HEX- und HCP-Ordnung. Aus diesen Bereichen können sich zu späteren Zeitpunkten FCC-Strukturen ausbilden. Der genaue Mechanismus konnte aufgrund der geringen Zeitauflösung nicht beobachtet werden.

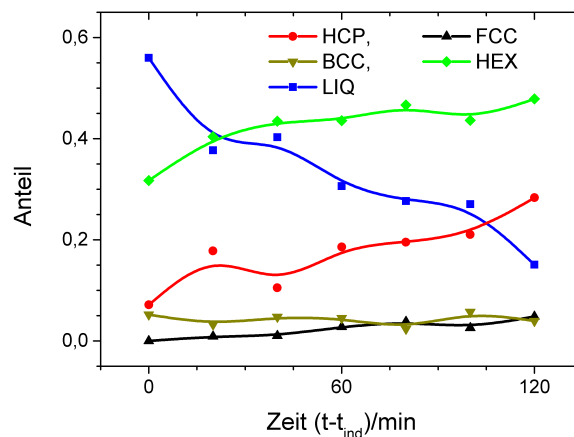


Abbildung 12.10: Der Anteil der Clusterpartikel, die in einem Strukturtyp vorliegen als Funktion der Zeit. Die Zeitmessung beginnt mit der Induktionszeit eines Clusters. Die Definitionen der Strukturtypen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Daten sind über die in Abbildung 12.8 gezeigten Cluster gemittelt. Die eingezeichneten Linien sind optische Führungslinien.

In Abbildung 12.10 sind die Anteile der verschiedenen Strukturtypen an der Gesamtpartikelanzahl für die gezeigten Cluster als Funktion der Zeit aufgetragen. Mit zunehmender Messdauer steigt der HCP- und HEX-Anteil auf Kosten der LIQ-Struktur an. FCC- und BCC-Strukturen treten nur in geringem Maße auf. Das Zeitverhalten der Struktur in dem betrachteten Cluster deckt sich qualitativ mit dem Zeitverhalten des in Abbildung 12.6 dargestellten Ensemble-Mittelwerts zu späten Zeiten.

Die Betrachtung der exemplarischen Cluster liefert eine Interpretation des ensemble-gemittelten Zeitverlaufs der Anteile der verschiedenen Strukturen: Die Cluster sind im Inneren hexagonal geordnet (HCP, FCC, HEX), auf der Oberfläche befinden sich LIQ- und BCC-Partikel. Mit zunehmender Clustergröße schrumpft der Oberflächenanteil und das Verhältnis zwischen

den umhüllenden LIQ-/BCC-Partikeln und den hexagonal geordneten Kernpartikeln nimmt ab. Der kristall-artige Anteil an der Struktur steigt demnach für einen wachsenden Cluster an.

Bisher ist ungeklärt, ob bereits vor der Bildung eines wachstumsfähigen Keims lokal korrelierte Strukturen in der unmittelbaren Umgebung des frühesten Clusters zu finden sind. Um dies zu überprüfen, wird das Skalarprodukt S_{ij} aus Gleichung 8.20 als Maß für die lokalen Strukturkorrelationen verwendet. In einer Häufigkeitsverteilung der auftretenden Skalarproduktwerte zeigen sich lokal korrelierte Partikelumgebungen durch eine Erhöhung der Häufigkeiten für $S_{ij} > 0,5$. Bei dem Vorgehen wird keine Forderung an die Anzahl nächster Nachbarn gestellt. Dadurch können auch in Bereichen, die nicht als Cluster definiert wurden, eine höhere Korrelation festgestellt werden. Zur Analyse wird die Schwerpunktskoordinate des Clusters zur Induktionszeit bestimmt. Zu verschiedenen Zeitpunkten vor, während und nach der Induktionszeit werden die S_{ij} -Werte innerhalb einer Kugelumgebung um diesen Schwerpunkt berechnet. Die Messungen werden bei verschiedenen Kugelradien durchgeführt und über mehrere Cluster gemittelt.

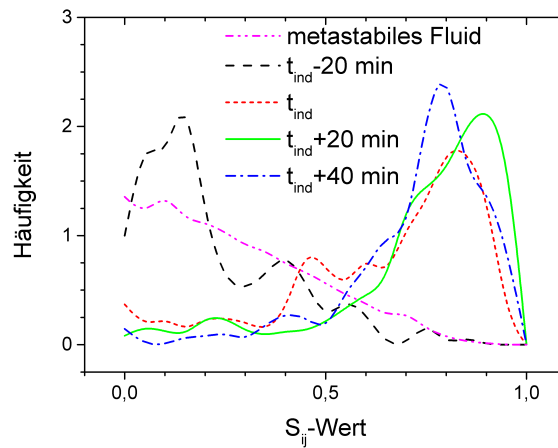


Abbildung 12.11: q_6q_6 -Skalarproduktwert in einer Kugelumgebung mit Radius $r = 2 \mu\text{m}$ um den Entstehungspunkt der Cluster. Die Datenpunkte wurden für verschiedene Zeitpunkte vor und nach dem Erscheinen der Cluster bestimmt. Die Bezeichnung „metastabiles Fluid“ fasst den Mittelwert der Häufigkeitsverteilungen zu frühen Zeiten zusammen. Die Werte wurden über vier Cluster gemittelt. Zudem wurden zur Datenglättung Spline-Funktionen verwendet.

In Abbildung 12.11 ist die Häufigkeitsverteilung der S_{ij} -Werte innerhalb einer Kugel mit Radius $r = 2 \mu\text{m}$ als Mittelwert für vier Cluster dargestellt. Die Zeitpunkte weit vor der Induktionszeit zeigen keine signifikanten Abweichungen voneinander und werden als Mittelwert dargestellt. Der Zeitbereich nahe der Induktionszeit wird gesondert betrachtet: Kurz vor der Induktionszeit ($t = t_{\text{ind}} - 20 \text{ min}$) zeigt sich innerhalb der Streuung der Datenpunkte keine signifikante Abweichung von dem Verlauf zu frühen Zeiten. Bei der Induktionszeit und danach zeigt sich hingegen ein signifikanter Anstieg im Bereich $S_{ij} > 0,5$. Demnach konnten keine strukturellen Korrelationen im metastabilen Fluid vor der Ausbildung eines nah-geordneten Clusters gefunden werden.

12.6 Diskussion

Die frühe Phase des Kristallisationsszenarios wurde an einem kolloidalen HK-Modellsystem mittels konfokaler Mikroskopie beobachtet. Dabei konnte das Nukleationsszenario zeitaufge-

löst betrachtet werden und Vergleichsgrößen wie die NRD, die Größe des kritischen Keims und die Nukleationsbarriere bestimmt werden. Ferner konnte die Grenzflächenspannung im Rahmen der KNT bestimmt werden. Im vorliegenden Fall konnte die Größe des kritischen Clusters aus der KNT-Anpassung zu 40–50 Partikeln abgeschätzt werden. Die Ergebnisse decken sich mit der direkt ermittelten Größe bei der Entstehung der wachstumsfähigen Cluster. Die Höhe der Nukleationsbarriere wurde zu $\Delta G \approx 12\text{--}15 k_B T$ bestimmt. Diese liegt in der gleichen Größenordnung wie die Nukleationsbarriere von Franke et al. ($\Delta G \approx 11 k_B T$) bei gleichem Volumenbruch [120].

12.6.1 Vergleich der Grenzflächenspannungen

Im Rahmen der KNT konnte die Grenzflächenspannung aus der Clustergrößenverteilung bestimmt werden. Für $\Phi_{\text{eff}} = 0,558$ konnte die Grenzflächenspannung der prä-kristallinen Keime während unterschiedlicher Phasen des Wachstums bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Grenzflächenspannung mit der Zeit kleiner wird. Die Werte der reduzierten Grenzflächenspannung sinken von $\gamma^* = 0,70(1)$ nach 50 min auf $\gamma^* = 0,66(1)$ nach 320 min. Während der Induktionsphase ist die Grenzflächenspannung also größer als in der Kristallisationsphase. Der Trend suggeriert, dass die Grenzflächenspannung während der Kristallisation weiter abnimmt.

Auer und Frenkel fanden für die Kristallnukleation über KNT-Anpassungen an Simulationsdaten mit dem Volumenbruch ansteigende Grenzflächenspannungen im Bereich $\gamma^* = 0,70\text{--}0,75$ für Volumenbrüche $\Phi = 0,521\text{--}0,534$ [188]. Die Simulationsdaten wurden über Umbrella Sampling erhalten. Ebenfalls über Umbrella Sampling fanden Filion et al. für den gleichen Volumenbruchbereich eine Grenzflächenspannung von $\gamma^* = 0,76$ und über eine modifizierte KNT-Anpassung $\gamma^* = 0,63$ [189]. Die Modifikation wurde eingeführt, um systematische Abweichungen zu kompensieren, die durch die Umbrella Sampling Methode entstehen.

Härtel et al. fanden für die fluid-kristalline Grenzfläche mit DFT $\gamma^* = 0,664(2)$ und über Simulationen $\gamma^* = 0,618(11)$ [190]. Davidschack et al. bestimmten die über alle Kristallfacetten gemittelte Grenzflächenspannung des Gleichgewichtskristalls zu $\gamma^* = 0,56(2)$ [191, 192].

Franke et al. analysierten die volumenbruchabhängige NRD aus Lichtstreuexperimenten im Rahmen einer modifizierten KNT mit linear ansteigender Grenzflächenspannung. Für den Schmelzvolumenbruch fanden sie $\gamma^* = 0,65(7)$ [20, 120]. In anderen Lichtstreuexperimenten wurde $\gamma = 0,50(1)$ und $\gamma = 0,54(3)$ gefunden [193].

Die in dieser Forschungsarbeit bestimmte Grenzflächenspannung stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Beobachtungen von Franke et al. überein. Zudem zeigen sich nur kleine Abweichungen zu den Daten von Filion und Härtel.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Grenzflächenspannung in diesem Experiment aus der Clustergrößenverteilung nah-geordneter Cluster bestimmt wurde. Diese sind nicht notwendigerweise kristall-artig. Zudem liegt im Experiment keine Gleichgewichtssituation vor. Dennoch liegt die gemessene Grenzflächenspannung nur ca. 20% über der fluid-kristallinen Grenzflächenspannung des Gleichgewichtskristalls [191, 192]. Die Untersuchungen legen nahe, dass die Grenzflächenspannung der Precursorbereiche ähnlich ist zu der Grenzflächenspannung eines Kristalls.

12.6.2 Vergleich der Nukleationsratendichten

Aus den Messdaten konnte die Nukleationsratendichte als Funktion der Zeit extrahiert werden. Es wurde eine ansteigende NRD beobachtet. Der Mittelwert der reduzierten NRD $J^* = 2,9(6)$.

10^{-4} ist im Einklang mit den Werten anderer experimenteller und theoretischer Arbeiten, wie aus Abbildung 12.1 ersichtlich ist. In der Abbildung wurde auch eine Abschätzung des systematischen Fehlers bei der Bestimmung des Volumenbruchs eingetragen. Um den Einfluss des Präparationsfehlers gering zu halten, müssen systematische Messungen zum Beispiel in Form einer Verdünnungsreihe durchgeführt werden.

Die gezeigten Analysen liefern Observablen, die mit Simulationen und mit Lichtstreudaten verglichen werden können. Das vorgestellte Experiment stellt die Machbarkeit für die zeitaufgelöste Analyse der Kristallisationskinetik als Funktion des Volumenbruchs unter Beweis. Diese quantitativen Untersuchungen können einen entscheidenden Beitrag zur Erklärung der Diskrepanzen der NRD zwischen Simulation und Experiment leisten. Der große Nutzen liegt darin begründet, dass auf die gleichen Analysetechniken zurückgegriffen werden kann, die auch zur Analyse der Simulationsdaten verwendet werden. Damit kann die Frage geklärt werden, ob die Abweichungen in der NRD aus den unterschiedlichen Analysemethoden resultieren oder physikalischen Ursprungs sind. Zudem können an dem vorgestellten Probensystem sowohl Konfokalmikroskopische Untersuchungen als auch Lichtstreuexperimente durchgeführt werden. Dies ermöglicht die direkte Verknüpfung der im reziproken Impulsraum gemessenen Observablen mit den lokalen Strukturen im Ortsraum. Über den Einsatz dieser komplementären Methoden an dem selben Probensystem kann ein tiefgehendes Verständnis des Erstarrungsvorgangs gewonnen werden.

12.6.3 Diskussion des Nukleationsszenarios

Es konnte ein mehrstufiges Kristallisationsszenario nachgewiesen werden. Dabei wurden bereits kurz nach Scherstopp der Probe kleine Cluster im metastabilen Fluid vorgefunden. In der Anfangsphase zeigt sich ein Anstieg der Anzahl der metastabilen Bereiche, ohne dass die Cluster wachsen. In diesem Zeitbereich bleiben die gemittelten LBOP annähernd konstant. Erst zu einem späteren Zeitpunkt ($t_{\text{ind}} \approx 200$ min) setzt die Kristallisationsphase ein. In dieser Phase ($t \sim 200$ min) zeigt sich ein isotropes Wachstum bei fortwährender Nukleation mit Wachstumsexponenten von $X \sim t^4$. In diesem Zeitbereich steigt auch die Clustergröße an und die gemittelten LBOP zeigen eine klare Strukturausbildung auf. Dieser mehrstufige Kristallisationsmechanismus ist im Einklang mit Lichtstreuuntersuchungen [16, 20, 22, 120] und mit Simulationen [24, 185] und lässt sich auf den Mechanismus der Precursor-Nukleation zurückführen.

Die auftretenden Strukturtypen in den Clustern wurden über die Zeit verfolgt. Während der Induktionsphase verbleibt der Großteil der Clusterpartikel in einer fluid-artigen (LIQ) Struktur. Die kristall-artig geordneten Partikel liegen zum Großteil in der HEX-Struktur und ein kleinerer Anteil in der HCP-Struktur vor. In der Kristallisationsphase nimmt der Anteil der HEX- und HCP-Struktur deutlich auf Kosten der LIQ-Strukturen zu.

Anhand von einzelnen Clustern kann ein mikroskopisches Bild der Nukleation entworfen werden. Nach der Induktionszeit liegen die untersuchten Cluster die prä-kristalline Bereiche vor. Diese prä-kristallinen Cluster bestehen im Inneren vornehmlich aus HEX- und HCP-geordneten Bereichen. Auf die Oberfläche befinden sich LIQ- und BCC-Strukturen. Der innere Bereich wächst mit der Zeit auf Kosten der Oberfläche an und es bilden sich hexagonale Lagen im Inneren aus. Zu späten Zeitpunkten bildet sich entlang der hexagonalen Lagen eine FCC-Struktur aus.

Die HEX-geordneten Bereiche können als Precursor bzw. Low Symmetry Cluster identifiziert werden, die in Simulationen beobachtet werden [24, 185]. In den Arbeiten von Schilling et al. werden die Low Symmetry Cluster ebenfalls über das q_6q_6 -Skalarprodukt definiert. Zwei Partikel werden als verbunden betrachtet, wenn $S_{ij} > 0,7$ gilt. Ein Partikel wird einem Low Symmetry Cluster zugeordnet, wenn für die Anzahl verbundener Nachbarn $11 > N_b > 5$ gilt. Die Definition eines Clusters in der vorliegenden Arbeit entspricht in etwa der Definition eines Low Symmetry Clusters in den Arbeiten von Schilling et al. [24, 185]. Die Definition kristalliner Cluster ist bei Schilling et al. wesentlich strenger als die Clusterdefinition in der vorliegenden Arbeit: Ein Partikel ist kristallin, wenn $N_b > 10$ gilt. Die verwendeten Schwellenwerte werden in Kapitel 8.7 diskutiert.

Die Beobachtungen sind im Einklang mit dem Precursorwachstum, das in Lichtstreuexperimenten gefunden und durch Simulationen bestätigt wurde. Diese Precursor weisen eine hohe lokale Ordnung auf, ausgezeichnet durch einen hohen Hauptpeak im Strukturfaktor, bilden aber keine langreichweitige Ordnung aus [16, 21, 24].

Der mikroskopische Werdegang zeigt, dass die Oberfläche des Precursors – die LIQ- und die BCC-geordneten Partikel – in eine hexagonale Symmetrie (HEX- oder HCP-Konfiguration) übergehen. Im Inneren des Clusters bilden sich hexagonale Lagen aus, die später in FCC-Bereiche konvertieren. Dies im Einklang mit den Untersuchungen von Tan et al., die in der prä-kristallinen Bereichen Strukturumwandlungen von HCP nach FCC und von BCC nach HCP beobachten, aber keine direkte Umwandlung zwischen BCC und FCC [17].

Unmittelbar vor der Entstehung der wachstumsfähigen Cluster wurden keine strukturellen Korrelationen im metastabilen Fluid vorgefunden. In dem Fall muss aber auch auf die geringe Zeitauflösung und die geringe Statistik von nur fünf untersuchten Clustern verwiesen werden.

13 Kristallisation an hexagonal strukturierten Substraten

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zum Kristallisationsmechanismus an hexagonal strukturierten und an glatten flachen Substraten vorgestellt. Der erste Abschnitt behandelt den Stand der Forschung. Im zweiten Abschnitt wird die Datenerfassung beschrieben. In den darauffolgenden Abschnitten werden Untersuchungen mit verschiedenen Analysemethoden beschrieben und diskutiert. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse zusammengefasst.

13.1 Forschungsstand

Die heterogene Nukleation an flachen Wänden wurde im Hartkugelsystem simuliert und es wurde gezeigt, dass ein Hartkugelmkristall die glatte Wand vollständig benetzt [19, 194]. Die Benetzung erfolgt über die (111)-FCC Ebene. Die Nukleationsbarriere sinkt um zwei Größenordnungen, aber sie verschwindet nicht vollständig, aufgrund der Linienspannung des Keims [19].

Franke et al. untersuchten das Kristallisationsverhalten eines kolloidalen Hartkugelsystems in der Nähe einer flachen, harten Wand mit Lichtstreuungsmethoden [22]. Die Induktionszeiten und die Nukleationsratendichten der Wandnukleation verhalten sich als Funktion der Metastabilität annähernd konstant. In Wandnähe sind die Induktionszeiten wesentlich kürzer als bei der Bulk-Kristallisation, im Einklang mit der Erwartung bei einer reduzierten Nukleationsbarriere. Die Wand wurde vollständig benetzt vorgefunden, wie in Simulationen vorhergesagt wurde [19].

Sandomirski et al. beobachteten die Kristallbildung von HS-Kolloiden nahe einer flachen, harten Wand mittels Konfokalmikroskopie [164]. Sie fanden eine sehr kurze Induktionszeit und ein fast lineares Wachstumsszenario vor. Bereits zu Beginn der Messungen wurden mehrere partiell orientierte Lagen auf dem Substrat ausfindig gemacht. Die Kristalle lagen vornehmlich in FCC-Ordnung vor, aber auch HCP-Stapelungen wurden zu einem gewissen Teil vorgefunden. Es wurde eine nicht-monotone Abhängigkeit der Kristallwachstumsrate vom Volumenbruch festgestellt. Die Wachstumsfront konnte über das lokale Dichteprofil bestimmt werden und die Breite des fluid-kristallinen Grenzbereichs zu 8–16 Lagen bestimmt werden. Über das lokale Dichteprofil konnte zudem die Anwesenheit einer Verarmungszone vor der Wachstumsfront verifiziert werden, im Einklang mit früheren Beobachtungen [48, 195].

Periodisch strukturierte Substrate werden in den Materialwissenschaften zur Kontrolle des Kristallwachstums verwendet [33, 34]. Eine klassische Beschreibung der heterogenen Nukleation auf strukturierten Substraten existiert bisher nicht. Die heterogene Kristallisation harter Kugeln in Anwesenheit eines strukturierten Wand wurde in Experimenten [39, 40, 196] und Simulationen studiert [35–38, 95, 96, 197–199]. Durch die Verwendung strukturierter Substrate können metastabile Kristallstrukturen stabilisiert werden und die Kristallorientierung vorgegeben werden.

In einer neuen Veröffentlichung untersuchten Dorosz et al. die Nukleation und das Kristallwachstum im monodispersen HK-System an flachen, strukturierten Substraten mit MD-Simulationen [36]. In Anwesenheit von hexagonal strukturierten Substraten fanden sie als

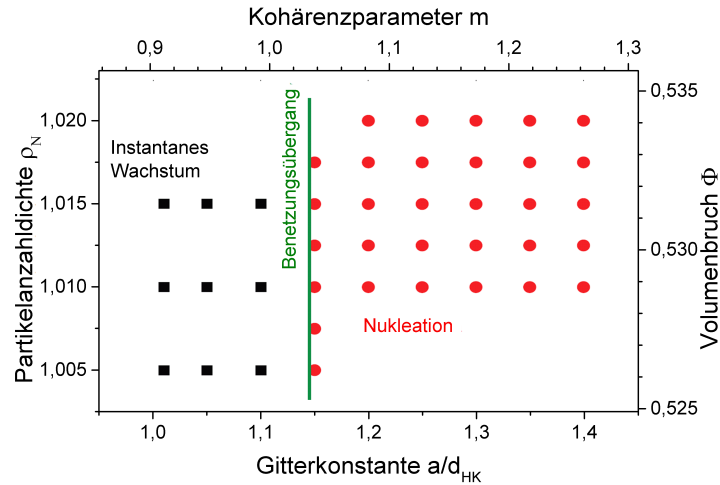


Abbildung 13.1: Benetzungsdiagramm als Funktion des Gitterabstands a in Einheiten des Partikeldurchmessers d_{HK} . In der Abbildung sind die linke und untere Achse aus der Originalveröffentlichung übernommen. Die obere und die rechte Achse sind die korrespondierenden Größen m und Φ , die in der vorliegenden Forschungsarbeit verwendet werden. Es bilden sich 3 Bereiche aus: Für $m \leq 1,04$ benetzt die kristalline Phase das Substrat vollständig, das Wachstum setzt instantan ein. Im Bereich $m = 1,04$ – $1,26$ benetzt das Substrat nur teilweise. In diesem Szenario erfolgt die Kristallisation über heterogene Nukleation kristalliner Inseln, die anschließend anwachsen. Für $m > 1,30$ konnte kein Kristallwachstum beobachtet werden. Die Graphik wurde aus [36] übernommen und leicht abgeändert.

Funktion des in Gleichung 3.21 definierten Kohärenzparameters drei verschiedene Szenarien. Abbildung 13.1 fasst die drei Bereiche zusammen:

- Für $m < 1,04$ beobachteten sie eine vollständige Benetzung des Substrats mit der kristallinen Phase und ein instantanes Wachstum. Es konnte für den Fall eine kommensurable Situation nachgewiesen werden.
- Für $1,04 < m < 1,26$ wurde heterogene Nukleation an einem unvollständig benetzten Substrat beobachtet. Die Kristallisation setzte zeitverzögert ein. In diesem Fall konnte eine inkommensurable Situation vorgefunden werden.
- Für $m > 1,30$ wurde die Ausbildung heterogen nukleierter Kristalle über die zugänglichen Zeitskalen vollständig unterdrückt.

In der kommensurablen Situation verläuft die Kristallisation lagenweise über sukzessive Adaption der Struktur der angrenzenden Lage. Auf inkommensurablen Substraten bilden sich kristalline Inseln, die anschließend lateral wachsen und letztendlich zu einer geschlossenen Lage zusammenwachsen. Die Kristallisation wird unterdrückt, wenn der Unterschied zwischen dem Substratgitter und dem Gitter des Gleichgewichtskristalls zu groß wird. Die Untersuchungen zeigen einen Benetzungsübergang unter Variation des Kohärenzparameters. Eine experimentelle Bestätigung des vorhergesagten Benetzungsübergangs ist bisher noch nicht erfolgt.

Neben der Variation des Substratgitterabstands kann auch die Struktur des Substrats variiert werden. Die Verwendung von Gittergeometrien, die nicht dem Gleichgewichtskristall entsprechen, unterdrückt in der Regel die Ausbildung der kristallinen Strukturen. Geeignete Gittergeometrien können jedoch die Ausbildung metastabiler Kristallstrukturen fördern und über längere Zeiten stabilisieren [35, 200].

Fragestellungen In dieser Arbeit wird die Kristallisationskinetik an glatten und an hexagonal strukturierten Substraten mit verschiedenen Kohärenzparametern untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei die Wachstumskinetik als Funktion des Kohärenzparameters im Vergleich zum glatten Substrat. Ferner wird die Kristallorientierung und die Kristallmorphologie untersucht.

Ein wichtiges Ziel dieser Forschungsarbeit ist die experimentelle Überprüfung des von Dorosz et al. vorhergesagten Benetzungsübergangs bei $m \approx 1,04$. Als Methoden stehen dazu steht die Analyse der Wachstumskinetik zur Verfügung. Ferner könne die Benetzungswinkel der kristallinen Phase auf dem Substrat über eine direkte Observation der Cluster bestimmt werden.

13.2 Datenaufnahme

Die Präparation der strukturierten Substrate wurde bereits in Abschnitt 9.4 beschrieben. Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Proben vorgestellt. Anschließend wird die Positionierung des Probenausschnitts und die Charakterisierung des Substrats erklärt. Im letzten Teil wird der Messvorgang dargelegt.

13.2.1 Vorstellung der Proben

Wie in Kapitel 9.4 beschrieben, werden Probengefäße mit periodisch strukturierten Substratböden hergestellt. Um identische Volumenbrüche bei Messungen an unterschiedlichen Kohärenzparametern zu gewährleisten, wird eine Probe hergestellt, auf der vier verschiedene Substratbeschichtungen mit den Partikelgrößen 1,23–1,71 μm vereint vorzufinden sind. Das entspricht Kohärenzparametern im Bereich $m=0,78$ –1,08. Jeder Beschichtung ist ein Areal von $\sim 10 \text{ mm}^2$ auf dem Deckglas zugeordnet.

Die Probe mit vier verschiedenen hexagonal strukturierten Substraten wurde auf den Volumenbruch $\Phi_{\text{eff}} = 0,541$ nahe dem Schmelzvolumenbruch präpariert. An dieser Probe kann der Kristallisationsvorgang mit Kohärenzparametern im Bereich $m = 0,78$ –1,08 bei identischem Volumenbruch untersucht werden. In diesem Bereich wird nach Dorosz et al. [36] ein Übergang von einer kommensurablen Situation in eine inkommensurable Situation erwartet. Zudem wurde eine Probe mit einem deutlich größeren Kohärenzparameter $m = 1,48$ (Partikelgröße 2,33 μm) hergestellt und der Volumenbruch auf $\Phi_{\text{eff}} = 0,541$ eingestellt. Als Referenz wird eine Probe mit einem glatten Substrat mit $\Phi_{\text{eff}} = 0,533$ präpariert.

13.2.2 Positionierung des Probenausschnitts

Bereits vor der Befüllung der Probengefäße werden die verschiedenen Substratbeschichtungen mit einem Hellfeldmikroskop untersucht. Dabei werden kristalline Körner mit mindestens 100 μm Ausdehnung über die Fast Method gesucht [64] und deren Positionen auf der Rückseite des Deckglases mit einem feinen Folienstift markiert. Anhand der Markierungen können die Positionen der kristallinen Bereiche wiedergefunden werden. Die Markierungen werden auf die Oberseite eines Musterdeckglases übertragen und von der Probe entfernt. In einer Ecke von Probendeckglas und Musterdeckglas sowie auf der Objekthalterung wird ein Referenzpunkt eingezeichnet. Wenn diese Punkte übereinander liegen, sind die Markierungen auf dem Muster mit den Messpositionen der Probe deckungsgleich. Die Probenposition kann über das Musterdeckglas voreingestellt werden. Indem die Probe an der selben Position fixiert wird, kann die Vorpositionierung mit einer Genauigkeit von $\sim 0,3 \text{ mm}$ erfolgen.

Die Positionierung der Probe muss über das Musterdeckglas erfolgen, da die befüllten Probengefäße nicht mehr über Durchlichtmikroskopie betrachtet werden können. Zudem löst sich

die Farbmarkierung in dem verwendeten Immersionsöl ab. Dadurch vermindert sich einerseits die optische Qualität des Abbildungssystems, andererseits verblasst die Markierung im Laufe der Untersuchung.

Zur Charakterisierung der Substratbeschichtung wird das Konfokalmikroskop als Reflexionsmikroskop verwendet. Dazu wird die Argon-Laserlinie $\lambda = 456 \text{ nm}$ verwendet, die den Farbstoff nicht anregt. Das zurückgestreute Licht ermöglicht die Untersuchung der Substratbeschichtung auf Einzelpartikelebene. Man erhält Informationen über die genaue Position der Substratpartikel, die Orientierung der Substratstruktur und über Defekte und Korngrenzen. Die Probenposition wird verfahren, bis sich der zu untersuchende Bereich mittig im Beobachtungsfenster befindet. Die Positionierung dauert typischerweise 2–5 Minuten. Wenn der Suchvorgang länger dauert, wird die Suche abgebrochen und nach erneuter Scherschmelzung der Probe wiederholt. Dadurch wird sichergestellt, dass das frühe Stadium der Kristallisation beobachtet werden kann.

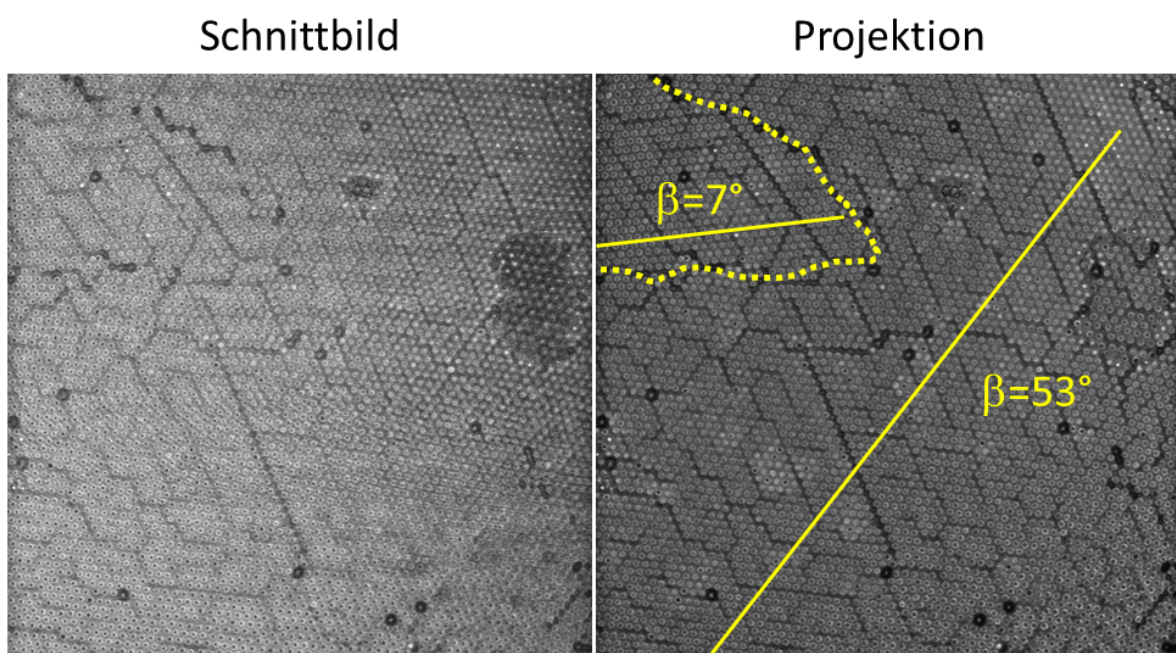


Abbildung 13.2: Über Rückreflexion ermittelte Substratbeschichtung für die Beschichtung mit $1,23 \mu\text{m}$ Partikeln. Links: Konfokalmikroskopische Aufnahme eines 2D-Schnittbilds. In der Bildmitte sind Interferenzringe zu erkennen, die durch Reflexion des kohärenten Laserstrahls an dem Deckglas erzeugt werden. Rechts: Standardabweichung der Pixelintensität in einer z -Serie. Die Orientierungswinkel verschiedener orientierter Bereiche sind angegeben. Die Korngrenzen sind mit einer gestrichelten Linie markiert.

In Abbildung 13.2 links ist die reflektierte Intensität an der $1,23 \mu\text{m}$ Beschichtung dargestellt. Dem Streulicht sind Reflexionen vom Deckglas überlagert. Diese führen zu einem Interferenzmuster in der Mitte des Bildausschnitts, das sich beim Durchfahren der Fokalebene verändert. Um störende Artefakte aus den Bildern zu eliminieren, wird eine 3D-Bilderserie aufgenommen, bei der die Wandstrukturierung in einer Reihe optischer Schnitte mit Schrittweite 50 nm abgerastert wird. Die 3D-Bilder werden auf eine zweidimensionale Darstellung projiziert. In Abbildung 13.2 rechts ist die Projektion der Standardabweichung zum gleichen Probenausschnitt dargestellt. Die Standardabweichung liefert einen guten Kontrast zwischen den Partikelpositionen und den Zwischenräumen. Die Interferenzartefakte werden bei dieser Methode

unterdrückt. Die beschriebene Methode ermöglicht die Zuordnung verschieden orientierter Bereiche und die Bestimmung der Orientierungswinkel bezüglich einer Referenzachse.

13.2.3 Messvorgang

Vor den mikroskopischen Untersuchungen werden die Proben schergeschmolzen, um vororientierte Partikelansammlungen zu vermeiden. Die Zeitmessung startet mit dem Fixieren der schergeschmolzenen Probe auf dem Mikroskopietisch. Nach der Einstellung der Probenposition wird ein Beobachtungsvolumen in unmittelbarer Nähe zum Substrat in einer Zeitserie beobachtet. Die Messungen starten jeweils 40–60 μm von der Wand entfernt und enden knapp unterhalb des Deckglases. Jede Messung dauert typischerweise 90 Sekunden. In fünf Minuten Intervallen wird das Beobachtungsvolumen über einen Zeitraum von 2–4 Stunden gemessen.

Es werden Volumina der Größe $82 \times 82 \times 40 \mu\text{m}^3$ untersucht. Die digitale Auflösung ist $1024 \times 1024 \times 320$ Voxel. Die Größe eines Voxels ist lateral 80,2 nm und axial 251,8 nm, im Einklang mit dem Abtasttheorem (siehe Abschnitt 6.2.3). Aus den volumetrischen 3D-Aufnahmen werden die Partikelkoordinaten über die OSF-Anpassung bestimmt. Im Beobachtungsvolumen befinden sich typischerweise $\sim 10^5$ Partikel.

13.3 Das Lagenwachstum

Das Substrat gibt eine konkrete Vorzugsrichtung des Kristallwachstums vor. Deswegen wird zunächst das Wachstum in z -Richtung über das axiale Dichteprofil und über die Lagenbildung betrachtet.

13.3.1 Das Dichteprofil

Aus den Koordinaten wird das lokale Dichteprofil als Funktion des Abstands zum Substrat bestimmt. Dazu wird ein Histogramm $H(z)$ erstellt, in dem die Partikel gezählt werden, die in das Höhenintervall $[Z; Z + \Delta Z]$ fallen¹. Das Histogramm wird mit dem Partikelvolumen $V_P = \pi/6 \cdot d_{\text{HK}}^3$ und dem Volumeninhalt eines Schnittes $V_S = \Delta Z X Y$ normiert:

$$H_N(z) = \frac{H(z)V_P}{V_S} = \rho_N(z) V_P = \Phi_1(z) . \quad (13.1)$$

Das Partikelvolumen V_P wurde über den PY-Durchmesser d_{PY} berechnet. Durch die Normierung entspricht das Dichteprofil definitionsgemäß dem lokalen Volumenbruch $\Phi_1(z)$.

In Abbildung 13.3 ist das lokale Dichteprofil nahe dem flachen glatten Substrat zu zwei verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Im Allgemeinen bilden sich drei Bereiche aus:

1. Lagenzone: Nahe der Wand befinden sich die Partikel in scharf definierten Lagen. Dieser Bereich ist durch scharfe Peaks gekennzeichnet, zwischen denen das Dichteprofil auf Null absinkt. Die Peakhöhe zeigt nur eine geringe Variation. In Abbildung 10.8 ist die 2D-Paarverteilungsfunktion für Ebenen parallel zum Substrat dargestellt. Diese bestätigt die Ausbildung der hexagonalen (111)-FCC Lage parallel zum Substrat.

¹An dieser Stelle muss sichergestellt werden, dass die z -Achse der Koordinaten senkrecht zum Gefäßboden steht. Zu diesem Zweck wurde ein IDL-Algorithmus implementiert, der die Verkippung des Gefäßbodens anhand der Partikelkoordinaten der untersten Lage berechnet und die Koordinaten dementsprechend korrigiert. Der IDL-Code ist in Anhang B.1.2 zu finden.

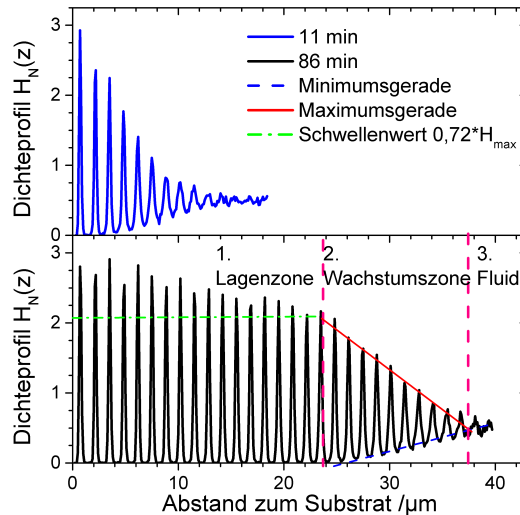


Abbildung 13.3: Lokales Dichteprofil an einem flachen Substrat ($\Phi_{\text{eff}} = 0,533$). Oben: nach 11 min. Unten: nach 86 min. Das Substrat befindet sich bei $z = 0 \mu\text{m}$. Eingezeichnet sind zudem die drei Kriterien, die zur Separation des kristallinen Bereichs vom Wachstumsbereich verwendet werden. Anhand des Dichteprofiles können die Lagenzone, die Wachstumszone und der fluide Bereich unterschieden werden.

2. Wachstumszone: Innerhalb der Wachstumszone sind die meisten Partikel in Lagen angeordnet. Einige Partikel halten sich aber auch zwischen zwei Lagen auf. Das Dichteprofil sinkt nicht mehr vollständig auf null und die Peakhöhe verringert sich als Funktion des Wandabstands. Am Übergangspunkt zwischen dem Lagenregime und der Wachstumszone steigen die Minimumswerte erstmals und die Peakhöhen zeigen einen scharfen Abfall. Die Peakhöhen können innerhalb der Wachstumszone näherungsweise über eine abfallende Gerade beschrieben werden (Maximumsgerade). Ebenso kann die Tiefe der Minima in diesem Bereich über eine ansteigende Gerade beschrieben werden (Minimumsgerade). Der Beginn der Wachstumszone kann aus dem Schnittpunkt der Minimumsgerade mit der x-Achse bestimmt werden. Alternativ kann der Beginn der Wachstumszone mit dem Abstand identifiziert werden, an dem sich die Peakhöhen nicht mehr über die abfallende Maximumsgerade beschreiben lassen. Die über beide Methoden extrahierten Übergangspunkte stimmen gut miteinander überein.
3. Fluid: In weiter Entfernung zum Substrat ist das System isotrop. Dort findet im beobachteten Zeitfenster keine Lagenbildung statt und die 3D-Paarverteilungsfunktion zeigt die typische Struktur eines Hartkugelfluids. Der Beginn des fluiden Bereichs wird über den Schnittpunkt zwischen Maximums- und Minimumsgerade bestimmt.

Kurz nach Beginn des Messvorgangs ($t = 11 \text{ min}$) zeigt sich eine dünne Lagenzone von 2–3 Lagen. Dahinter beginnt die Wachstumszone, die sich über ~ 8 Lagen erstreckt. Im Abstand $15 \mu\text{m}$ hat das System den fluiden Grenzfall erreicht. Mit fortlaufender Messdauer nimmt die Breite der Lagenzone zu. Die Lagenpositionen bleiben zeitlich nahezu unverändert. Dabei wird keine signifikante Änderung beim Übergang zwischen Lagenregime und Wachstumszone beobachtet. Die Breite der Wachstumszone misst zeitlich konstant 8–10 Lagen.

Für die strukturierten Substrate verhält sich das Dichteprofil analog zu dem in Abbildung 13.3 dargestellten Fall. Lediglich die Ausprägung der ersten Lage zeigt eine starke Abhängigkeit von der Substratstruktur.

13.3.2 Die zeitliche Entwicklung der Lagenzone

Die Breite der Lagenzone nimmt mit der Zeit zu. Um den Wachstumsprozess zu beschreiben, wird in diesem Abschnitt die Lagenanzahl in der Lagenzone bestimmt und die zeitliche Entwicklung der Lagenanzahl betrachtet. Zur automatisierten Bestimmung der Lagenanzahl wird die Höhe jedes Peaks mit einem Schwellenwert verglichen. Wenn die Höhe eines Peaks den Schwellenwert überschreitet, wird der Peak der Lagenzone zugeordnet, ansonsten nicht. Der Schwellenwert wird auf 72% der maximalen Peakhöhe festgesetzt. Dieser Wert wurde so gewählt, dass er mit dem Übergangspunkt zwischen Lagenzone und Wachstumszone korrespondiert, der über die Maximums- / bzw. Minimumsgerade ermittelt wurde. Das Kriterium ermöglicht eine einfachere automatisierte Datenanalyse als die Maximums- bzw. Minimumsgerade. Die drei vorgestellten Kriterien sind in Abbildung 13.3 zum Vergleich eingezeichnet.

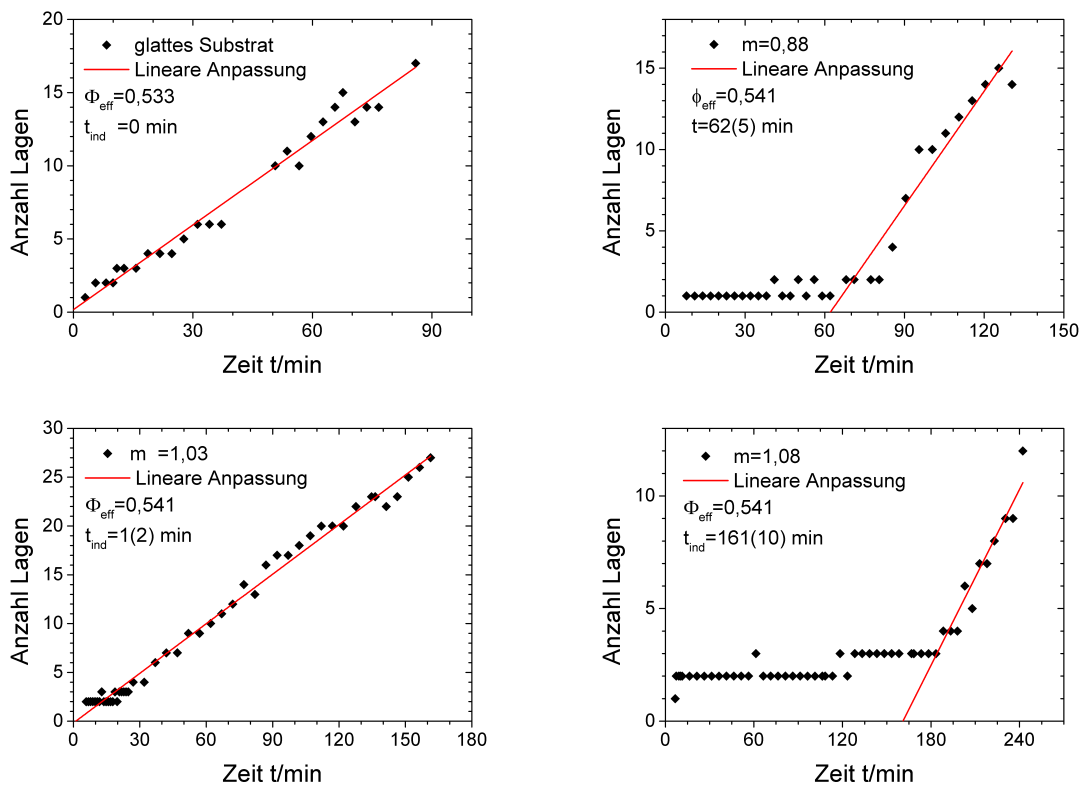


Abbildung 13.4: Anzahl der Lagen in der Lagenzone aufgetragen gegen die Messdauer. Oben links: glattes Substrat. Oben rechts: hexagonal strukturiertes Substrat mit $m = 0,88$. Unten links: $m = 1,03$. Unten rechts: $m = 1,08$.

In Abbildung 13.4 ist die Lagenanzahl als Funktion der Messdauer für verschiedene Kohärenzparameter zusammengefasst. Es werden zwei unterschiedliche Zeitverhalten beobachtet. Für das glatte Substrat und für den Kohärenzparameter $m = 1,03$ wächst die Lagenanzahl instantan an. Der zeitliche Verlauf der Lagenanzahl lässt sich gut mit einem linearen Anstieg beschreiben. Über den Schnittpunkt der Kurve mit der Zeitachse wird die Induktionszeit bestimmt. Für das glatte Substrat und für den Kohärenzparameter $m = 1,03$ sind die Induktionszeiten $t_{\text{ind}} = 0-2$ min vernachlässigbar.

Bei den Kohärenzparametern $m = 0,88$ und $m = 1,08$ ändert sich die Lagenanzahl zu Beginn nur sehr langsam. Nachdem einige Zeit verstrichen ist, ändert sich das Zeitverhalten: Die Anzahl der Lagen nimmt wesentlich schneller zu. Der Anstieg im hinteren Zeitbereich

kann über eine Geradengleichung beschrieben werden. Für diese Kohärenzparameter werden Induktionszeiten von über einer Stunde beobachtet.

Innerhalb des zur Verfügung stehenden Zeitfensters kann an dem strukturierten Substrat mit $m = 1,48$ kein Anstieg in der Lagenanzahl festgestellt werden. Die Induktionszeiten werden im Abschnitt 13.6 diskutiert.

13.4 Die Struktur der Lagen

Die Partikel in der Lagenzone und in der Wachstumszone können einer Lage zugeordnet werden. Dazu werden alle Partikel zu einer Lage gezählt, deren z -Positionen zwischen den lokalen Minima liegen, die einen Peak begrenzen. Die Einordnung in Lagen ermöglicht die Analyse der lokalen strukturellen Eigenschaften. Kristalline Bereiche und Defektstellen können lokal zugeordnet werden. Zudem können für die kristallinen Bereiche Orientierungswinkel bestimmt werden.

13.4.1 Voronoi-Zerlegung

Für die lokale Strukturanalyse wird entlang einer Lage eine Voronoi-Zerlegung durchgeführt. Das Resultat der Zerlegung entspricht einer Wigner-Seitz-Zelle für unregelmäßig geformte Einheitszellen im Ortsraum. Mittels Voronoi-Zerlegung können die Nachbarpartikel zugeordnet und die Aufteilung der Fläche auf die Partikel anschaulich nachvollzogen werden.

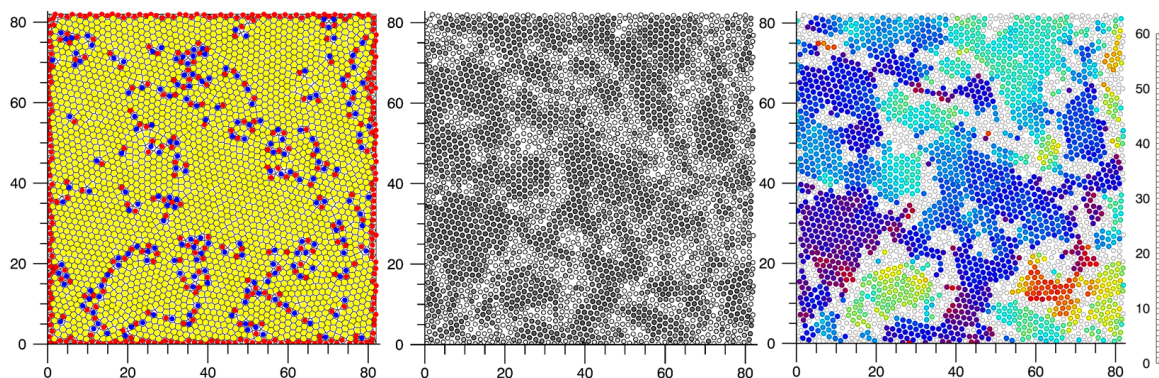


Abbildung 13.5: Verschiedene Darstellungen der ersten Lage an dem glatten Substrat drei Minuten nach Messbeginn. Die Achsenskalierungen sind jeweils in μm angegeben. Links: Voronoi-Zerlegung. Die Zellen sind über die Anzahl nächster Nachbarn N_b eingefärbt. Rot: $N_b < 6$. Gelb: $N_b = 6$. Blau: $N_b > 6$. Mitte: Der hexatische Ordnungsparameter $|\Psi_6|$ ist auf einer Grauwertskala dargestellt: Schwarz entspricht einer hohen Ordnung ($|\Psi_6| = 1$), weiß einer niedrigen Ordnung ($|\Psi_6| = 0$). Rechts: Der lokale Orientierungswinkel β aus Gleichung 13.2 ist für die kristallinen Partikel farbkodiert dargestellt. Die Farbskala (ganz rechts) ist im Gradmaß angegeben und periodisch.

In Abbildung 13.5 links ist die Voronoi-Zerlegung der untersten Lage an dem flachen Substrat drei Minuten nach Messbeginn gezeigt. Die Anzahl der nächsten Nachbarn ist über eine Farbkodierung hervorgehoben. Über das gesamte Sichtfeld erstrecken sich regelmäßige wabenförmige Zellen mit jeweils sechs Nachbarzellen. Diese Bereiche sind kristallin geordnet. Es können aber auch Defekte und Korngrenzen festgestellt werden. Korngrenzen zeichnen sich durch Linien aus, an denen abwechselnd mehr und weniger als sechs Nachbarn vorkommen. Defekte zeichnen sich durch Dubletten aus, von denen eine Zelle mehr und eine weniger als sechs Nachbarn hat. Im Randbereich ist die Anzahl nächster Nachbarn stets kleiner als sechs.

13.4.2 Die 2d-Ordnungsparameteranalyse

Die lokale Struktur in einer Ebene wird über hexatische Ordnungsparameter bestimmt. Diese wurden bereits in Abschnitt 8.5.1 eingeführt. Dazu wird der Satz nächster Nachbarn aus der Voronoi-Zerlegung verwendet. Für die zugeordneten nächsten Nachbarn wird der hexatische Ordnungsparameter Ψ_6 nach Gleichung 8.16 berechnet. Der Ordnungsparameter lässt sich in den Betrag und die komplexe Phase zerlegen:

$$\Psi_6 = |\Psi_6| \exp(i6\beta) \quad . \quad (13.2)$$

Der Betrag des Ordnungsparameters $|\Psi_6|$ ist ein Maß der Kohärenz der nächsten Nachbarpositionen. Der Phasenwinkel β entspricht dem lokalen Orientierungswinkel der Partikelumgebung bezüglich der x-Achse. Der komplexe Winkel wird für die vorliegende sechszählige Symmetrie auf den Winkelbereich $0-60^\circ$ abgebildet.

Über den Absolutwert des hexatischen Ordnungsparameters werden kristalline Partikel identifiziert. Als kristallin werden diejenigen Partikel bezeichnet, für die $|\Psi_6| > 0,7$ gilt und denen genau sechs nächste Nachbarn zugeordnet sind. Die Wahl dieses Kriteriums ist in Abschnitt 8.5.1 motiviert.

In Abbildung 13.5 Mitte sind die Absolutwerte des hexatischen Ordnungsparameters für die einzelnen Partikel auf einer Grauwertskala dargestellt. Rechts sind die Orientierungswinkel der kristallin geordneten Partikel farbkodiert aufgetragen. Am rechten Rand zeigt eine Farbskala die Farbkodierung der Orientierungswinkel an. Die weiß dargestellten Partikel sind nicht kristallin. Die Methode ermöglicht die Beobachtung der Orientierung kristalliner Bereiche.

In Abbildung 13.6 ist die Analyse der hexatischen Ordnungsparameter für verschiedene strukturierte Substrate zum Endzeitpunkt der jeweiligen Messung gezeigt. In der Abbildung sind die Messungen an den Substraten mit $m = 1,08$ nach 242 min (oben), mit $m = 1,03$ nach 161 min (mittig) und mit $m = 0,88$ nach 130 min (unten) dargestellt. Links sind jeweils die reflexionsmikroskopischen Aufnahmen der zugrunde liegenden Substrate gezeigt. In der Mitte ist ein Querschnitt durch die erste Lage abgebildet, in der Abbildung rechts ist ein Querschnitt durch die fünfte Lage dargestellt. Im Folgenden werden die Beobachtungen kurz zusammengefasst:

- Der kristalline Anteil in der ersten Lage (mittlere Spalte) ist für eine stark gestreckte ($m = 1,08$) oder stark gestauchte ($m = 0,88$) Substratstruktur relativ klein. Für $m = 1,03$ ist hingegen ein großer Teil der Partikel kristallin. Die stark gestreckte oder stark gestauchte Substratstruktur erzeugt also eine Frustration in der ersten Lage.
- In der fünften Lage haben sich ausgedehnte kristalline Bereiche gebildet, unabhängig von der Substratstruktur.
- Für $m = 1,03$ treten viele Defekte auf. Eine mögliche Ursache für die Defekte ist die nicht perfekte Strukturierung des Substrats als Folge von Fehlstellen und Versetzungen. Für $m = 0,88$ und $m = 1,08$ treten hingegen nur wenige Defekte innerhalb eines Kristalls auf.
- Die Orientierung der höheren kristallinen Lagen folgt der Substratorientierung, auch wenn in unmittelbarer Substratnähe fast nur kleine kristallinen Bereiche vorhanden sind.

Durch die Struktur kann die Orientierung vorgegeben. Im Gegensatz zu $m=0,88$ und $m=1,08$ wird die Substratstruktur für $m=1,03$ bereits in der ersten Lage angenommen.

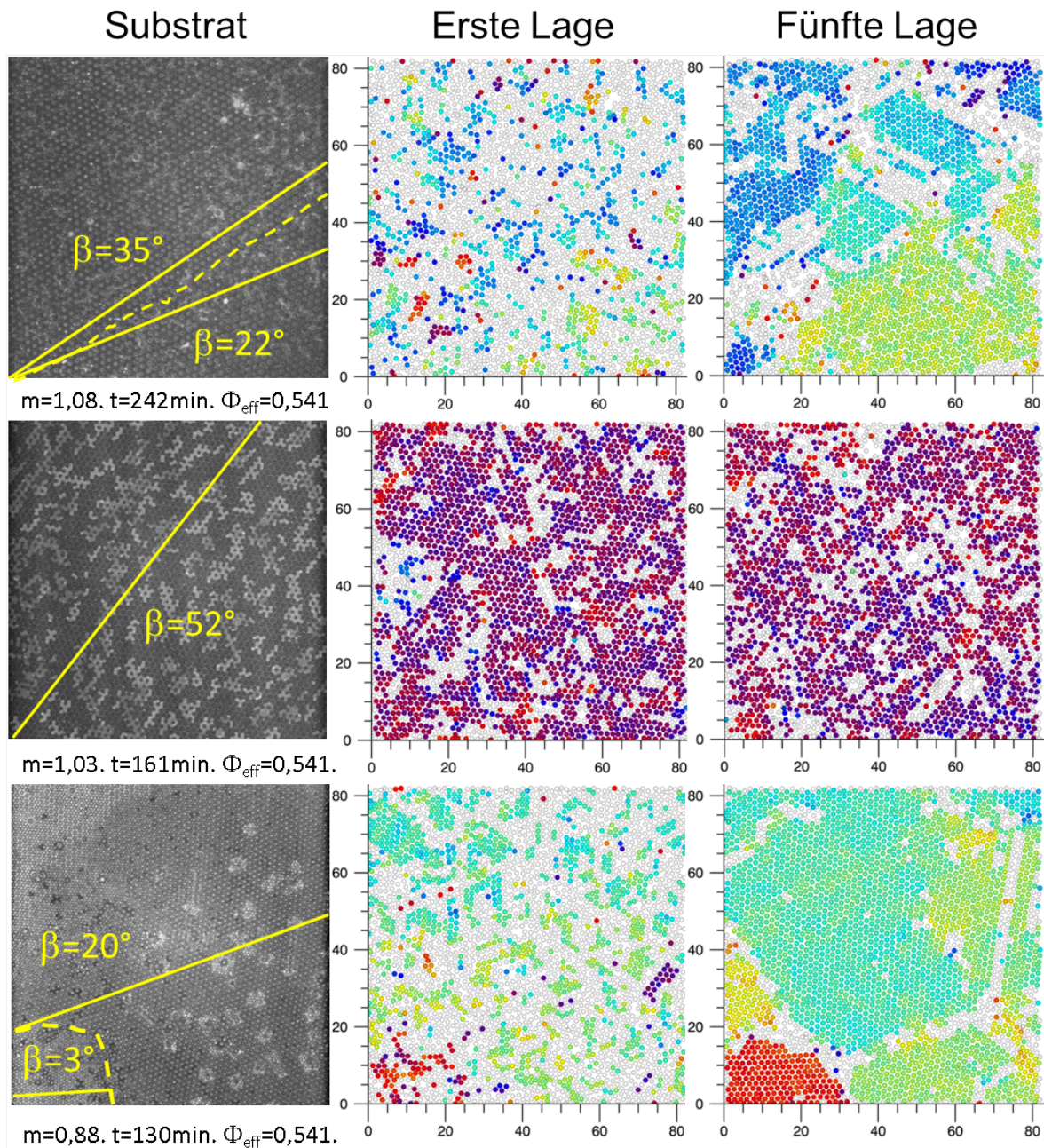


Abbildung 13.6: Kristalline Lagen an verschiedenen strukturierten Substraten zum Endzeitpunkt der Messungen. Oben: hexagonal strukturiertes Substrat mit $m = 1,08$. Mitte: $m = 1,03$. Unten: $m = 0,88$. Links: Reflexionsmikroskopische Aufnahmen des Substrats. Eingezeichnet sind die Orientierungswinkel β und die Korngrenzen (gestrichelte Linie). Der Ausschnitt misst $82 \times 82 \mu\text{m}$. Mitte: Erste Lage über dem Substrat. Rechts: Fünfte Lage über dem Substrat. Die Skala ist jeweils in μm angegeben. Kristallin geordnete Partikel sind nach Orientierung eingefärbt, nicht-kristalline Partikel sind weiß dargestellt. Die Farbskala ist in Abbildung 13.5 dargestellt.

13.5 Strukturentwicklung im Ortsraum

Es wird eine Ordnungsparameteranalyse in 3D durchgeführt. Dazu werden Cluster über die in Abschnitt 8.6 eingeführte q_6q_6 -Clusterzuordnung unter Verwendung von Gleichung 8.20 gesucht. Als Kriterien werden für die Bindung $S_{ij} \geq 0,5$ und $NN \geq 8$ verwendet. Anhand der zeitlichen Entwicklung der Clustergröße und Clusteranzahl kann die Kristallisationskinetik beobachtet werden.

Über Gleichung 12.2 kann der kristalline Anteil X des Systems als Funktion der Zeit berechnet werden. Als Maß für den Nukleations- und Kristallisationsmechanismus wird die Kristallinität verwendet, die über Gleichung 12.2 definiert wird. Die Anzahl der Clusterpartikel N_X und die Gesamtpartikelanzahl N_G beziehen sich auf das gesamte Beobachtungsvolumen.

Die Kristallinität kann alternativ über die Clusteranzahl N_C und die typische Clusterausdehnung $\bar{L}(t)$ entlang der drei Raumrichtungen ausgedrückt werden, wie in Gleichung 12.3 und in Gleichung 12.4 beschrieben wurde. Für Volumenbrüche nahe dem Schmelzvolumenbruch ist das Wachstum reaktionskontrolliert. Für unidirektionales Wachstum wird $\xi \approx 1$ erwartet, sofern keine neuen Kristallite nukleieren. Im Falle eines isotropen Wachstums bei konstanter NRD ist der Wachstumsexponent $\xi \approx 4$.

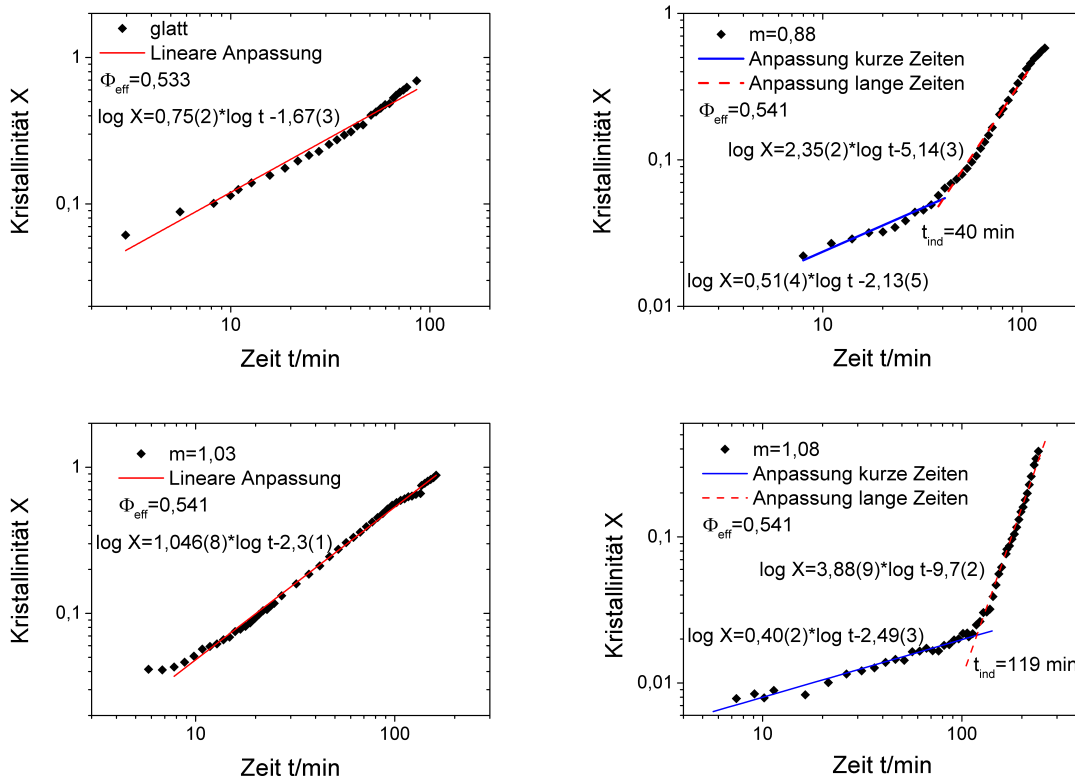


Abbildung 13.7: Doppellogarithmische Auftragung der Kristallinität gegen die Zeit. An die Daten sind jeweils Geradengleichungen angepasst. Oben links: glattes Substrat. Oben rechts: hexagonal strukturiertes Substrat mit $m = 0,88$. Unten links: $m = 1,03$. Unten rechts: $m = 1,08$.

In Abbildung 13.7 ist $X(t)$ doppellogarithmisch gegen die Messdauer für verschiedene Substrate aufgetragen. Bei einer doppellogarithmischen Auftragung von $X(t)$ kann der Wachstumsexponent aus der Steigung einer Geradenanpassung bestimmt werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben:

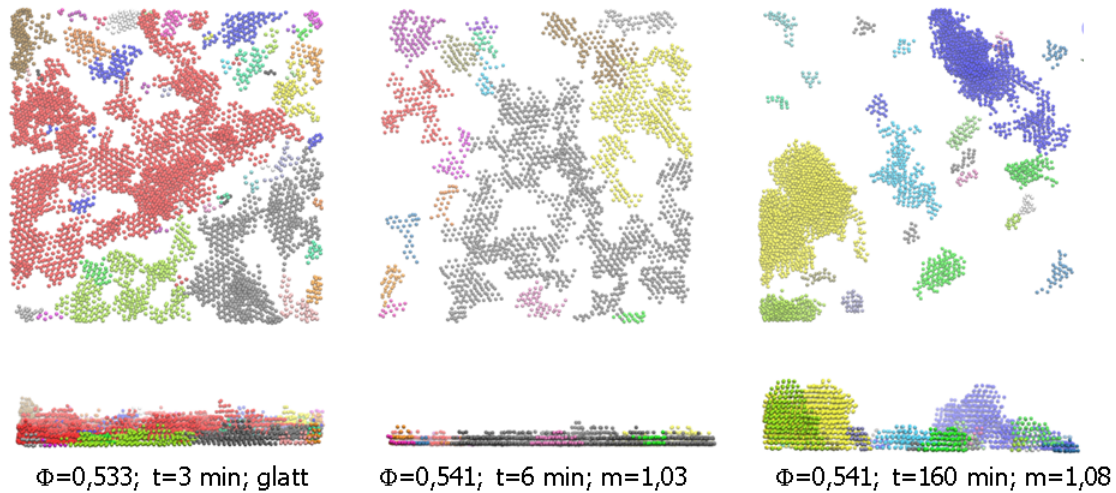


Abbildung 13.8: Cluster an verschiedenen Proben in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Zu besseren Übersicht sind nur Partikel in Clustern mit 12 oder mehr Partikeln dargestellt. Unterschiedliche Cluster sind über verschiedene Farben gekennzeichnet. Links: glattes Substrat. Mitte: hexagonal strukturiertes Substrat $m = 1,03$. Rechts: $m = 1,08$. Die Volumenbrüche und Zeitpunkte sind in den Abbildungen gekennzeichnet. Die Zeitpunkte entsprechen in etwa der Induktionszeit.

- Für das glatte Substrat ($\Phi_{\text{eff}} = 0,533$) und für eine Substratstruktur mit Kohärenzparameter $m = 1,03$ ($\Phi_{\text{eff}} = 0,541$) wird ein einfaches Wachstumsgesetz beobachtet. Der Nukleationsprozess ist zu Beginn bereits abgeschlossen. Der Wachstumsexponent ist nahe 1. Dies kann durch ein unidirektionales Wachstum entlang der z-Achse erklärt werden.
- Für Substratstrukturen mit Kohärenzparametern $m = 0,88$ und $m = 1,08$ (beide $\Phi_{\text{eff}} = 0,541$) tritt ein zweistufiges Wachstumsszenario auf. Der Wachstumsprozess startet erst nach einer ausgedehnten Induktionsphase. Die Induktionsphase und die Wachstumsphase können jeweils über eine Gerade beschrieben werden. Über den Schnittpunkt der Geraden wird die Induktionszeit ermittelt. Nach Ablauf der Induktionszeit steigt die Kristallinität mit Wachstumsexponenten $\xi \approx 2,5$ für $m = 0,88$ und $\xi \approx 4$ für $m = 1,08$ an. Die hohen Wachstumsexponenten zeigen ein isotropes Kristallwachstum bei fortwährender Nukleation an dem Substrat auf.
- Für $m = 1,48$ ($\Phi_{\text{eff}} = 0,541$) zeigt sich zu Beginn nur ein geringer Anstieg der Kristallinität (nicht abgebildet). Nach sieben Stunden ist die Kristallinität immernoch sehr klein $X(t) \sim 0,03$. Innerhalb des zur Verfügung stehenden Zeitfensters setzt kein verzögerter Kristallisationsprozess ein.

Abhängig von der Substratstruktur zeigt sich ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Von besonderem Interesse ist der Übergang von einem einstufigen, unidirektionalen Kristallisationsszenario bei $m = 1,03$ – $1,08$ zu einem zweistufigen Kristallisationsszenario für $m = 0,88$ und $m = 1,08$ mit Wachstumsexponenten, die auf ein isotropes Kristallwachstum bei fortwährender Nukleation hindeuten.

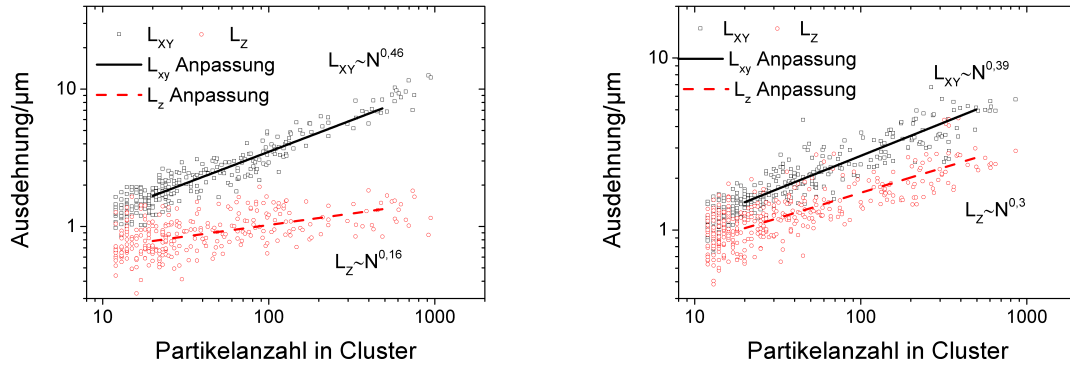


Abbildung 13.9: Die laterale (L_{XY}) und axiale (L_Z) Ausdehnung der Cluster als Funktion der Partikelanzahl im Cluster. Links für $m = 1,03$. Rechts für $m = 1,08$. Zur Erhöhung der Statistik sind Daten von verschiedenen Zeitpunkten zusammengefasst.

13.5.1 Die Morphologie der Cluster

In Abbildung 13.8 sind orts aufgelöste Darstellungen der kristallinen Cluster zu Beginn des Kristallwachstums gezeigt. Es werden nur Partikel in Clustern gezeigt, die aus mindestens zwölf Partikeln bestehen. Für das glatte Substrat und für die hexagonale Substratstruktur mit $m = 1,03$ sind die kristallinen Partikel unmittelbar nach Messbeginn dargestellt (3 min bzw. 6 min nach Scherstopp). Das Substrat ist zum Großteil mit ausgedehnten kristallinen Clustern bedeckt. Die Cluster sind wenige Lagen hoch. Für das Substrat mit $m = 1,08$ wird eine Messung nach 160 min gezeigt. Dies entspricht etwa der Induktionszeit. Es werden nur vereinzelte Cluster gefunden. Die Cluster erscheinen stark gewölbt.

Um den Eindruck flacher bzw. gewölbter Cluster quantitativ zu belegen, wird die Ausdehnung L_X der Cluster berechnet:

$$L_X = \sqrt{\sum_{i \in N_C} (x_i - x_c)^2} . \quad (13.3)$$

Die Summe läuft über alle Partikel im Cluster N_C . x_c ist die Schwerpunktskoordinate des Clusters, x_i die Position des i -ten Partikels. Die Größe L_X ist das eindimensionale Analogon zum Gyrationradius. Die Clustergröße wird lateral und axial getrennt betrachtet. Für ein Volumenobjekt wird $L_X = L_Y = L_Z \propto N^{1/3}$ und für ein Flächenobjekt $L_X = L_Y \propto N^{1/2}$ und $L_Z \propto N^0$ erwartet.

In Abbildung 13.9 ist die mittlere Clusterausdehnung als Funktion der Partikelanzahl in der Ebene und in der z -Richtung dargestellt. Für das strukturierte Substrat mit Kohärenzparameter $m = 1,03$ erkennt man, dass die laterale Ausdehnung $L_{XY} \propto N^{0,46}$ wesentlich größer als die axiale Ausdehnung $L_Z \propto N^{0,16}$ ist. Die Cluster stellen demnach flache Objekte in der xy -Ebene dar. Für das glatte Substrat zeigt sich die gleiche Morphologie mit fast identischen Exponenten ($L_{XY} \propto N^{0,47}$, $L_Z \propto N^{0,14}$). Für den Kohärenzparameter $m = 1,08$ ist die Ausdehnung in lateraler ($L_{XY} \propto N^{0,39}$) und axialer Richtung ($L_Z \propto N^{0,30}$) fast identisch. Die auf dem Substrat befindlichen Cluster sind stark gewölbte dreidimensionale Objekte.

13.5.2 Das Benetzungsverhalten

Der Benetzungswinkel der kristallinen Phase wird für verschiedene Substratstrukturen untersucht. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wird die Methode von Deb et al. [201] verwendet.

Bei der Methode wird für die Kristallkeime die Form einer Kugelkappe angenommen. Der Radius der Grundfläche r der Kugelkappe wird über die Partikelanzahl in der Grundfläche N_A bestimmt:

$$r = \sqrt{\frac{N_A}{\rho_A \pi}} \text{ mit Flächenanzahldichte } \rho_A = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{6(\Phi_M/d_{\text{HK}}^3)}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (13.4)$$

ρ_A ist die Flächenanzahldichte in der (111)-FCC Ebene. d_{HK} ist der Partikeldurchmesser und Φ_M der Volumenbruch im Kristall.

Die Gesamtanzahl der Partikel im Cluster N_C ist mit der Höhe h der Kugelkappe über

$$N_C = (\Phi_M/d_{\text{HK}}^3)h(3r^2 + h^2) \quad (13.5)$$

verknüpft. Aus Gleichung 13.5 kann h numerisch bestimmt werden. Für den Kontaktwinkel gilt

$$\theta = \arccos \left(\frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2} \right). \quad (13.6)$$

Der Partikeldurchmesser d_{HK} und der Volumenbruch im Kristall Φ_M skalieren bei Berechnung des Kontaktwinkels heraus.

Mit dieser Methode kann man die Benetzungswinkel der kristallinen Phase an einem Substrat abschätzen. Die Methode ist jedoch großen systematischen Fehlern unterworfen. Die Bestimmung des Kontaktwinkels schlägt fehl, wenn die Form nicht einer Kugelkappe entspricht. Das ist insbesondere relevant, wenn verschiedene Kristallite aneinander stoßen und fälschlicherweise zum gleichen Cluster zugeordnet werden. Zudem überschätzt die Methode den Kontaktwinkel für flache Objekte: Bereits für eine Monolage werden endliche Kontaktwinkel bestimmt, die bei Verkleinerung der Grundfläche größer werden. So ist der Benetzungswinkel für eine Monolage mit einem Durchmesser von 10 Partikeln $\theta \approx 35^\circ$ und für eine Monolage mit einem Durchmesser von 20 Partikeln $\theta \approx 20^\circ$. Ein weitere Fehlerquelle dieser Methode entsteht, wenn der betrachtete Cluster bereits mit dem Wachstum begonnen hat. In dem Fall sind die bestimmten Benetzungswinkel ebenfalls zu groß.

Für das glatte Substrat sind zu Beginn weite Bereiche des Substrats mit kristallinen Clustern belegt. Die Cluster sind typischerweise $\sim 2-5$ Lagen hoch. Unter Annahme des Kugelkappenmodells ergeben sich für die betrachteten Cluster Benetzungswinkel im Bereich $\theta \approx 20^\circ-40^\circ$. Für $m = 1,03$ werden Benetzungswinkel im Bereich $\theta \approx 20^\circ-60^\circ$ gefunden. In beiden Fällen benetzt die kristalline Phase das Substrat. Unter Berücksichtigung der diskutierten Fehlerquellen sind diese Kontaktwinkel mit einer vollständigen Benetzung vereinbar.

In Abbildung 13.10 ist die zeitliche Entwicklung eines Clusters für $m = 1,08$ exemplarisch dargestellt. Dabei ist die Partikelgröße und der Kontaktwinkel als Funktion der Messdauer aufgetragen. Zu Beginn ändert sich die Clustergröße nur langsam. In dieser Induktionsphase ist die Clustergröße ~ 100 Partikel und der Benetzungswinkel $\theta \approx 95^\circ-110^\circ$. Nach 110 min setzt ein schneller Wachstumsprozess ein. Der Benetzungswinkel springt in dem Bereich auf $\theta \approx 100^\circ-120^\circ$ an. Die kristalline Phase benetzt das Substrat nur unvollständig.

13.6 Zusammenfassung

Das axiale Dichteprofil wurde an glatten und hexagonal strukturierten flachen Substraten untersucht. Bereits zu Beginn der Untersuchungen wurden ausgedehnte hexagonal geordnete

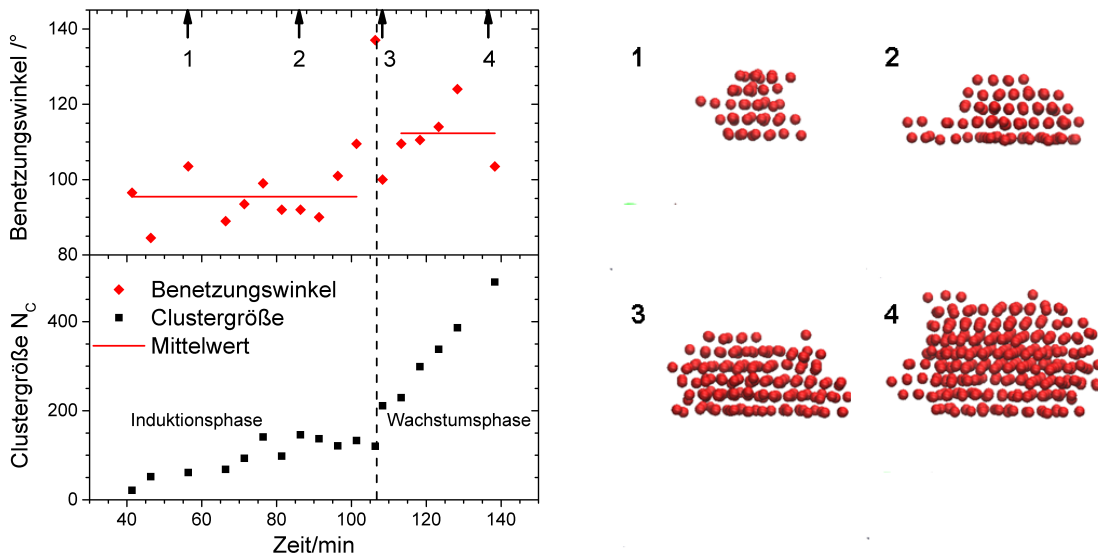


Abbildung 13.10: Links: Zeitliche Entwicklung der Clustergröße und des Benetzungswinkels für einen kristallinen Keim oberhalb des hexagonal strukturierten Substrats mit $m = 1,08$. Rechts: Seitenansicht des Clusters zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Zeitpunkte sind in der Abbildung links markiert.

Lagen auf dem Substrat gefunden, die instantan anwuchsen. Dies weist nach, dass in Anwesenheit des glatten Substrats die Nukleationsbarriere stark abgesenkt wurde. Dies ist im Einklang mit den Erwartungen aus Simulationen [96] und mit experimentellen Beobachtungen [22]. Es bilden sich drei Bereiche aus: eine Lagenzone, eine Wachstumszone und ein fluider Bereich in einiger Entfernung zum Substrat. Die Ausdehnung der Wachstumszone konnte zu 8–10 Lagen bestimmt werden, im Einklang mit den Beobachtungen von Sandomirski et al. [164]. Die Anzahl der Lagen wächst mit der Zeit an.

Der kristalline Anteil innerhalb einer Lage wurde über den hexatischen Ordnungsparameter untersucht: Für $m = 0,88$ und $m = 1,08$ befinden sich kaum kristalline Partikel in der ersten Lage, für $m = 1,03$ zeigt sich hingegen eine fast vollständige Bedeckung, mit ein paar Defekten. In der fünften Lage werden für die beschriebenen Strukturen ausgedehnte kristalline Lagen vorgefunden. Ferner wurde festgestellt, dass sich die Wandkristalle entlang der Substratstruktur orientieren, auch wenn die Strukturen nicht kommensurabel sind. Durch die Anwesenheit strukturierter Substrate konnte also das Kristallisationsverhalten signifikant beeinflusst werden.

In Abbildung 13.11 sind die Wachstumsexponenten und die Induktionszeiten aus der Clusteranalyse und aus dem Lagenwachstum als Funktion des Kohärenzparameters aufgetragen. Das glatte Substrat wird in dieser Auftragung als $m = 1$ eingefügt. Dies ist darin begründet, dass das glatte Substrat keine Stauchung oder Streckung der Kristallstruktur erzwingt und demnach ein Aufwachsen der idealen Kristallstruktur ermöglicht.

Es konnten drei verschiedene Szenarien vorgefunden werden: Für das glatte Substrat und für das hexagonal strukturierte Substrat mit $m = 1,03$ zeigt sich ein instantanes Wachstumsverhalten mit verschwindenden Induktionszeiten. Bereits zu Beginn sind große Bereiche des Substrats mit kristallinen Bereichen bedeckt. Die Wachstumsexponenten nahe 1 zeigen ein unidirektionales reaktionskontrolliertes Wachstum auf. Dies ist im Einklang mit Untersuchungen von Franke et al., bei denen ähnliche Wachstumsexponenten an glatten Substraten beobachtet wurden [22]. Es werden flache Benetzungswinkel im Bereich 20° – 40° für das glatte

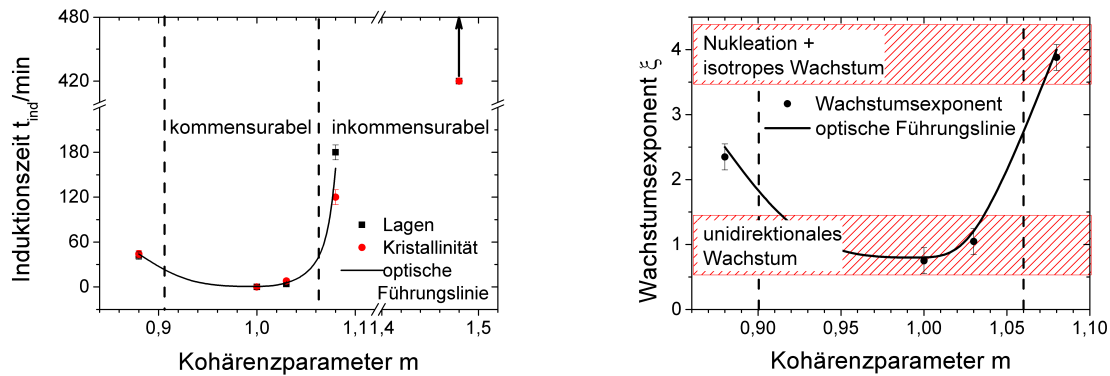


Abbildung 13.11: Links: Induktionszeiten aus Clusteranalyse und aus der Lagenbildung als Funktion des Kohärenzparameters. Die eingezeichnete Obergrenze des kommensurablen Bereichs stellt den Mittelwert zwischen beiden Messpunkten dar. Bei der Untergrenze entspricht die Gitterkonstante des Substrats dem Hartkugeldurchmesser der Partikel: $g_{\text{Substrat}} = d_{\text{HK}}$. Rechts: Wachstumsexponenten als Funktion des Kohärenzparameters. Eingezeichnet sind die Grenzfälle eines reaktionskontrollierten unidirektionalen Wachstums und eines reaktionskontrollierten isotropen Wachstums bei fortlaufender Kristallnukleation. Das glatte Substrat ist in beiden Graphen mit $m = 1,0$ eingefügt.

Substrat und $20\text{--}60^\circ$ für $m = 1,03$ beobachtet. Innerhalb der beschriebenen Fehler sind diese Winkel als flach zu bezeichnen. Das Substrat $m = 1,03$ ist kommensurabel mit der kristallinen Phase.

Für $m = 1,08$ und $m = 0,88$ stellt sich ein verzögerter Wachstumsprozess ein. Während der langen Induktionsphase bilden sich Kristallkeime am Substrat aus, die im verzögerten Wachstumsprozess anwachsen. Wachstumsexponenten im Bereich $2,5\text{--}4$ weisen auf ein isotropes Wachstumsszenario bei fortlaufender Kristallnukleation hin, wie es bei der homogenen Nukleation beobachtet wird [22]. Für $m = 1,08$ wird der Benetzungswinkel zu $95^\circ\text{--}110^\circ$ bestimmt. Die Substrate sind inkommensurabel und zeigen ein entnetzendes Verhalten.

Für $m = 1,48$ wurde eine starke Unterdrückung des Kristallwachstums beobachtet. Innerhalb der Messdauer konnte kein wachstumsfähiger Keim nachgewiesen werden.

Sowohl die Induktionszeiten aus der Lagenbildung als auch aus der Clusteranalyse zeigen einen Übergang von einem benetzenden zu einem entnetzenden Kristallisationsszenario bei $m \approx 1,06$. Das unterschiedliche Benetzungsverhalten führt zu einer Änderung des Kristallisationsmechanismus vom instantanen Lagenwachstum an kommensurablen Substraten zum verzögerten Nukleations- und Wachstumsmechanismus an inkommensurablen Substraten. Dieser Benetzungsübergang lässt sich über die Kristallisationskinetik und über die Benetzungswinkel messen. Durch die Beobachtungen konnten die Vorhersagen von Dorosz et al. [36] experimentell bestätigt werden.

Teil IV

Diskussion und Ausblick

14 Zusammenfassung

In der vorliegenden Forschungsarbeit wurden kolloidale HK-Modellsuspensionen verwendet, um offene Fragestellungen zur Struktur und Verfestigung des metastabilen Fluids mit konfokaler Mikroskopie zu untersuchen. Im Fokus standen dabei die Untersuchung der lokalen und globalen Struktur des metastabilen Fluids und die Beobachtung der mikroskopischen Prozesse während des Verfestigungsvorgangs.

Es wurde ein fluoreszenzmarkiertes kolloidales PMMA-PHSA-System verwendet, das für konfokalmikroskopische Untersuchungen optimiert wurde. Die Modellsuspension wurde im Hinblick auf die Wechselwirkungseigenschaften umfassend charakterisiert. Durch den Einsatz komplementärer Methoden konnten die Partikelgrößenverteilung und die Phasengrenzen präzise bestimmt werden. Insbesondere konnte das Phasenverhalten der kolloidalen Suspension mit dem Phasenverhalten des polydispersen HK-Systems in Einklang gebracht werden. Die direkte Observation der Wechselwirkungseigenschaften anhand der Paarverteilungsfunktion bestätigte das HK-Verhalten über einen breiten Volumenbruchbereich. Das verwendete System stellt ein gut charakterisiertes Modellsystem zur Untersuchung physikalischer Fragestellungen der statistischen Mechanik im Ortsraum dar.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene Ortsraumanalysetechniken für die Auswertung konfokalmikroskopischer Daten programmiert und weiterentwickelt. Es wurde ein neuer Algorithmus zur Bestimmung der Partikelpositionen implementiert. Im Vergleich zu dem standardmäßig genutzten Softwarepaket zeigte sich eine signifikante Steigerung der Positionsgenauigkeit. Desweiteren wurde eine neuartige Methode zur quantitativen Erfassung des Positionsfehlers in konfokalmikroskopischen Messdaten entwickelt. Es konnte eine Modifikation der Paarverteilungsfunktion und des Strukturfaktors zur genauen Berücksichtigung der Fehlereinflüsse vorgenommen werden. Diese sogenannte Faltungsmethode stellt eine notwendige Erweiterung zum quantitativen Vergleich von fehlerbehafteten experimentellen Daten mit Simulationsdaten und Theoriekurven dar und konnte erfolgreich an simulierten Datensätzen getestet werden. Ferner wurde eine umfassende lokale Strukturanalyse basierend auf lokalen Steinhardt-Ordnungsparametern implementiert. Über die entwickelten Werkzeuge konnten lokale Cluster definiert werden und eine Einteilung in verschiedene lokale Strukturtypen erfolgen.

Die klassische Nukleationstheorie geht bei der Beschreibung der Kristallisation von der Existenz einer metastabilen und homogenen Schmelze aus. In dieser Arbeit wurde die globale Struktur und die lokale Struktur des stabilen und des metastabilen Fluids vor Einsetzen des Erstarrungsvorgangs bestimmt. Während für Volumenbrüche $\Phi \leq 0,45$ eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und PY-Theorie gefunden werden konnte, traten bei höheren Volumenbrüchen Abweichungen auf, die auf strukturelle Heterogenitäten hinweisen. Die Beobachtungen stimmen mit Simulationsdaten überein, die bereits vor dem Gefrierpunkt signifikante Abweichungen vom homogenen Fluid über die Ausbildung eines Doppelpeaks in der zweiten Koordinationsschale aufzeigen. Anhand einer lokalen Ordnungsparameteranalyse konnte eine kontinuierliche Zunahme der sechszähligen Symmetrien bei gleichzeitiger Abnahme von vierzähligen Symmetrien als Funktion des Volumenbruchs beobachtet werden. Ebenso

konnten nah-geordnete Cluster definiert werden, die mit ansteigendem Volumenbruch in Anzahl und Größe zunehmen. Die kontinuierliche Änderung der Observablen zeigt, dass kein sprunghafter struktureller Übergang des stabilen Fluids in den metastabilen Bereich existiert. Es konnte kein strukturelles Gefrierkriterium gefunden werden. Die Untersuchungen zeigen zudem, dass die Annahme eines homogenen Fluids als Ausgangspunkt der Kristallbildung nicht haltbar ist.

Bei der Erstarrung eines metastabilen Fluids weist die NRD Diskrepanzen zwischen Simulationsdaten und experimentellen Lichtstreuendaten auf. Dabei wurde gezeigt, dass die Nukleationsratendichten nahe dem Schmelzvolumenbruch übereinstimmen, im Koexistenzbereich jedoch um mehrere Größenordnungen voneinander abweichen. Es ist noch ungeklärt, ob die Diskrepanzen zwischen Simulation und Lichtstreuexperimenten physikalischen Ursprungs sind, oder aus den unterschiedlichen Analysemethoden resultieren. In dieser Forschungsarbeit wurde erstmals eine umfassende quantitative Analyse der Kristallisationskinetik eines kolloidalen HK-Modellsystems mit Ortsraumanalysetechniken durchgeführt. Dazu wurde eine umfassende Clusteranalyse an einem großen Ensemble bei einem Volumenbruch durchgeführt, bei dem Simulationen und Lichtstreuexperimente übereinstimmen. Kenngrößen der Verfestigung wie die Nukleationsratendichte, die kritische Keimgröße, die Grenzflächenspannung des prä-kristallinen Clusters und die Nukleationsbarriere konnten direkt gemessen und mit Simulationen und Experimenten verglichen werden. Es zeigte sich eine große Übereinstimmung der extrahierten Observablen mit Simulationsdaten und Lichtstremessungen. Die quantitative Übereinstimmung stellt die Nutzbarkeit der konfokalen Mikroskopie zur Überprüfung der Diskrepanzen zwischen Simulation und Lichtstreuexperiment unter Beweis. Der große Nutzen liegt darin begründet, dass auf die gleichen Analysetechniken zurückgegriffen werden kann, die auch zur Analyse der Simulationsdaten verwendet werden. Die vorgestellte Messmethodik und die Datenanalyse stellt einen Vorlage für die quantitative Untersuchung der Erstarrungskinetik als Funktion des Volumenbruchs mit Ortsraumanalysetechniken dar.

Nach neuen Erkenntnissen wird das Kristallwachstum aus einem metastabilen Fluid über sogenannte Precursor vermittelt. Diese Precursor stellen nah-geordnete Cluster dar, die mit der Zeit zu kristallinen Clustern mit ausgeprägter Fernordnung transformieren. In der vorliegenden Forschungsarbeit konnte die Existenz dieser Precursor nachgewiesen werden und deren lokale Struktur bestimmt werden. Dazu wurde die Struktur wachstumsfähiger Cluster beobachtet. Diese bestanden nach der Entstehung des Clusters aus hexagonal nah-geordneten Partikeln (HEX und HCP). Diese Bereiche konnten aufgrund ihrer Struktur mit den Precursorbereichen identifiziert werden, die in Simulationen beobachtet wurden. An der Oberfläche der Precursor befanden sich vornehmlich BCC- und fluid-artig geordnete Partikel, die während des Wachstums zu HCP- und HEX-Strukturen transformierten. Innerhalb der Precursor bildeten sich hexagonale Lagen aus, die anschließend zu FCC-Strukturen konvertieren. Die Untersuchungen weisen den Erstarrungsprozess über die Precursorphase an einem kolloidalen HK-Modellsystem nach. Vor der Nukleation zeigten sich keine strukturellen Korrelationen in dem metastabilen Fluid am Entstehungsort der Precursor. Die Precursorbereiche entstehen demnach spontan.

Im Rahmen des DFG-Projekts SPP1296 *Heterogene Keim- und Mikrostrukturbildung: Schritte zu einem system- und skalenübergreifenden Verständnis* erfolgte die Untersuchung des Kristallisationsmechanismus an glatten und strukturierten flachen Substraten im Ortsraum.

An einem glatten Substrat wurden zu Beginn ausgedehnte kristalline Lagen auf dem Substrat gefunden, die einen flachen Benetzungswinkel aufweisen. Es zeigte sich ein instantanes und unidirektionales Kristallwachstum senkrecht zum Substrat. Die instantante Lagenbildung

weist eine stark erniedrigte Nukleationsbarriere bei der heterogenen Nukleation auf. Oberhalb der kristallinen Lagen konnte eine Wachstumszone ausgemacht werden, die 8–10 Lagen umfasst. Die Beobachtungen sind in gutem Einklang mit Simulationsdaten und mit anderen Experimenten.

Neue Simulationen zur Kristallisationskinetik des HK-Systems an hexagonal strukturierten flachen Substraten sagen einen Benetzungsübergang von einer vollständigen Benetzung des Substrats mit der kristallinen Phase zu einer unvollständigen Benetzung bei einem Kohärenzparameter von $m = 1,04$ voraus [36]. In der vorliegenden Forschungsarbeit wurde die heterogene Nukleation an hexagonal strukturierten Substraten im gleichen Kohärenzparameterbereich untersucht. Dabei konnte erstmalig die Kristallisationskinetik an strukturierten flachen Substraten analysiert werden. Bei einem Kohärenzparameter nahe $m \approx 1$ wurden zu Beginn ausgedehnte Lagen oberhalb des Substrats gefunden, die einen flachen Benetzungswinkel aufwiesen. Es zeigte sich ein instantanes unidirektionales Wachstumsszenario, analog zum glatten Substrat. Die Kristallorientierung stimmte mit der Orientierung des Substrats überein. Die Beobachtungen zeigten, dass die Substratstrukturen kommensurabel zum Kristallphase waren.

Für stark gestauchte und stark gestreckte Substrate wurde hingegen ein verzögertes Wachstumsszenario beobachtet. Es stellte sich ein weitgehend ungerichtetes Kristallisationsszenario ein. Die Orientierung der Kristalle folgte auch in diesem Fall der Substratorientierung. Anhand der Erstarrungskinetik konnte auf eine inkommensurable Situation geschlossen werden. Für das gestreckte Substrat konnten große Benetzungswinkel der kristallinen Phase im Bereich $\theta = 90 - 110^\circ$ nachgewiesen werden. Die Beobachtungen verifizieren den Benetzungsübergang bei $m \approx 1,04$, der in Simulationen vorhergesagt wurde [36].

Ausblick

In weiterführenden Untersuchungen zur Struktur des metastabilen Fluids können die lokalen Cluster im Hinblick auf die Anteile der ikosaedrischen und hexagonal geordneten Partikel untersucht werden. Die Datenanalyse kann dazu über eine komplementäre Clusteranalyse [187] an den bereits vorhandenen Daten erfolgen. Weiterhin können zeitaufgelöste Messungen im metastabilen Fluid durchgeführt werden, um die strukturellen Heterogenitäten mit der lokalen Partikeldynamik zu verknüpfen. Untersuchungen dieser Art ermöglichen weitreichende Einblicke in die mikroskopischen Vorgänge bei der Kristallisation und Verglasung, die bisher nicht vollständig verstanden sind.

Systematische konfokalmikroskopische Messungen der Erstarrungskinetik als Funktion des Volumenbruchs sind bisher noch nicht erfolgt und stellen einen wichtigen Baustein zum Verständnis des Erstarrungsvorgangs dar. Über die vorgestellten Methoden lässt sich der Erstarrungsprozess des metastabilen Fluids als Funktion des Volumenbruchs quantitativ erfassen. Bei der Auswertung können die gleichen Werkzeuge wie in der Simulation verwendet werden. Zudem bietet das vorgestellte Probensystem die Möglichkeit, die Kristallisationskinetik sowohl mit Mikroskopie im Ortsraum als auch mit Lichtstreuung im Impulsraum am selben Probensystem zu erfassen. Damit kann die Frage geklärt werden, ob die Diskrepanzen zwischen Experiment und Simulationsdaten ein Resultat unterschiedlicher Auswertemethoden oder physikalischen Ursprungs sind. Die gebündelte Verwendung von Mikroskopie- und Lichtstreuexperimenten am selben Probensystem ermöglicht die direkte Verknüpfung der Erstarrungskinetik mit den zugrunde liegenden mikroskopischen Prozessen.

In der Nähe von strukturierten Substraten konnte ein Benetzungsübergang zwischen einem vollständig benetzten zu einem unvollständig benetzten Substrat nachgewiesen werden. Durch Untersuchungen an größeren Probenausschnitten können Ratendichten der heterogenen Nukleation an inkommensurabel strukturierten Substraten bestimmt werden. Ziel ist die Messung eines katalytischen Faktors als Funktion des Kohärenzparameters. Datensätze dieser Art können einen wichtigen Beitrag zur theoretischen Modellierung der heterogenen Nukleation an strukturierten Substraten leisten.

A Formelsammlung

Fouriertransformation

$$\hat{f}(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(f)(\mathbf{r}) = \int \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d^3r . \quad (\text{A.1})$$

inverse Fouriertransformation

$$f(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}(\hat{f})(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \hat{f}(\mathbf{q}) d^3q . \quad (\text{A.2})$$

Delta-Funktionen

$$\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}')) d^3r \quad (\text{A.3})$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d^3q . \quad (\text{A.4})$$

Faltung

$$(f * g)(\mathbf{x}) = \int f(\mathbf{x}) g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) d^3y . \quad (\text{A.5})$$

Faltungssatz

$$\mathcal{F}(f * g) = \mathcal{F}(f) \cdot \mathcal{F}(g) . \quad (\text{A.6})$$

Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= 1 + \rho_N \mathcal{F}(g(r) - 1) + (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}) \\ &= 1 + \rho_N \int g(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d^3r + (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}) . \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Fehlerverbreiterung

$$g_F(\mathbf{r}) = (g * e)(\mathbf{r}) = 1 + \int d^3r (g(\mathbf{r}) - 1) e(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.8})$$

$$S_F(\mathbf{q}) = 1 + (S(\mathbf{q}) - 1) \cdot \hat{e} \quad (\text{A.9})$$

mit

$$e(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A.10})$$

und

$$\hat{e} = \mathcal{F}(e)(q) = \exp\left(-\frac{1}{2}q^2\sigma^2\right) . \quad (\text{A.11})$$

Paarverteilungsfunktion aus Strukturfaktor :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{\rho_N} \mathcal{F}^{-1}(S(q) - 1) \quad (\text{A.12})$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{\rho_N} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})(S(q) - 1) d^3q \quad (\text{A.13})$$

Bei Radialsymmetrie:

$$g(r) = \frac{1}{\rho_N(2\pi)^3} 4\pi \int q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} (S(q) - 1) dq \quad (\text{A.14})$$

Diskretisiert:

$$g(r) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{\Delta q^2}{\rho_N r} \sum_{j=0}^{j_{\text{Max}}} j \sin(\Delta q \cdot j \cdot r) (S(\Delta q \cdot j) - 1) \quad (\text{A.15})$$

Mit

$$j_{\text{Max}} = q_{\text{Max}}/\Delta q \quad (\text{A.16})$$

Δq ist Schrittweite zwischen q -Werten. q_{Max} ist maximaler q -Wert.

B Algorithmen

B.1 IDL-Codes

B.1.1 OSF-Anpassung

Der Code wird zur Bestimmung der Partikelpositionen verwendet.

```
; ***** start of GET_OSF.pro
; NAME:
;   GET_OSF
; PURPOSE:
;   get an estimate for the object spread function from filtered image
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   OSF = GET_OSF( image, feat,width)
; INPUTS:
;   image: 3d confocal image or some processed representation
;   feat: coordinates found by weeks algorithm "Feature3d"
;   width: (1,3) array with width of estimated OSF in pixel, must be odd.
;   typical size ~ [5,5,5]
; KEYWORDS:
;
; OUTPUTS:
;   estimated object spread function
; PROCEDURE:
; the surrounding pixels of each object's centroid are averaged over all & $
objects
; to get an estimate for the shape of the OSF
; NOTES:
; The code is based on considerations by
; M.C.Jenkins, Advances in Colloid and Interface Science 136 (2008) 65-92, & $
and his
; PHD thesis.
;
; MODIFICATION HISTORY:
;   03-22-2013 Written by Achim Lederer
; ---
```

```
Function GET_OSF,img, feat,width
  wx=(width(0)-1)/2
  wy=(width(1)-1)/2
  wz=(width(2)-1)/2
  sz=size(img,/dim)
  OSF=fltarr(width)
  w=WHERE(feat(0,*) ge wx AND feat(0,*) lt (sz(0)-wx)-1 AND feat(1,*) ge & $
  wy AND feat(1,*) lt (sz(1)-wy)-1 AND feat(2,*) ge wz AND feat(2,*) lt (& $
  sz(2)-wz)-1,nw)

  FOR i=0, nw-1 DO BEGIN
    OSF+=IMG(round(feat(0,w(i)))-wx:round(feat(0,w(i))+wx,round(feat(1,w( & $
    i))) -wy:round(feat(1,w(i))+wy,round(feat(2,w(i)))-wz:round(feat(2,w( & $
    i))+wz)/float(feat(5,w(i)))
  ENDFOR
```

```

    OSF=OSF/Max(OSF)
    print, 'OSF done'
return, OSF
END

```

```

; ***** start of OSF_REFINEMENT.pro
; NAME:
;   OSF_REFINEMENT
; PURPOSE:
;   gets more accurate particle coordinates from knowledge of object & $
;   spread function (OSF).
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   coordinates = OSF_REFINEMENT( image, feat, OSF, range=range, accuracy= & $
;   accuracy, output=output )
; INPUTS:
;   image: filtered 3d-stack
;   feat: coordinates by weeks algorithm "Feature3d"
;   OSF: estimate for object spread function, should be of size ~ [5,5,5] & $
;   around centroid
; KEYWORDS:
;   range: integer, maximum displacement from minimum to calculate chi^2 & $
;   values, default value is 3
;   accuracy: integer set this to the accuracy of spline to datasets, & $
;   default is 10, means accuracy is 10 times pixel size
;   OUTPUT: string, if set a file of name output+'_chi_square.gdf' is & $
;   created, containing the 3d chi^2 surrounding for each particle.
;   QUIET: suppresses all messages
; OUTPUTS:
;   feat2: coordinates with hopefully increased accuracy, note that & $
;   particles at the edge could not be detected and hence the number of & $
;   particles decreases
; PROCEDURE:
;   the OSF is fitted to the image in a surrounding of a particle's centroid & $
;   . By this a chi^2 landscape is generated. This landscape is around its & $
;   minimum This is done for all particles
; NOTES:
;   The code is based on considerations by M.C.Jenkins, Advances in Colloid & $
;   and Interface Science 136 (2008) 65-92, and his PHD thesis.
;
; MODIFICATION HISTORY:
;   13-03-22 Written by Achim Lederer
;   ---

```

```

Function OSF_REFINEMENT, img, feat, OSF, range=range, accuracy=accuracy, OUTPUT & $
=OUTPUT, Quiet=Quiet

```

```

IF NOT KEYWORD_SET(accuracy) THEN accuracy=10
IF NOT KEYWORD_SET(range) THEN range=3
sz0=size(OSF, /dim)
szf=size(feat, /dim)
sz=size(img, /dim)
wx=(sz0(0)-1)/2
wy=(sz0(1)-1)/2
wz=(sz0(2)-1)/2
OSF=OSF/float(Total(OSF)) ; normalization of OSF

w=where(feat(0,*)-range ge wx AND feat(0,*)+range lt (sz(0)-wx)-1 & $
AND feat(1,*)-range ge wy AND feat(1,*)+range lt (sz(1)-wy)-1 AND & $
feat(2,*)-range ge wz AND feat(2,*)+range lt (sz(2)-wz)-1, nw)

```

```

LUT=fltarr(1,szf(1))
LUT(w)=1

s2=dblarr(2*range+1,2*range+1,2*range+1,szf(1)) ;array with chi^2 data
feat2=feat
feat2(0:2,*)=float(round(feat2(0:2,*)))

XMAX=accuracy*2*range+1
m=fltarr(1,szf(1))
sizr=2*range+1;
Inx=findgen(1,sizr)-range;
Outx=findgen(1,XMAX)/float(accuracy)-range

; might be useful for output
a = 10^(floor(alog10(szf(1)))-1) > 2
form = '(i'+string(ceil(alog10(szf(1))),format='(i1)')+')'

FOR i=0L, szf(1)-1 DO BEGIN
  IF LUT(i) EQ 1 THEN BEGIN
    ; How much work is left?
    IF NOT KEYWORD_SET(quiet) THEN IF ((i+1) mod a) eq 0 THEN message, & $
      'particle ('+string(i+1,format=form)+'/'+string(szf(1), & $
        format=form)+')', /cont

INTENSITY=Total(IMG(feat2(0,i)-wx:feat2(0,i)+wx,feat2(1,i)-wy:feat2(1,i) & $
+wy,feat2(2,i)-wz:feat2(2,i)+wz))

  FOR j=0L,2*range DO BEGIN ; x
    FOR k=0L,2*range DO BEGIN ; y
      FOR l=0L,2*range DO BEGIN ; z
        s2(j,k,l,i)=Total(((OSF(0:(2*wx),0:(2*wy),0:(2*wz)))-float(IMG( & $
          feat2(0,i)-wx+(j-range):feat2(0,i)+wx+(j-range),feat2(1,i)-wy & $
          +(k-range):feat2(1,i)+wy+(k-range),feat2(2,i)-wz+(l-range): & $
          feat2(2,i)+wz+(l-range)))/INTENSITY)^2) ; scaled by total & $
          intensity
      ENDFOR
    ENDFOR
  ENDFOR

  m(i) = min( s2(*,*,*,i), wmin)

  mx=(floor(wmin) mod sizr)
  my=(floor(wmin/sizr) mod sizr)
  mz= floor(wmin/sizr/sizr mod sizr)

  ; fitting procedure in 3-point coordinates
  spx = spline(Inx,s2(*,my,mz,i),Outx)
  spy = spline(Inx,s2(mx,*,mz,i),Outx)
  spz = spline(Inx,s2(mx,my,*,i),Outx)
  z=min(spx,minx)
  z=min(spy,miny)
  z=min(spz,minz)

; minima at edges: keep old coordinates
IF minx LE accuracy OR minx GE (XMAX-accuracy) OR miny LE accuracy & $
OR miny GE (XMAX-accuracy) OR minz LE accuracy OR minz GE (XMAX- & $
accuracy) THEN BEGIN
  feat2(0:2,i)= feat(0:2,i)
ENDIF ELSE BEGIN
  X RANGE=OUTX(minx-accuracy:minx+accuracy)
  FX=spx(minx-accuracy:minx+accuracy)

```

```

    PFX=poly_fit(XRANGE,fx,2)

    YRANGE=OUTX(miny-accuracy:miny+accuracy)
    FY=spy(miny-accuracy:miny+accuracy)
    PFY=poly_fit(YRANGE,fy,2)

    ZRANGE=OUTX(minz-accuracy:minz+accuracy)
    FZ=spz(minz-accuracy:minz+accuracy)
    PFZ=poly_fit(ZRANGE,fz,2)

    feat2(0,i)+=-PFX(1)/(2.*PFX(2)) ; extremum in parabolic fit(y= a+bx & $
      +cx^2) at x=-b/2c
    feat2(1,i)+=-PFY(1)/(2.*PFY(2))
    feat2(2,i)+=-PFZ(1)/(2.*PFZ(2))
    ENDELSE
  ENDFIF ELSE feat2(0:2,i)=feat(0:2,i)

ENDFOR

IF KEYWORD_SET(OUTPUT) THEN BEGIN
write_gdf, S2 , OUTPUT+'_CHI_SQUARE.gdf'
print, 'file ' + OUTPUT+'_CHI_SQUARE.gdf created'
ENDIF
print, 'OSF_REFINEMENT done'
return, feat2
END

```

B.1.2 TiltCorrection

Korrigiert schief stehende Proben. Wichtig zur Analyse der Lagenbildung am Substrat.

```

; ***** start of TiltCorrection.pro
; NAME:
;   TiltCorrection
; PURPOSE:
;   compensates a tilt in 3d microscopy coordinates by adding a linear & $
function to the z-coordinates with parameters gained by fitting.
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   f= TiltCorrection(coords,noplot=noplot)
; INPUTS:
;   coords: Array with coordinates
; KEYWORDS:
;   noplot: If noplot is set the output of plots is suppressed
; OUTPUTS:
;   tilt-compensated coords
; PROCEDURE:
;   The function detects minimum between first and second layer and fits & $
straight line in xz-plane.
;   After correcting x dependence of z-position it does the same in the yz & $
-plane
; NOTES:
;   Keep in mind that there must be a layering at high z-values.
; MODIFICATION HISTORY:
;   2012/12/04 Written by Achim Lederer

function TiltCorrection, coords, noplot=noplot

diameter=1.4 ; particle diameter
Val=max(coords(2,*))-2*diameter ; double of diameter

```



```

bs=.1                                ; binsize of histogram
amin=Val-.5
bmax=Val+.5
g=coords
w=where(g(2,*) GT amin AND g(2,*) LT bmax)
h=histogram(g(2,w),binsize=bs,min=amin)
a=min(h,wm)
THRESH= amin+.1*wm
; correcting tilt in x direction
w=where(g(2,*) GT amin AND g(2,*) LT bmax)
h=histogram(g(2,w),binsize=bs,min=amin)
def=min(h,wm)
THRESH= amin+bs*wm                    ;discriminate partices too close to the wall
w=where(g(2,*) GT THRESH,nw)
If not Keyword_set(Noplot) THEN p0=plot(g(0,w),g(2,w),symbol='.',linestyle & $
='none')
lf=linfit(g(0,w),g(2,w))
If not Keyword_set(Noplot) THEN p1=plot(lf(0)+lf(1)*indgen(80,1),color=' & $
red',/overplot)
g(2,*)=g(2,*)-g(0,*)*lf(1)
; correcting tilt in y direction
w=where(g(2,*) GT amin AND g(2,*) LT bmax)
h=histogram(g(2,w),binsize=bs,min=amin)
def=min(h,wm)
THRESH= amin+.1*wm
w=where(g(2,*) GT THRESH,nw2)
If not Keyword_set(Noplot) THEN p0=plot(g(1,w),g(2,w),symbol='.',linestyle & $
='none')
lf2=linfit(g(1,w),g(2,w))
If not Keyword_set(Noplot) THEN p1=plot(lf2(0)+lf2(1)*indgen(80,1),color=' & $
red',/overplot)
g(2,*)=g(2,*)-g(1,*)*lf2(1)
print,'TILT CORRECTION done: x : ', lf(1),' y : ',lf2(1)
return,g
END

```

B.1.3 Ordnungsparameter

Berechnet Steinhardt-Ordnungsparameter und gemittelte Ordnungsparameter nach Lechner und Dellago. Der Code basiert auf einem Algorithmus von Marcel Roth, wurde aber zu großen Teilen abgeändert.

```

; Kronecker-delta
function ds_delta,i,j
  compile_opt idl2,hidden
  return,i eq j
end

function nFact,n
; Recursive factorial function written by J.Copley
if (n gt 1) then begin
  z=double(n)*nFact(double(n-1))
endif else begin
  z=1
endif
return,z
end

; calculates Wigner_3J symbol
function wigner_threeJ,j1,j2,j3,m1,m2,m3

```

```

compile_opt idl2,hidden
jj1 = j1 & jj2 = j2 & jj3 = j3
mm1 = m1 & mm2 = m2 & mm3 = m3
t1 = (m1+m2+m3) ne 0
t2 = (j1+j2-j3) lt 0
t3 = (j1+j3-j2) lt 0
t4 = (j3+j2-j1) lt 0
t5 = 0
if (t1 or t2 or t3 or t4 or t5) then return,0.D0
m1 = double(m1) & m2 = double(m2) & m3 = -1.0*double(m3)
j1 = double(j1) & j2 = double(j2) & j3 = double(j3)
term1 = ds_delta(m1+m2,m3)
term2 = (2.0*j3+1)*nfact(j1+j2-j3)*nfact(j1-m1)*$
nfact(j2-m2)*nfact(j3+m3)*nfact(j3-m3)
term2 = term2/(nfact(j1+j2+j3+1.0)*nfact(j1-j2+j3)*$
nfact(-j1+j2+j3)*nfact(j1+m1)*nfact(j2+m2))
coef = term1*sqrt(term2)
sum = 0.0
nbig = 200
for s = 0,nbig-1 do begin
z = double(s)
den1 = j1-m1-z & den2 = j3-m3-z & den3 = j2-j3+m1+z
if den1 ge 0.0 and den2 ge 0.0 and den3 ge 0.0 then begin
num = nfact(j1+m1+z)*nfact(j2+j3-m1-z)
den = nfact(z)*nfact(den1)*nfact(den2)*nfact(den3)
sum = sum+((-1.0)^(z+j1-m1))*num/den
endif
endifor
coef = coef*sum
newcoef = ((-1.0)^(j1-j2-m3))*(1.0/sqrt(2.0*j3+1))*coef
coef = newcoef
j1 = jj1 & j2 = jj2 & j3 = jj3
m1 = mm1 & m2 = mm2 & m3 = mm3
return,coef
end

```

```

; ***** start of OrderParameter.pro
; NAME:
;   OrderParameter
; PURPOSE:
;   function calculates the order parameter and all complex components of & $
all particles based on its nearest
;   neighbours. The calculation is done with the spherical harmonics and & $
the algorithm
;   introduced by Steinhardt et al. (Phys.Rev.B. 28, 784 (1983)).
;   Average is done by Wolfgang Lechner and Christoph Dellago ( J. Chem. & $
Phys. 129, 114707 (2008))
;   Keyword Scale scales order parameter by sqrt of nNN as proposed by M. & $
D. Rintoul and S. Torquato (J. Chem. Phys. 105, 9258 (1996))
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   qlm=OrderParameter( coords, l, column=column, Cut=Cut, Scale=Scale, & $
Average=Average, Wig=Wig, Quiet=Quiet)
; INPUTS:
;   coords: Array with coordinates and neighbours information
;   l:      the spherical harmonics order
; OUTPUT:
;   qlm complex array of dimension (2l+1,N) with qlm components
; KEYWORDS:

```

```

; column: column in the coords array where the order-parameter-values & $
will be stored.
; If not specified it will be stored in a new column next to the last & $
one.
; Scale: scales order parameter by multiplying sqrt(nNN) as proposed by & $
M. D. Rintoul and S. Torquato
; Average: Option runs code by Lechner - Dellago
; Cut: minimum number of Next Neighbours, if number of next neighbours & $
is lower, orderparameter is set to zero. Default is 4
; Quiet: Suppresses status messages
; WIG: calculates W4-w6 parameters
; PROCEDURE:
;
; NOTES:
;
; MODIFICATION HISTORY:
; 10/06/18 Written by Marcel Roth
; 11/08/04 Commentary checked by Marcel Roth
; 12/04/10 Scale, Cut, Average, Quiet implemented by Achim Lederer
; 12/06/12 WIG option implemented by Achim Lederer
; 12/06/12 all checked by Achim Lederer

FUNCTION OrderParameter, coords, l, column=column, Cut=Cut, Scale=Scale, & $
Average=Average , Wig=Wig, Quiet=Quiet , Orientation=Orientation

; make coords array bigger: Start with the size
sz = size(coords,/Dimensions)
ComplexQlm=ComplexArr(2*1+1,sz(1)); Qlm for particles, AL
ComplexQlm2=ComplexQlm;
Orient=fltarr(sz(1)); array containing orientation in radian für xy- & $
plane
QLERROR=fltarr(1,sz(1)); indicates if Error in QLM occurred
NAV=fltarr(1,sz(1)); Number of next neighbours used for averaging
IF not keyword_set(column) THEN BEGIN ; if column is not set, put & $
information to the end of coords
column=sz(0)
coords = [coords,fltarr(1,sz(1))]
ENDIF
IF not keyword_set(Cut) THEN Cut=4
IF column GT sz(0) THEN BEGIN ; if column is to high, put it to the & $
end
column=sz(0)
coords = [coords,fltarr(1,sz(1))]
message, 'column set to last'
ENDIF
; might be useful for output
a = 10^(floor(alog10(sz(1)))-1) > 2
form = '(i'+string(ceil(alog10(sz(1))),format='(i1)')+')'
; now lets start: FOR loop over all particles
FOR i=0L,sz(1)-1 DO BEGIN
; How much work is left?
IF ((i+1) mod a) EQ 0 AND NOT KEYWORD_SET(QUIET) THEN $
message, 'particle ('+string(i+1,format=form)+'/'+string(sz(1), & $
format=form)+')', /cont
; Gather next neighbours indices
temp = coords(7:22,i);
; number of nearest neighbors. Include particle i itself that does not & $
contribute to Q1 (see below)
nNN = coords(6,i) +1
; Problems to occur:

```

```

;   - No or too less neighbours found -> Ql=0 (otherwise the order & $
parameter turns out to be too large)
;   - Too many neighbours -> just cut it
IF nNN le Cut THEN BEGIN
  ComplexQLM(*,i)=0.
  QLERROR(i)++
ENDIF ELSE BEGIN
  NN = temp(0:(nNN<16)-1);
  ; get spherical coordinates out of the connecting vectors of & $
particle i and its neighbours
  fill = fltarr(nNN,1)+1.
  vec = coords(0:2,NN) - coords(0:2,i)#fill
  ; convert to spherical coordinates sph(0,:)=phi's, sph(1,:)=90°- & $
theta, sph(2,:)=radius not needed here
  sph = CV_COORD(FROM_RECT=vec, /TO_SPHERE)
  w0=where(sph(2,*) gt 0.)
  IF KEYWORD_SET(ORIENTATION) THEN BEGIN
    w1=where(abs(sph(1,*)) LT 0.35 AND sph(2,*) GT 0.) ; corresponds & $
to a deviation of 20° along z axis!
    orient(i)= MEAN((2*!pi+sph(0,w1)) MOD (!pi/3))
  ENDIF
  sph(1,*) = (!pi/2.)#fill - sph(1,*)
  If keyword_set(Scale) THEN BEGIN
  FOR m=-1,1 DO ComplexQLM(1+m,i)=(total(SPHER_HARM(sph(1,w0),sph(0,w0 & $
),1,m))/sqrt(float(nNN-1)) ; by AL
  ENDIF ELSE BEGIN
    FOR m=-1,1 DO ComplexQLM(1+m,i)=(total(SPHER_HARM(sph(1,w0),sph(0, & $
w0),1,m))/float(nNN-1) ; by AL
  ENDELSE
ENDELSE
ENDFOR
IF KEYWORD_SET(Wig) THEN BEGIN
  W3j=fltarr(2*L+1,2*L+1,2*L+1)
  FOR m1=-1,1 DO FOR m2=-1,1 DO FOR m3=-1,1 DO W3j(m1+1,m2+1,m3+1)= & $
WIGNER_THREEJ(1,1,1,m1,m2,m3)
ENDIF
FOR i=0L, sz(1)-1 DO BEGIN
  nNN = coords(6,i) +1
  temp = coords(7:22,i);
  NN = temp(0:(nNN<16)-1);
  IF keyword_set(AVERAGE) THEN BEGIN
    IF (((i+1) mod a ) EQ 0 AND NOT keyword_set(quiet)) THEN $
      message, 'average particle ('+string(i+1,format=form)+'/'+'+string & $
(sz(1),format=form)+'')', /cont
    NAV(i)=nNN-total(QLERROR(NN))
;QLERROR number of errorous neighbour qlm calculations
    IF NAV(i) LE Cut THEN ComplexQLM2(*,i) = 0. ELSE BEGIN
      FOR m=-1, 1 DO BEGIN
        COMPLEXQLM2(1+m,i)= TOTAL(COMPLEXQLM(1+m,NN))/float(NAV(i))
      ENDFOR
    ENDELSE
  ENDIF ELSE BEGIN
    COMPLEXQLM2(*,i)=COMPLEXQLM(*,i)
    NAV(i)=nNN
  ENDELSE
  IF KEYWORD_SET(Wig) THEN BEGIN
    IF NAV(i) LE Cut THEN coords(column,i)=0 ELSE BEGIN
      WIGNER=0;
      FOR m1=-1,1 DO BEGIN
        FOR m2=((-1-m1 GT -1) ? -1-m1:-1),((-1-m1 LT 1) ? 1-m1:1) DO & $
        BEGIN

```

```

        m3=-m2-m1
        Wigner=Wigner+W3j(1+m1,1+m2,1+m3)*ComplexQLM2(1+m1,i)* & $
        ComplexQLM2(1+m2,i)*ComplexQLM2(1+m3,i)
    ENDFOR
ENDFOR
    coords(column,i)=Real_part(WIGNER)/(total((ABS(complexqlm2(*,i)) & $
    )^2))^1.5
    ENDELSE
ENDIF ELSE BEGIN
    coords(column,i)=sqrt(4*!pi/float(2*!+1))*total(abs(ComplexQLM2(*,i)) & $
    ^2))
    ENDELSE
ENDFOR
IF KEYWORD_SET (AVERAGE) THEN BEGIN
    message, 'average done!'/cont
    coords=[coords,NAV]
ENDIF
IF KEYWORD_SET (WIG) THEN message, 'Wigner3j done!'/cont
return, sqrt(4*!pi/float(2*!+1))*COMPLEXQLM2
END

```

B.1.4 Clusteranalyse

Berechnet q_6q_6 -Skalarprodukt S_{ij} .

```

; ***** start of q6q6.pro
; NAME:
;   q6q6
; PURPOSE:
;   calculates scalar multiplication q6q6 for a set of coords with next & $
;   neighbours and qlm information
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   qlm = q6q6( coords,qlm,q6thresh=q6thresh,/nonorm)
; INPUTS:
;   coords file containing coords
;   qlm: file containing qlm data
; KEYWORDS:
; q6thresh: threshold for q6q6=threshold; default is 0.5
; nonorm: no normalization by absolute value
; Value: output is scalar product value
; OUTPUTS:
; array with bonded neighbours number if scalar product exceeds q6thresh
; PROCEDURE:
; straightforward
; NOTES:
;
; MODIFICATION HISTORY:
; commentary added 2014/07/31 by Achim Lederer

FUNCTION q6q6, coords, qlm,q6THRESH=q6THRESH, value=Value,nonorm=nonorm

    sz=size(coords,/dim)
    bond=fltarr(16,sz(1))-1L
    COUNT=0L
    IF NOT KEYWORD_SET(Q6THRESH) THEN THRESHOLD=0.5 ELSE THRESHOLD=Q6THRESH
    FOR i=0L,sz(1)-1 DO BEGIN ; get next neighbours
        nNN=coords(6,i) <15
        IF nNN GT 0 THEN BEGIN
            NN=coords(7:(7+nNN),i) ; next neighbours' coords

```

```

w=where(NN(*) NE i,nwi)
fill=fltarr(1,nwi)+1
N1=abs(total(qlm(*,i)*conj(qlm(*,i)))) ; norm for particle 1
N2=abs(total(qlm(*,NN(w))*conj(qlm(*,NN(w))),1)); norm for particle & $
2
S=abs(total(qlm(*,i)#fill*conj(qlm(*,NN(w))),1)); scalar product S= & $
sum_m (qlm(i)*qlm(j))
If not keyword_set(nonorm) then S=S/sqrt(N1*N2) ; normalize
wbond=where(S GE THRESHOLD,nwb)
IF keyword_set(value) THEN BEGIN
bond(w,i)=S
ENDIF ELSE BEGIN
IF nwb GT 0 THEN bond(w(wbond),i)=NN(w(wbond))
ENDELSE
ENDIF
ENDFOR
PRINT,'q6q6 done!'
RETURN,bond
END

```

B.1.5 Clusterzuordnung

Ordnet als Partikel den jeweiligen Clustern zu.

```

; ***** start of Cluster_id.pro
; NAME:
; Cluster_id
; PURPOSE:
; checks if particle has crystalline surrounding and puts neighbouring & $
crystalline particles into same cluster if they are bonded and if the & $
orientation is same
; CATEGORY:
; Cluster Analysis
; CALLING SEQUENCE:
; CLUSTER_ID, bond, NNTHRESH=NNTHRESH, Orientation=Orientation
; INPUTS:
; bond: scalar product of q6q6-Bonds of neighboring particles
; OUTPUTS:
; clusterID, number of particles in cluster
; writes coordinates with new information into file: name+' & $
_Type_Lay_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
; writes mean properties of clusters: write_csv,'..\analyzed\'+' & $
_CLUSTER.csv'
; KEYWORDS:
; NNThresh: minimum number of Next Neighbours to assign as cluster
; Orientation: additional criterium for cluster definition: if & $
crystalline particles are bonded AND orientation in plane is the same & $
particles belong to the same cluster
; PROCEDURE:
; finds cluster with 8 or more bonded neighbours, assigns new index to & $
neighbours
; NOTES:
; MODIFICATION HISTORY:
; 14/03/13 Commentary added by Achim Lederer
; 14/03/13 KEYWORD Orientation added by Achim Lederer

function CLUSTER_ID, bond, NNTHRESH=NNTHRESH, Orientation=Orientation

sz2=size(bond,/dim)
CLUSTERID=intarr(1,sz2(1))-1 ; assigned Cluster ID

```

```

LUT=intarr(1,sz2(1))-1 ;Look up table: -1: not crystalline, not called, & $
0: not crystalline but neighbour, 1 crystalline but not called, 2 & $
crystalline and called
IF NOT KEYWORD_SET(NNTHRESH) THEN TNN =8 ELSE TNN=NNTHRESH
angle=5.*2.*!pi/360. ; angular deviation allowed for orientation & $
threshold in radian

FOR i=0L,sz2(1)-1 DO BEGIN ; set LUT=1 for crystalline particles
wb=where(bond(*,i) GT -1 ,nwb)
IF nwb GE TNN THEN LUT(i)=1
ENDFOR
wc=where(LUT EQ 1,nwc)
PRINT, "Particles in Clusters: ",nwc
COUNT=-1L
FOR i=0L,nwc-1 DO BEGIN ; loop over all crystalline particles
wd=where(bond(*,wc(i)) GT -1) ; neighbour bonds from crystalline & $
particle
NEIGHB=bond(wd,wc(i)) ; all bonded neighbours of particle
we=where(LUT(NEIGHB) EQ 1,nwe,complement=ve,ncomplement=nve) ; indices & $
of crystalline neighbours
IF NVE GT 0 THEN CLUSTERID(NEIGHB(ve))=-2 ; set ClusterID=-2 for & $
interface particles
;now start algorithm
IF KEYWORD_SET(ORIENTATION) THEN BEGIN
x=(Orientation(i)>Orientation(Neighb))-(Orientation(i)<Orientation( & $
Neighb))
we=WHERE(LUT(NeighB) EQ 1 AND ( x LT angle OR x GT (!pi/3.-angle)), & $
nwe) ; only neighbours if deviation in angle is smaller 10°
ENDIF
IF nwe GT 0 THEN BEGIN ; is there a crystalline neighbour?
wf=where(CLUSTERID(NEIGHB(we)) GT -1,nwf) ; is there a crystalline & $
neighbour with ID?
IF nwf GT 0 THEN BEGIN ;some Neighbours have ID: assign smallest ID & $
to Particle and neighbours
TEMPID=min( (CLUSTERID(NEIGHB(we)))(wf),max=MAXID) ; get smallest & $
ID
CLUSTERID(wc(i))=TEMPID
IF MAXID NE TEMPID THEN BEGIN ; if MAXID AND TEMPID are the same, & $
only one cluster...
FOR j=0L,nwf-1 DO BEGIN
wg=where(CLUSTERID(*) EQ (CLUSTERID(NEIGHB(we)))(wf(j)),nwg ) & $
; all particles in neighbouring clusters assign same ID
IF nwg GT 0 THEN CLUSTERID(wg)=TEMPID
ENDFOR
ENDIF ELSE CLUSTERID(NEIGHB(WE))=TEMPID
ENDIF
IF nwf EQ 0 THEN BEGIN ; no ID for particle or neighbour: create new & $
ID
COUNT++
CLUSTERID(wc(i))=COUNT ; assign new ID
CLUSTERID(NEIGHB(we))=COUNT ; assign new ID to all crystalline & $
NEIGHBOURS
ENDIF
ENDIF
IF nwe EQ 0 THEN BEGIN
IF CLUSTERID(wc(i)) EQ -1 THEN BEGIN
COUNT++
CLUSTERID(wc(i))=COUNT
ENDIF
ENDIF
ENDIF
ENDFOR

```

```

ID=min(CLUSTERID)-1
CLUSTERID2=LONARR(2,sz2(1))-3
FOR i=min(CLUSTERID),max(CLUSTERID) DO BEGIN
  w=where(CLUSTERID EQ i,nw)
  IF nw GT 0 THEN BEGIN
    ID++
    CLUSTERID2(0,w)=ID
    CLUSTERID2(1,w)=nw
  ENDIF
ENDIFOR
PRINT,'crystalline clusters found: '+string(ID)
BOND2=LONARR(TNN-1,sz2(1))-1 ; maximum number of NN for interface & $
particles
w1=where(CLUSTERID2(0,*) EQ -2,nw1) ; all interface particles
FOR i=0L,nw1-1 DO BEGIN
  w2=where(bond(*,w1(i)) GT -1,nw2) ; all bonded neighbours
  IF nw2 GT 0 THEN BOND2(0:(nw2-1),w1(i))=CLUSTERID2(0,bond(w2(*),w1(i)) & $
)
ENDIFOR
WRITE_GDF,Bond2,'interface_bond.gdf'
PRINT,'interface bonds done' ; get additional information for interface & $
particles
RETURN,CLUSTERID2
END

```

B.1.6 Clusteranalyse

Berechnet Clustereigenschaften für jeden zugeordneten Cluster.

B.1.7 AssignCluster

```

; ***** start of AssignCluster.pro
; NAME:
;   AssignCluster
; PURPOSE:
;   Routine calculates Center of mass, radius of gyration,mean size in x,y & $
and z direction,number of particles for every cluster
; CATEGORY:
;   Clusteranalysis
; CALLING SEQUENCE:
;   AssignCluster, coords,clusterid ,columnq6,dim=dim, Type=Type
; INPUTS:
;   coords: particle coordinates and cluster index
;   clusterid: row containing cluster indices
;   columnq6: row containing q6 parameter to average
; KEYWORDS:
;   dim: integer, dimension of Data, default is 2d Data
;   Type: number of column for information if cluster is wall or bulk-type
; OUTPUTS:
;   float array of size (2*dim+3) or (2*dim+4), if keyword 'type' is set
;   CLUSTER(0:2,*): center of mass
;   CLUSTER(3:6,*): x^2,y^2,z^2 ,radius of gyration
;   CLUSTER(7,*): number of particles in cluster
;   CLUSTER(8,*): mean q6 value
;   CLUSTER(9,*): Type if keyword is set
; PROCEDURE:
; NOTES:
; MODIFICATION HISTORY:

```



```

FUNCTION AssignCluster, coords, clusterid, columnq6, dim=dim, Type=Type

cmin=MIN(coords(clusterid,*))
cmax=MAX(coords(clusterid,*))
IF NOT KEYWORD_SET(dim) THEN dim=2
IF dim NE 2 AND dim NE 3 THEN BEGIN
  print, 'wrong dimension!'
  RETURN=0
ENDIF ELSE BEGIN
  IF Keyword_set(TYPE) THEN Typ=fltarr(1,(cmax-cmin+1))
  COM=fltarr(2*dim+4,(cmax-cmin+1));COM(0:dim-1,*) center of mass ; COM(2* & $
  dim,*) radius of gyration; COM(2*dim+1,*) number of particles ;COM(2* & $
  dim+2,*) mean q6
;0 x-pos of COM; 1 y-pos of COM;2 z-pos of COM2;x^2,y^2,z^2,radius of & $
gyration, number of particles; 3 radius of gyration

For c=cmin,cmax DO BEGIN
  w1=WHERE(coords(clusterid,*) EQ c,nw1)
  d=c-cmin ; -cmin
  IF nw1 GT 0L THEN BEGIN
    IF KEYWORD_SET(TYPE) THEN BEGIN
      wwall=WHERE(coords(Type,w1) EQ 1, nwwall)
      IF nwwall GT 0 THEN Typ(0,d)=1
      wbulk=WHERE(coords(Type,w1) EQ 2, nwbulk)
      IF nwbulk GT 0 THEN Typ(0,d)=2
    ENDIF
    ; calculate 2d-Center of mass for cluster of index c
    COM(0,d)=mean(coords(0,w1))
    COM(1,d)=mean(coords(1,w1))
    IF dim EQ 3 THEN COM(2,d)=mean(coords(2,w1))
    COM(2*dim+1,d)=nw1 ; COM(2*dim+1,*) number of particles
    COM(2*dim+3,d)=c ; calculate COM(dim:2*dim,*) x^2,y^2,z^2, radius & $
    of gyration
    corx=(coords(0,w1)-COM(0,d))
    cory=(coords(1,w1)-COM(1,d))
    IF dim EQ 2 THEN rg2=corx^2+cory^2
    IF dim EQ 3 THEN BEGIN
      corz=(coords(2,w1)-COM(2,d))
      rg2=corx^2+cory^2+corz^2
    ENDIF
    COM(dim,d)=sqrt(mean(corx^2))
    COM(dim+1,d)=sqrt(mean(cory^2))
    IF dim EQ 3 THEN COM(dim+2,d)=sqrt(mean(corz^2))
    COM(2*dim,d)=sqrt(mean(rg2)) ; COM(3,*)
    COM(2*dim+2,d)=mean(coords(columnq6,w1)) ;COM(2*dim+2,*) mean q6
  ENDIF
ENDFOR
  IF KEYWORD_SET(TYPE) THEN COM=[COM,Typ]
  RETURN, COM
ENDELSE
END

```

Berechnet Kristallisationskinetik aus einer Zeiterie

```

; ; ***** start of Clustergrowth.pro
; NAME:
; Clustergrowth
; PURPOSE:
; procedure calculates amount of particles in clusters of size >=1, >2, & $
>4, >12 particles and how many of this clusters exist for bulk and wall & $
type clusters separately and altogether.

```

```

; appends mean cluster sizes into files '..\..\Clustergrowth.txt' and & $
; '..\..\Wall_Clustergrowth.txt' and '..\..\Bulk_Clustergrowth.txt'
; CATEGORY:
; Clusteranalysis
; CALLING SEQUENCE:
; Clustergrowth, name
; INPUTS:
; NAME: first part of filename containing CLUSTER information ending is' & $
; _Cluster.gdf' and must exist in current directory
; OUTPUTS:
; files '..\..\Clustergrowth.txt' , '..\..\Wall_Clustergrowth.txt' , & $
; '..\..\Bulk_Clustergrowth.txt' containing number of clusters and number & $
; of particles in clusters in wall/ bulk type
; KEYWORDS:
; PROCEDURE:
; NOTES:
; MODIFICATION HISTORY:
; 12/12/18 Written by Achim Lederer
; 13/02/20 Commentary added by Achim Lederer
; 13/06/30 Header added by Achim Lederer
; 14/08/13 radius of gyration and #cluster>8 implemented

pro Clustergrowth, name

ok0=File_Test(name+'_Cluster.gdf')
IF ok0 EQ 1 THEN CL=read_gdf(name+'_Cluster.gdf')
EXT=read_ascii('..\Analyzed\' +name+'_extrema_Thresh0.5.csv')
Layers=((size(Ext.field1,/dim)-1)>0)
sz=size(CL,/dim)
Form='((A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A) & $
," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A)," ",(A) & $
," ",(A)," ",(A)," ",(A))'
Header=['name', 'layers', '#particles_total', '#clusters', '# & $
particles_cluster', '#particles_interface', '#clusters>2', '# & $
particles_cluster>2', '#clusters>4', '#particles_cluster>4', '#clusters>8', ' & $
#particles_cluster>8', '#clusters>12', '#particles_cluster>12', '#clusters & $
>20', '#particles_cluster>20', '#particles_maxcluster', 'Rg4', 'Rg8', 'Rg12', ' & $
Rg20']
; define values
NP=round(total(CL(7,*)))>0 ; total number of particles
NC=(sz(1)-2)>0 ; total number of clusters
NPF=round(CL(7,1)) ; number of fluid particles
NPI=round(CL(7,0))>0 ; number of particles in interface
NPC=round(NP-NPI-NPF)>0 ; total number of particles in cluster
NPLC= round(max(CL(7,2:NC+1))) ; number of largest cluster

; now crop fluid and interface particles:
CL=CL(*,2:sz(1)-1)

w2=where(CL(7,*) GT 2,nw2)
w4=where(CL(7,*) GT 4,nw4)
w8=where(CL(7,*) GT 8,nw8)
w12=where(CL(7,*) GT 12,nw12)
w20=where(CL(7,*) GT 20,nw20)
NC2=(nw2) ; number of clusters>2
IF nw2 GT 0 THEN NPC2=(round(total(CL(7,w2))))>0 ELSE NPC2=0 ; number & $
of particles in clusters>2
IF nw2 GT 0 THEN RG2=Mean(total(CL(6,w2))) ELSE RG2=0 ; radius of & $
gyration as function of time
NC4=(nw4) ; number of clusters>4

```

```

IF nw4 GT 0 THEN NPC4=round(total(CL(7,w4)))>0 ELSE NPC4=0 ; number of & $
particles in clusters>4
IF nw4 GT 0 THEN RG4=Mean(total(CL(6,w4))) ELSE RG4=0 ; radius of & $
gyration as function of time
NC8=(nw8) ; number of clusters>4
IF nw8 GT 0 THEN NPC8=round(total(CL(7,w8)))>0 ELSE NPC8=0 ; number of & $
particles in clusters>8
IF nw8 GT 0 THEN RG8=Mean(CL(6,w8)) ELSE RG8=0 ; radius of gyration as & $
function of time
NC12=(nw12) ; number of clusters>12
IF nw12 GT 0 THEN NPC12=(round(total(CL(7,w12))))>0 ELSE NPC12=0 ; & $
number of particles in cluster>12
IF nw12 GT 0 THEN RG12=Mean(CL(6,w12)) ELSE RG12=0 ; radius of gyration & $
as function of time
NC20=(nw20) ; number of clusters>20
IF nw20 GT 0 THEN NPC20=round(total(CL(7,w20)))>0 ELSE NPC20=0 ; number & $
of particles in clusters>20
IF nw20 GT 0 THEN RG20=Mean(CL(6,w20)) ELSE RG20=0 ; radius of gyration & $
as function of time

ok1=File_Test('..\..\Clustergrowth4.txt')
OPENW,1,'..\..\Clustergrowth4.txt',/append
IF ok1 NE 1 THEN PRINTF,1,Format=Form,Header
PRINTF,1,Format=Form,name, Layers, NP,NC,NPC,NPI,NC2,NPC2,NC4,NPC4,NC8, & $
NPC8,NC12,NPC12,NC20,NPC20,NPLC, RG4,RG8,RG12,RG20
CLOSE,1

IF sz(0) EQ 11 THEN BEGIN ; now for wall crystals
w1=where( CL(10,*) EQ 1,nw1)
w2=where(CL(7,*) GT 2 AND CL(10,*) EQ 1,nw2)
w4=where(CL(7,*) GT 4 AND CL(10,*) EQ 1,nw4)
w8=where(CL(7,*) GT 8 AND CL(10,*) EQ 1,nw8)
w12=where(CL(7,*) GT 12 AND CL(10,*) EQ 1,nw12)
w20=where(CL(7,*) GT 20 AND CL(10,*) EQ 1,nw20)
NC=(nw1)
IF nw1 GT 0 THEN NPC=(round(total(CL(7,w1))))>0 ELSE NPC=0 ; number of & $
particles in clusters
NC2=(nw2) ; number of clusters>2
IF nw2 GT 0 THEN NPC2=(round(total(CL(7,w2))))>0 ELSE NPC2=0 ; number of & $
particles in clusters>2
NC4=(nw4) ; number of clusters>4
IF nw4 GT 0 THEN NPC4=round(total(CL(7,w4)))>0 ELSE NPC4=0 ; number of & $
particles in clusters>4
NC8=(nw8) ; number of clusters>8
IF nw8 GT 0 THEN NPC8=round(total(CL(7,w8)))>0 ELSE NPC8=0 ; number of & $
particles in clusters>4
NC12=(nw12) ; number of clusters>12
IF nw12 GT 0 THEN NPC12=(round(total(CL(7,w12))))>0 ELSE NPC12=0 ; & $
number of particles in cluster>12
NC20=(nw20) ; number of clusters>20
IF nw20 GT 0 THEN NPC20=(round(total(CL(7,w20))))>0 ELSE NPC20=0 ; & $
number of particles in cluster>20
ok1=File_Test('..\..\Wall_Clustergrowth4.txt')
Openw,1,'..\..\Wall_Clustergrowth4.txt',/append
IF ok1 NE 1 THEN PRINTF,1,Format=Form,Header
PRINTF,1,Format=Form,name, Layers, NP,NC,NPC,NPI,NC2,NPC2,NC4,NPC4,NC12, & $
NPC12
Close,1
; now for bulk crystals
w1=where( CL(10,*) EQ 2,nw1)
w2=where(CL(7,*) GT 2 AND CL(10,*) EQ 2,nw2)

```

```

w4=where(CL(7,*) GT 4 AND CL(10,*) EQ 2,nw4)
w8=where(CL(7,*) GT 8 AND CL(10,*) EQ 2,nw8)
w12=where(CL(7,*) GT 12 AND CL(10,*) EQ 2,nw12)
w20=where(CL(7,*) GT 20 AND CL(10,*) EQ 2,nw20)
NC=(nw1)
IF nw1 GT 0 THEN NPC=(round(total(CL(7,w1))))>0 ELSE NPC=0 ; number of & $
particles in clusters
NC2=(nw2) ; number of clusters>2
IF nw2 GT 0 THEN NPC2=(round(total(CL(7,w2))))>0 ELSE NPC2=0 ; number & $
of particles in clusters>2
NC4=(nw4) ; number of clusters>4
IF nw4 GT 0 THEN NPC4=round(total(CL(7,w4)))>0 ELSE NPC4=0 ; number & $
of particles in clusters>4
NC8=(nw8) ; number of clusters>8
IF nw8 GT 0 THEN NPC8=round(total(CL(7,w8)))>0 ELSE NPC8=0 ; number & $
of particles in clusters>8
NC12=(nw12) ; number of clusters>12
IF nw12 GT 0 THEN NPC12=(round(total(CL(7,w12))))>0 ELSE NPC12=0 ; & $
number of particles in cluster>12
NC20=(nw20) ; number of clusters>20
IF nw20 GT 0 THEN NPC20=(round(total(CL(7,w20))))>0 ELSE NPC20=0 ; & $
number of particles in cluster>20
ok1=File_Test('..\..\Bulk_Clustergrowth4.txt')
Openw,1,'..\..\Bulk_Clustergrowth4.txt',/append
IF ok1 NE 1 THEN PRINTF,1,Format=Form,Header
PRINTF,1,Format=Form,name,Layers, NP,NC,NPC,NPI,NC2,NPC2,NC4,NPC4,NC8,& $
NPC8,NC12,NPC12,NC20,NPC20
CLOSE,1
ENDIF
END

```

Skript zur Bestimmung der Koordinaten und Datenanalyse. Die Routine verwendet eine von Marcel Roth geschriebene Routine zur Zuordnung der Partikel (Countnextneighbours). Diese ist nicht dargestellt.

```

; commentary added 2014/08/03 by Achim Lederer
; slightly modified from MyAnalysisV2: looks for images in subfolders, & $
performs MyAnalysisV2 for all datasets
; input: name, scale
; reads in multiple tiffs
; calculates window size for bpass3d, feature3d
; gets coordinates by Weeks and SSF method
; corrects for tilt
; calculates gr3D
; gets first minimum in gr3D
; counts nextneighbours
; gets orderparameters qlm

pro MyAnalysisV3, scale

a=File_Search('Series*',/Test_Directory) ; change pattern if needed
sza=size(a,/dim)
For i=0,(sza(0)-1) DO BEGIN
  CD, a(i)
  b=File_Search('*_z*_ch00.tif') ; change pattern to '_ch01.tif' if & $
  needed
  IF size(b,/dim) GT 0 THEN BEGIN
    c=strpos(b(0),'_z')
    MNAME=STRMID(b,0,strpos(b(0),'_z'))
    szb=size(b,/dim)
    Name=''
    FOR ii=0,szb(0)-1L DO BEGIN

```

```

IF Name NE MNAME(ii) THEN BEGIN
  Name=MNAME(ii)
  img=readmultipletiffs(name+'_z','_ch00.tif',/Channel) ; reads & $
  images
  box=[ceil((1.4/scale(0))/2.),ceil & $
        ((1.4/scale(1))/2.),ceil((1.4/ & $
        scale(2))/2.)] ; box for & $
  bandpass-filter
box2= [(ceil((box(0)+1)/2.))*2+1,(ceil((box(1)+1)/2.))*2+1,(ceil((box(2) & $
+1)/2.))*2+3] ; box for feature search: it turned out that a higher & $
  number of pixels in z-direction increases accuracy

b=bpass3d(img,[1,1,1],box)
;write_tiff,'bpass_'+name+'.tif',b
f=feature3d(b,box,thresh=.35)
;f=read_gdf('.\coords\' +name+'_feat.gdf')
SSF=GET_SSF(b,f,box2)
WRITE_TIFF,name+'_SSF.tif',SSF*255
f=SSF_refinement(b,f,SSF,/Quiet)
file_mkdir,'coords'
write_gdf,f,'.\coords\' +name+'_feat_SSF.gdf' ; coordinates done!
sz=size(f,/dim)
scl2=fltarr(sz(0))+1.
scl2(0:2)=scale
h=[matrix_multiply(diag_matrix(scl2),f),fltarr(1,sz(1))]
write_gdf,h,name+'_scl_feat.gdf' ; coordinates scaled by voxel size
h=tiltcorrection(h,/noplot) ; only needed for data near wall!
write_gdf,h,'.\coords\' +name+'_tilt_scl_feat.gdf'
  ; coordinates done! now data analysis:
gr=ericgr3d(h,rmin=0.5,rmax=15.,deltar=.01,/noplot) ; calculates g(r)
file_mkdir,'Analyzed'
write_csv,'.\Analyzed\gr3d_'+name+'_tilt_scl_feat_dz0.01.csv',gr
CountNextNeighbours,h,1.939,/Quiet ; countnextneighbours
qlm=OrderParameter(h,6,/Quiet) ; needed for q6q6-scalarproduct
  write_gdf,h,'.\coords\' +name+'_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
  write_gdf,qlm,'.\coords\' +name+'_qlm.gdf'
ENDIF
ENDFOR
ENDIF
CD,'..'
ENDFOR
print,'MyanalysisV3      done'
END

```

B.1.8 2D-Clusteranalyse

Bestimmt Anzahl der Lagen

```

; ***** start of localextreme.pro
; NAME:
;   localextreme
; PURPOSE:
;   checks for layering of coordinates in z-direction and determines & $
  minima's position between layers.
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   localExtreme,Coords,OUTPUT,NoPLOT=NOPLOT,THRESH=THRESH
; INPUTS:
;   coords: Array with coordinates
; KEYWORDS:
;   NOPLOT: suppresses output of plots

```

```

; THRESH: thresh value for gap between min- and max-value defining a & $
layer, default is 0.15* maximum gap
; OUTPUTS:
; array with z-position of minima
; PROCEDURE:
; A z-histogram is created and smoothed. local extrema are searched in & $
interval of width of a particle diameter.
; If difference between min- and max-value is higher than threshold & $
value, the position of the local minima is recognized.
; If the curve is monotonic at the edge, the interval's size is & $
increased.
; NOTES:
; code works better if layering starts at high z-values (wall at top)
; MODIFICATION HISTORY:
; 12/12/04 Written by Achim Lederer
; 13/01/22 keyword THRESH added

```

```
function localExtreme,Coords,NOPLOT=NOPLOT,THRESH=THRESH
```

```

RAD=.7 ;radius in mu
BS=.1 ;binsize
BR=round(RAD/BS) ;radius in bins
h=histogram(Coords(2,*),binsize=bs,min=0)
;h=reverse(h) ; set this, if layering is at small z
s=smooth(h,10*bs)
D=(max(s)-min(s))
IF NOT KEYWORD_SET(THRESH) THEN THRESH=0.15
GAP=THRESH*D
a=0
lmin2=0;
e1=0
FOR i=0,n_elements(s)-1-BR DO BEGIN
    e0=e1
    lmin=min(s(i:(i+BR)),e1) ; calculates minimum in surrounding [i:i+BR]
    e1=e1+i
    ; if minimum is at edge expand surrounding
    IF e1 EQ (i+BR) THEN BEGIN
        REPEAT BEGIN
            e2=e1
            lmin=min(s(e1:(e1+5)<n_elements(s)-1),e1)
            e1=e2+e1
        ENDREP UNTIL e1 LE e2 OR e1 GE (n_elements(s)-6)
    ENDIF
    i=e1
    lmax=max(s(min([e0,e1]):max([e0,e1])),11)
    IF ((lmax-max([lmin2,lmin])) GT GAP ) THEN BEGIN
        a=[a,e1]
        lmin2=lmin
    ENDIF
ENDFOR
na=N_ELEMENTS(a)
IF not KEYWORD_SET(NOPLOT) THEN BEGIN
    p0=plot(s)
    p1=plot(a(1:na-1),s(a(1:na-1)),linestyle='none',Symbol='X',/overplot, & $
color='red')
ENDIF
print,'localExtreme done: '+string(na-2,Format='(I2)')+ ' layers found'
IF na GT 1 THEN BEGIN
    return,a(1:na-1)*BS
ENDIF ELSE return,0
END

```

Graphische Analyse der kristallinen Lagen.

```

;VORONOIANALYSISe
; changed from VORONOIANALYSISd
; commentary added 2014/07/31
; performs 2D-voronoi analysis of certain layer
; needs coordinates with layerNo in column 33
; keyword ii: no of layer used for voronoianalysis
; keyword Voronoi: if set, plot of voronoi-construction, else not
; calculates voronoi area, No of edges, histogram of area-distribution, & $
; histogram of number of edges
; colors particles depending on orientation
; only particles with certain orderparameters are shown;

PRO VORONOIANALYSISe ,namea,ii=ii,Voronoi=Voronoi
nameb='_type_lay_q6_NN_TILT_SCL_FEAT.gdf'
f=read_gdf(namea+nameb)
IF NOT Keyword_SET(II) THEN II=1
; Run this line of code first.
p0 = PLOT([0,0])
;;looking for layer ii
w1=where(f(33,*) EQ ii, nw1)
x=f(0,w1)
y=f(1,w1)
z=f(2,w1)

;;voronoi delaunay triangulation
triangulate ,x,y,tr,conn=c

;;define interior
interior=[1.,1.,80.,80.]
wi=where(X GT interior(0) AND Y GT interior(1) AND X LT interior(2) AND Y & $
LT interior(3),nwi) & $
;;define boundaries
rec=[0.,0.,82.,82.]
;;now calculate number of edges from voronoi construction
;define array, containing number of edges
EDGE=intarr(nw1)
AREA=fltarr(nw1)
;;now begin Voronoi
For i=0, nw1-1 DO BEGIN & $
Voronoi, x,y,i,C,Xp,Yp,rec & $
wc=where(Xp GT rec(0) AND Yp GT rec(1) AND Xp LT rec(2) AND Yp LT rec(3) & $
,nwc) & $
;;calculate number of edges
EDGE(i)=nwc & $
;;calculate area of polygon
IF nwc GE 3 THEN BEGIN & $
XP=XP(wc) & $
YP=YP(wc) & $
;;shift by one:
XPS=Shift(XP,-1) & $
YPS=Shift(YP,-1) & $
;;area of polygon
Area(i)=total((YP(*)+YPS(*))*(XP(*)-XPS(*)))/2 & $
ENDIF ELSE Area(i)=0 & $
ENDFOR
;; number of edges done!
;; area from voronoi edges done!
;;now 2d cluster analysis
orderparam=localorder6v1(f(0:1,w1)) ; l= row number +3
;; calculate phase angle

```

```

za=Real_part(orderparam)
zb=imaginary(orderparam)
phi=atan(zb/za) ; only allowed in first quadrant! check for other & $
quadrants:
;; second and third quadrant:
w2=where(za LT 0, nw2)
IF nw2 GT 0 THEN phi(w2)=!pi+phi(w2)
; forth quadrant
w4=where(za GT 0 and zb LT 0, nw4)
IF nw4 GT 0 THEN phi(w4)=2.*!pi+phi(w4)
; now calculate modulo 2 !pi /l
szp=size(phi,/dim)
For z=0,szp(0)-1L DO phi(z,*)=(phi(z,+)/float(z+3)) MOD (2.*!pi/ & $
float(z+3))
;; done calculation of angle MOD 2Pi/l
sym=6 ; 6-fold symmetry: sym=6
orientation=phi(sym-3,*)*360/(2*!PI)
colors = bytarr(3,nw1) ;vector containing the & $
vertex colours
h=byte(round(255.*orientation(0,*)/(2*!pi/(sym))))
colors(0,*)=255-(round(255*Imaginary(exp(-dcomplex(0,1)*!pi*2./256.*h)) & $
)>0)
colors(1,*) =round(255*Real_Part(exp(-dcomplex(0,1)*!pi*2./256.*h))>0 & $
; byte(round(255.*(1-orientation(sym-3,*)/(2*!pi/(sym))))))
colors(2,*) =round(255*Imaginary(exp(-dcomplex(0,1)*!pi*2./256.*h))>0 & $
; byte(round(255.*orientation(sym-3,*)/(2*!pi/(sym))))
; colors(2,*) = byte(round(255.*(1-orientation(sym-3,*)/(2*!pi/(sym))))))

; orientation=indgen(1,60)*!pi/180 ; check to get scalebar

; now show orderparameter values colorcoded
color2=bytarr(3,nw1)
color2(0,*)=255 -byte(abs(orderparam(3,))*255)
color2(1,*)=255-byte(abs(orderparam(3,))*255) ;byte(abs(orderparam(3,)) & $
*255)
color2(2,*)=255-byte(abs(orderparam(3,))*255); byte(abs(orderparam(3,)) & $
*255); byte(abs(orderparam(3,))*255)

p1=plot(X,Y, symbol='o',sym_filled=1, linestyle='none',sym_size=1., & $
sym_thick=2.5, vert_colors=color2, aspect_ratio=1)
p1=plot(X,Y, symbol='o', linestyle='none',sym_size=1., sym_thick=.5, & $
aspect_ratio=1,color=black,/overplot)
w5=where(abs(orderparam(sym-3,)) ge .7 and orderparam(sym-3,*) NE -2 and & $
edge EQ 6,nw5)
p2=plot(X(w5),Y(w5), symbol='o',sym_filled=1, linestyle='none',sym_size & $
=1., sym_thick=2.5, aspect_ratio=1,color='b')
p2=plot(X,Y, symbol='o', linestyle='none',sym_size=1., sym_thick=.5, & $
aspect_ratio=1,/overplot)

p1.xtickdir=1
p1.ytickdir=1
p1.xthick=2
p1.ythick=2
p1.xtickfont_size=20
p1.ytickfont_size=20
p2.xtickdir=1
p2.ytickdir=1
p2.xthick=2
p2.ythick=2
p2.xtickfont_size=20
p2.ytickfont_size=20

```



```

IF KEYWORD_SET(VORONOI) THEN BEGIN
p3 = PLOT([0,0])
p3.Refresh, /DISABLE
for i=0, nw1-1 do begin & $ ;Each VORONOI region for each point
  voronoi, x, y, i, c, xp, yp,rec & $ ;Get the ith polygon
  xp = xp > rec(0) < rec(2) & $ ;Clip to reasonable space
  yp = yp > rec(0) < rec(3) & $
  p3=plot(xp,yp,aspect_ratio=1,/overplot) & $
  IF i mod 100 EQ 0 THEN BEGIN & $
    print, 'voronoi done for: ', i, ' / ',nw1 & $
  ; toc & $
ENDIF & $
endfor
; Re-enable drawing and show the results.
p3.Refresh

w=where(edge GT 6 ,nw)
p3=plot(X(w),Y(w),linestyle='none',symbol='o', color='blue',sym_filled=1, & $
aspect_ratio=1,/overplot,sym_size=1.0, sym_thick=2.)
;edges lt 6
w=where(edge LT 6 ,nw)
p3=plot(X(w),Y(w),linestyle='none',symbol='o', color='red',sym_filled=1, & $
aspect_ratio=1,/overplot,sym_size=1.0, sym_thick=2.)
w=where(edge EQ 6 ,nw)
p3=plot(X(w),Y(w),linestyle='none',symbol='o', color='yellow',sym_filled & $
=1,aspect_ratio=1,/overplot,sym_size=1.0, sym_thick=2.)
p3.xtickdir=1
p3.ytickdir=1
p3.xthick=2
p3.ythick=2
p3.xtickfont_size=20
p3.ytickfont_size=20
ENDIF
END

```

B.1.9 Automatisierung

Beispielprogramm für komplette Datenanalyse

```

; commentary added 2014/07/31
; reads filename and analyses all datafiles with same name

PRO AUTOANALYSIS
a=File_Search('TileScan*',/Test_Directory) ; change name pattern if needed
sza=size(a,/dim)
For i=0,(sza(0)-1) DO BEGIN
  CD,a(i)
  b=File_Search('*_z.mult_ch00.tif')
  IF size(b,/Dim) GT 0 THEN BEGIN
    c=strpos(b,'_z.mult_ch00.tif')
    name=STRMID(b,0,c(0))
    CD,'coords'
    szb=size(name,/dim)
    For j=0,(szb(0)-1) DO BEGIN
      Clusteranalysis,name(j)
      CLUSTERGROWTHV,name(j)
      print,'file ' +name(j)+' done'
    ENDFOR
    CD,'..\\"
  ENDF

```

```

        CD, '..\'
ENDFOR
END

```

Die Routine verwendet eine von Marcel Roth verwendete Routine zur Darstellung in VMD (Export_VTF).

```

; ***** start of Clusteranalysis.pro
; NAME:
;   Clusteranalysis
; PURPOSE:
;   procedure runs a cluster analysis, calculates cluster properties and & $
;   density profiles and adds information to coordinates about layer number, & $
;   and assigns a cluster ID for particles in cluster
;   procedure calculates the layering,
;   relates particles to clusters,
;   calculates density profile for fluid, interface and crystalline & $
;   particles separately
;   relates clusters to wall or bulk type and write coords with added & $
;   information about layernumber, cluster ID, Clustersize and clustertype & $
;   into new file name+'_Type_Lay_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
;   calculates some interesting properties for each cluster and save them & $
;   into files name+'_CLUSTER.csv' and name+'_CLUSTER.gdf'
;   creates VMD-output with beta:layer number, occupancy: Type, charge: q6 & $
;   -value, RESID:ClusterID, Mass:Clustersize
; CATEGORY:
;   3d Image Processing
; CALLING SEQUENCE:
;   Clusteranalysis20121218V2, NAME
; INPUTS:
;   NAME: first part of filename containing qlm and coordinates, ending is & $
;   '_qlm.gdf' and '_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf' respectively. Files must & $
;   exist in current directory
; OUTPUT:
;   coords with added information into file:      name+' & $
;   _Type_Lay_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
;   position of minima for layering into: '..\Analyzed\'+name+' & $
;   _extrema_Thresh0.1.csv'
;   g(z) for all, fluid, interface and crystalline particles separately to & $
;   files: '..\Analyzed\'+name+'_gz.csv'
;   coordinates with new information into file: name+' & $
;   _Type_Lay_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
;   Mean properties of clusters: write_csv, '..\analyzed\'+name+'_CLUSTER. & $
;   csv'
; KEYWORDS:
;   BINSIZE: float, gives the binsize, default is 0.1
;   THRESHQ6: float, gives the q6q6-threshold for bonded particles, & $
;   default is 0.5
;   THRESHNN: integer, minimum number of connected particles to be in & $
;   cluster
;   THRESHEXTREMA: float, threshold in layering to assign layer as & $
;   crystalline
; PROCEDURE:
;
; NOTES:
;
; MODIFICATION HISTORY:
;   12/12/18 Written by Achim Lederer
;   13/02/20 Commentary added by Achim Lederer
;   13/03/07 KEYWORDS added by Achim Lederer

```

```

pro Clusteranalysis ,name ,BINSIZE=BINSIZE ,THRESHQ6=THRESHQ6 ,THRESHNN= & $
  THRESHNN ,THRESHEXTREMA=THRESHEXTREMA

; some thresholds and constants
IF NOT KEYWORD_SET(BINSIZE) THEN BS=.1 ELSE BS=BINSIZE ;binsize
IF NOT KEYWORD_SET(THRESHQ6) THEN TQ6=0.5 ELSE TQ6=THRESHQ6 ;q6q6 & $
  Threshold, default is 0.5 ;0.85
IF NOT KEYWORD_SET(THRESHNN) THEN TNN=8 ELSE TNN=THRESHNN ; NN Threshold, & $
  default is 8 ; 6
IF NOT KEYWORD_SET(THRESHEXTREMA) THEN TEX=0.5 ELSE TEX=THRESHEXTREMA ; & $
  Extrema Threshold

; read input files: f:coords with NN and q6 information, qlm: & $
corresponding qlm data
ending='_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
f=read_gdf(name+ending)
qlm=read_gdf(name+'_qlm.gdf')
sz=size(f,/dim)

File_Mkdir,'..\Analyzed'
; calculate number of layers and add layer information to coords f
EXT=localextreme(f,/noplot)
szE=size(EXT,/dim)
;IF not keyword_set
write_csv,'..\Analyzed\''+name+'_extrema_Thresh0.1.csv',EXT
Ext2=Localextreme(f,/noplot,Thresh=TEX)
write_csv,'..\Analyzed\''+name+'_extrema_Thresh0.5.csv',EXT2

lay=fltarr(1,sz(1))-1; fill new row with layer number
For i=1,szE(0)-1 DO BEGIN
  w=where(f(2,*) GT EXT(i-1) AND f(2,*) LE EXT(i),nw)
  IF nw GT 0 THEN lay(w)=szE(0)-i
ENDFOR
w= where(f(2,*) GT EXT(szE(0)-1),nw)
IF nw GT 0 THEN lay(w)=0
f=[f,lay] ; adds number of layer for every particle in new column

;finding Clusters: calculate particle bonds and clusters
bond=q6q6(f,qlm,Q6Thresh=TQ6)
CID=CLUSTER_IDB(bond,NNTHRESH=TNN);column 0 = ID, column 1 = clustersize
; calculate g(z) for particles in interface, fluid and cluster & $
separately
wi=where(CID(0,*) EQ -2,nwi)
wf=where(CID(0,*) EQ -1,nwf)
wc=where(CID(0,*) GE 0,nwc)

; create histograms
h =histogram(f(2,*), binsize=BS,min=0)
hi=histogram(f(2,wi),binsize=BS,min=0)
hf=histogram(f(2,wf),binsize=BS,min=0)
hc=histogram(f(2,wc),binsize=BS,min=0)
x =findgen(1,size(h,/dim))*BS
xi=findgen(1,size(hi,/dim))*BS
xf=findgen(1,size(hf,/dim))*BS
xc=findgen(1,size(hc,/dim))*BS
write_csv,'..\Analyzed\''+name+'_gz.csv',[x,transpose(h)]
write_csv,'..\Analyzed\''+name+'_gz_interface.csv',[xi,transpose(hi)]
write_csv,'..\Analyzed\''+name+'_gz_fluid.csv',[xf,transpose(hf)]
write_csv,'..\Analyzed\''+name+'_gz_cluster.csv',[xc,transpose(hc)]

;separate wall clusters from bulk clusters:

```

```

w1=where(lay EQ 1 OR lay EQ 2,nw1) ; all particles within first or & $
second layer
Type=fltarr(1,sz(1)); type of Cluster: 0 for fluid,1 for wall, 2 for & $
bulk
IF nw1 GT 0 THEN BEGIN
  FOR i=0, max(CID(0,*)) DO BEGIN
    wx=where(CID(0,w1) EQ i ,nw1)
    IF nw1 EQ 0 THEN BEGIN ; none of cluster's particles is near wall?
      w2=where(CID(0,*) EQ i,nw2)
      IF nw2 GT 0 THEN Type(0,w2) =2 ; cluster is bulk type
    ENDIF
    IF nw1 GT 0 THEN BEGIN; means cluster's particles are at wall
      w3=where(CID(0,*) EQ i, nw3)
      IF nw3 GT 0 THEN Type(0,w3) = 1 ; cluster is wall type
    ENDIF
  ENDFOR
ENDIF ELSE BEGIN
  ;no particles at wall
  w4=where(CID(0,*) GT 0,nw4)
  IF nw4 GT 0 THEN Type(0,w4)=2
ENDIF
g=[f,CID,Type] ; add Cluster ID to 2 new columns and Type in new & $
column
szg=size(g,/dim)
write_gdf,g,name+'_Type_Lay_q6_NN_tilt_scl_feat.gdf'
; Done!

; calculate cluster properties
CLUSTER=AssignCluster(g,szg(0)-3,sz(0)-2, dim=3,Type=szg(0)-1 );coords, & $
clusterid ,columnq6,dim=dim,Type=Type
Head=['<x>','<y>','<z>','sqrt<x^2>','sqrt<y^2>','sqrt<z^2>','rg','N','q6 & $
','CLUSTERID','Type']
write_csv,'..\analyzed\'+name+'_CLUSTER.csv',CLUSTER,Header=Head
write_gdf,CLUSTER,name+'_CLUSTER.gdf'
g=[g,round(ORIENT*180/!pi)]
; create VMD OUTPUT
File_MkDIR,'VMD'
para=[szg(0),szg(0)-2,sz(0),szg(0)-1,szg(0)-3] ;parameters: 0:q charge= & $
q6, 1:m mass =N , 2:b beta=layer, 3:o occupancy= Type(wall/bulk), 4: & $
resid=CID
;para=[sz(0)-1,szg(0)-2,sz(0),szg(0)-1,szg(0)-3] ;parameters: 0:q & $
charge=q6, 1:m mass =N , 2:b beta=layer, 3:o occupancy= Type(wall/bulk & $
), 4:resid=CID
Export_VTF, '\VMD\'+name+'_VMD', g , 2, para ;export_vtf, file, coords, & $
rad, para, comm=comm ; change parameters if they arent useful for & $
your analysis!
print, 'clusteranalysis ',name, ' done! '
END

```

B.2 Mathematica-Codes

B.2.1 Chi-Quadrat

```

CHI2[ExpList_, TheoList_] :=
Module[{RminE, RmaxE, dRE, RminT, RmaxT, dRT, x, y, L1, i, ii,
yError, CHISQUARE},
RminE = Min[ExpList[[All, 1]]];
RmaxE = Max[ExpList[[All, 1]]];
dRE = ExpList[[2, 1]] - ExpList[[1, 1]];

```

```

yError = StandardDeviation[ ExpList[[Length[ExpList] - 200 ;; Length[
  ExpList]]]];
RminT = Min[TheoList[[All, 1]]];
RmaxT = Max[TheoList[[All, 1]]];
dRT = TheoList[[2, 1]] - TheoList[[1, 1]];
x[i_] = Interpolation[TheoList[[All, 1]], i];
y[i_] = Interpolation[TheoList[[All, 2]], i];
L1 = Table[{x[r], y[r]}, {r, (RminE - RminT)/dRT + 1, (RmaxE - RminT)/dRT
  + 1 + dRE, dRE/dRT}];
CHISQUARE = 0;
For[ii = 1, ii <= Length[L1], ii++, CHISQUARE = CHISQUARE + (L1[[ii, 2]] -
  ExpList[[ii, 2]])^2];
CHISQUARE/(Length[ExpList] - 1);
CHISQUARE]

(*example of fit: *)
np = 0.0539;
CHITest = 200;
Do[ gr1 = FUNC1[np, S];
  grc2 = CONV[0.077];
  Theory = grc2;
  CHI2[ExpList, Theory];
  If[CHISQUARE < CHITest,
    OUTLIST = grc2;
    SFIT = S;];
  Print["Scale= ", S, " CHI^2= ", CHISQUARE];
  CHITest = If[CHISQUARE < CHITest, CHISQUARE, CHITest];
, {S, 1.04, 1.04, .001}]
Print["rhoN= ", np, " Scale_Fit= ", SFIT, " CHI^2= ", CHITest]
ListLinePlot[{ExpList, OUTLIST}, PlotRange -> {{0, 12}, {0, 3.5}}]

```

B.2.2 Faltungsmethode

```

flag='SEM';
(*input needed: relative experimental error to smear out. Before \
FUNC1 must be executed*)
(*Convolution in real-space *)
CONVR[error_, Data_] :=
Module[{N2, TempList, KERNEL, NSteps, sig, ConvList, dR, Outfile,
  Diameter},
  dR = Data[[2, 1]] - Data[[1, 1]] ;
  Diameter = 1.4; (* diameter in \[Micro]m *)
  sig = error*Diameter;
  NSteps = Round[sig*2/dR]; (* arbitrary chosen, if too large:
  cutoff at the edges of g(r) of too small bigger error! *)
  Outfile =
  StringJoin["Conv", ToString[error], "_gr_np", ToString[np], "_",
    flag, ".dat"];
  KERNEL =
  Table[Exp[-n^2*dR^2/2/sig^2]/sig/Sqrt[2.*Pi], {n, -NSteps,
    NSteps}]; (* calculates gaussian convolution kernel with KERNEL= exp( n
    ^2/ 2sig) *)
  KERNEL = KERNEL/Total[KERNEL]; (* normalize KERNEL *)
  TempList = ListConvolve[KERNEL, Data[[All, 2]]]; (*
  Convolve exact data with gaussian convolution kernel*)
  N2 = Length[Data]; (* get number of elements in original data *)
  ConvList =
  Table[ {Data[[i + NSteps, 1]], TempList[[i]]}, {i, 1,
    N2 - 2*NSteps}];
  Export[Outfile, ConvList];
  ConvList]

```

```

(*Convolution in q-space*)
(*input needed: relative experimental error to smear out. Before \
FUNC1 must be executed*)
(*input data: S(q) *)
CONVQ[error_, Data_] :=
Module[{KERNELQ, NSteps, sig, ConvList, dQ, Outfile, TempList, N2,
  Diameter},
dQ = Data[[2, 1]] - Data[[1, 1]] ;
Diameter = 1.4; (* diameter in \[Micro]m *)
sig = error*Diameter;
NSteps = Round[sig*2]; (* arbitrary chosen, if too large:
cutoff at the edges of g(r) of too small bigger error! *)
Outfile =
StringJoin["Conv", ToString[error], "_Sq_np", ToString[np], "_",
  flag, ".dat"];
N2 = Length[Data];
KERNELQ[q_] = Exp[-q^2*sig^2/2];
TempList = (Data[[All, 2]] - 1)*KERNELQ[Data[[All, 1]]] + 1;
(* Convolves exact data with gaussian convolution kernel*)
ConvList = Table[{Data[[i, 1]], TempList[[i]]}, {i, 1, N2}];
Export[Outfile, ConvList];
ConvList]

```

B.2.3 PY-Strukturfaktor und PY-Paarverteilungsfunktion

```

FUNC1[np_, S_] := Module[{DR, M, d, N1, \[Rho], f, B, RMAX, Scale},
(* get particle size distribution *)
(* input variables Name of SEM-Dataset,np *)
Name = "U:\\Doktorarbeit\\PMMA-Partikel ASM281B\\Messreihe \
ASM281B_Bxx\\ASM281B_2-EM.txt"; (*reads EM-distribution *)
flag = "SEM";
SEMDist = Sort[ReadList[Name, {Real, Real}]];
SEMDist = SEMDist.{{2*S, 0}, {0, 1}} ; (*if first row is radius data*)
DR = SEMDist[[2, 1]] - SEMDist[[1, 1]];
If[EvenQ[Length[SEMDist]],
  SEMDist = Prepend[SEMDist, {SEMDist[[1, 1]] - DR, 0.}];] (*
if Length of SEMDist is even, add 1 element *)
La = Length[SEMDist];
M = (La - 1)/2;
Normalization = Total[SEMDist[[All, 2]]];
d[i_] := Interpolation[SEMDist[[All, 1]], i + M + 1];
N1[i_] := N1[i] = Interpolation[SEMDist[[All, 2]], i + M + 1]/Normalization
;
Loesung = Solve[Sum[N1[i]/V, {i, -M, M}] == np,
  V];(*Calculate Normalization volume for particle for particlesize-
distribution and number density *)
volume = V /. Loesung[[1]];
\[Rho][i_] := \[Rho][i] = N1[i]/volume;(* number density *)
\[Xi][n_] = \[Xi][n] = \[Pi]/6*Sum[\[Rho][i]*d[i]^n, {i, -M, M}];
\[Xi][3];(* volume fraction calculated with interpolation points *)
t1 = Table[{d[i], \[Rho][i]}, {i, -M, M}];
l1 = ListPlot[t1, PlotStyle -> {Hue[0.6], PointSize[0.02]},
  PlotRange -> All];(* plot of the measured particle size distribution *)
i1 = ListLinePlot[Table[{d[i], N1[i]/volume}, {i, -M, M, 0.1}]];(*
plot of the interpolation curve *)
Show[l1, i1];
(*calculate polydispere Percus Yevick S(q)*)
(* following equations are extracted from J. Chem. Phys. 84,

```

```

4625 (1986), Frenkel & Vrij, structure factors of polydisperse systems of
hard spheres: a comparison of Monte Carlo simulations and Percus-Yevick
theory *)
\[Zeta][i_, t_] = 6/\[Pi]*(UnitStep[t] - UnitStep[t - d[i]/2]);(*
Beitrag wenn t zwischen 0 und d/2*)
f[i_] = 1; (*f[i_]=d[i]^3;*) (*note: P(q)==1 for microscopy data*)
(*B[q_,i_]=f[i_]^-1*Integrate[4*\[Pi]*r^2*\[Zeta][r,i]*Sin[q*r]/(q*
r),{r,0,Infinity}]; *)
B[q_, i_] = 1; (*note: P(q)==1 for microscopy data*)
\[Xi][n_] = \[Xi][n] = \[Pi]/6*Sum[\[Rho][i]*d[i]^n, {i, -M, M}];
X[i_, q_] = 1/2*q*d[i];
\[CapitalPhi][i_,
  q_] = (3/X[i, q]^3)*(Sin[X[i, q]] - X[i, q]*Cos[X[i, q]]);
\[CapitalPsi][i_, q_] = Sin[X[i, q]]/X[i, q];
F21[q_] = 1/2*(1 - \[Xi][3])*I*q - 3*\[Xi][2] + 3*\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*d[
i]^2*\[CapitalPsi][i, q]*Exp[I*X[i, q]], {i, -M, M}];
F22[q_] = 1 - \[Xi][3] + 3*\[Pi]/6*Sum[\[Rho][i]*d[i]^3*\[CapitalPsi][i, q
]*Exp[I*X[i, q]], {i, -M, M}];
F12[q_] = \[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*d[i]^4*\[CapitalPhi][i, q]*Exp[I*X[i, q]],
  {i, -M, M}];
F11[q_] = 1 - \[Xi][3] + \[Pi]/6*Sum[\[Rho][i]*d[i]^3*\[CapitalPhi][i, q]*
  Exp[I*X[i, q]], {i, -M, M}];
T3[q_] = F12[q]*\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*f[i]*B[q, i]*Exp[I*X[i, q]], {i, -M,
  M}] - F11[q]*\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*d[i]*f[i]*B[q, i]*Exp[I*X[i, q]], {i,
  -M, M}];
T2[q_] = F21[q]*\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*d[i]*f[i]*B[q, i]*Exp[I*X[i, q]], {i
, -M, M}] - F22[q]*\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*f[i]*B[q, i]*Exp[I*X[i, q]], {i
, -M, M}];
T1[q_] = F11[q]*F22[q] - F12[q]*F21[q];
L3[q_] = T3[q]/T1[q];
L2[q_] = T2[q]/T1[q];
A[i_, q_] := d[i]^3*\[CapitalPhi][i, q]*L2[q] + 3*d[i]^2*\[CapitalPsi][i,
q]*L3[q];
R[q_] := 6/\[Pi]*(\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*f[i]^2*B[q, i]^2, {i, -M, M}] +
\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*d[i]^3*f[i]*B[q, i]*\[CapitalPhi][i, q], {i, -M, M
}])*(2*Re[L2[q]]) + 3*\[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*d[i]^2*f[i]*B[q, i]*\[
CapitalPsi][i, q], {i, -M, M}])*(2*Re[L3[q]]) + \[Pi]/6* Sum[\[Rho][i]*Abs
[A[i, q]]^2, {i, -M, M}]);
c := Sum[\[Rho][i]*f[i]^2, {i, -M, M}]/Sum[\[Rho][i], {i, -M, M}];
ro := Sum[\[Rho][i], {i, -M, M}];
P[q_] := Sum[\[Rho][i]*f[i]^2*B[q, i]^2, {i, -M, M}]/
  Sum[\[Rho][i]*f[i]^2, {i, -M, M}];
S2[q_] := R[q]/Sum[\[Rho][i]*f[i]^2*B[q, i]^2, {i, -M, M}];
(*plot2=Plot[S2[q],{q,.1,20},PlotRange->All]
(*<<Graphics'Graphics' *) (*
in Mathematica6 integriert also unwichtig *)
plot3=LogPlot[P[q],{q,1,20}]
(*plot4=LogPlot[R[q],{q,1,20}]*) *)
SS2 = Table[{x, S2[x] - 1}, {x, 0., 100., 0.05}];
SS2[[1]] = {0, SS2[[2, 2]]};
Length[SS2];
Export[StringJoin["Sq-1_np", ToString[np], "_S", ToString[S], "_",
  flag, ".dat"], SS2];

(*now calculate pair correlation function *)
QData = SS2;
LENGTH3 = Length[QData];
STEPQ = QData[[2, 1]] - QData[[1, 1]];
QZERO = Table[{i*STEPQ, 0}, {i, LENGTH3, LENGTH3 + 1000}];
QData2 = Join[QData, QZERO];
LENGTH4 = Length[QData2];

```

```

QMAX = LENGTH4*STEPQ;
STEPR = 2*Pi/(QMAX);
RMAX = LENGTH4*STEPR;
InvNorm = (2.*Pi)^-3;
V[j_] :=
  InvNorm*4*Pi*STEPQ^2/STEPR/j*np*
  Sum[QData2[[k, 2]]*(k - 1)*Sin[j*STEPR*STEPQ*(k - 1)], {k, 1,
    LENGTH4}];
V0 = InvNorm*4*Pi*STEPQ^3/np*
  Sum[QData2[[k, 2]]*(k - 1)^2, {k, 1, LENGTH4}];
V[0] = V0;
RData = Table[{x*STEPR, V[x]}, {x, 1, LENGTH3}];
RData2 =
  Table[{RData[[i, 1]], RData[[i, 2]]}, {i, 1, Length[RData]};
ListLinePlot[RData2, PlotRange -> {{0, 20}, {-1.2, 2.4}}]
Export[
  StringJoin["h_np", ToString[np], "_S", ToString[S], "_", flag,
    ".dat"], RData2];
RData2] (*check if normalization is ok!*)

```

B.2.4 Fouriertransformation $g(r) \rightarrow S(q)$

```

SetDirectory[
  "Y:\\Auswertungen\\Vergleich Paarkorrelationsfunktionen \
  Fluid\\Verdünnungsreihe B05V"];
NAME = "gr3D_B05V5_0.25_np0.1838_0.005" (*change name and directory!*)
TYPE = ".dat";
ExpList = ReadList[StringJoin[NAME, TYPE], {Real, Real}];
rhoN = 0.1838; (*particle number density in mu^-3*)
hr = ExpList;
hr[[All, 2]] = hr[[All, 2]] - 1;
RData = hr;
LENGTH3 = Length[RData];
RMIN = RData[[1, 1]];
STEPR = RData[[2, 1]] - RData[[1, 1]];
R0 = (RMIN - Floor[(RMIN - 0.00001)/STEPR]*STEPR) // Chop;
RBEGIN = Table[{(i - 1)*STEPR + R0, -1}, {i, 0,
  Floor[(RMIN - .00001)/STEPR]}];
RZERO = Table[{i*STEPR, 0}, {i, LENGTH3, LENGTH3 + 10000}];
RData2 = Join[RBEGIN, RData, RZERO];
LENGTH4 = Length[RData2];
RMAX = LENGTH4*STEPR;
QMAX = 2*Pi/STEPR;
STEPQ = QMAX/LENGTH4;
V[j_] := 4*Pi*rhoN*STEPQ^2/STEPQ/j*
  Sum[RData2[[k, 2]]*(k - 1)*Sin[j*STEPR*STEPQ*(k - 1)], {k, 1,
    LENGTH4}];
V0 = 4*Pi*STEPQ^3*Sum[RData2[[k, 2]]*(k - 1)^2, {k, 1, LENGTH4}];
V[0] = V0;
QData = Table[{x*STEPQ, 1 + V[x]}, {x, 1, LENGTH3}];
Export[StringJoin["Sq_", NAME, ".dat"], QData];

```


Literaturverzeichnis

- [1] Bruce J. Ackerson. *Phase transitions in colloidal suspensions*, volume 21,2-4 of *Phase transitions Section B, special issue*. Gordon and Breach, New York [u.a.], 1990.
- [2] Peter N. Pusey. Colloidal Suspensions. In Jean-Pierre Hansen, D. Levesque, and Jean Zinn-Justin, editors, *Liquids, freezing and glass transition*. Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam and New York, 1991.
- [3] Bruce J. Berne and Robert Pecora. *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics*. Wiley, New York, 1976.
- [4] Milton Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, volume 16 of *Physical chemistry*. Acad. Press, New York, 1969.
- [5] Shinya Inoué and Kenneth R. Spring. *Video microscopy: The fundamentals*. The language of science. Plenum Press, New York, 2nd ed edition, 1997.
- [6] László Gránásy and Gyula I. Tóth. Crystallization: Colloidal suspense. *Nature Physics*, 10(1):12–13, 2013.
- [7] Dieter M. Herlach, Ina Klassen, Patrick Wette, and Dirk Holland-Moritz. Colloids as model systems for metals and alloys: a case study of crystallization. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 22(15):153101, 2010.
- [8] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem.*, (119):277–301, 1926.
- [9] D. Turnbull and J. C. Fisher. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 17(1):71, 1949.
- [10] Shankar P. Das. *Statistical physics of liquids at freezing and beyond*. Cambridge University Press, Cambridge and New York, 2011.
- [11] Berni J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208, 1957.
- [12] W. W. Wood and J. D. Jacobson. Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation of State of Hard Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1207, 1957.
- [13] Peter N. Pusey and William van Megen. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320(6060):340–342, 1986.
- [14] U. Gasser. Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization. *Science*, 292(5515):258–262, 2001.
- [15] Richard P. Sear. Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(3):033101, 2007.
- [16] Sara Iacopini, Thomas Palberg, and Hans Joachim Schöpe. Ripening-dominated crystallization in polydisperse hard-sphere-like colloids. *Physical Review E*, 79(1), 2009.
- [17] Peng Tan, Ning Xu, and Lei Xu. Visualizing kinetic pathways of homogeneous nucleation in colloidal crystallization. *Nature Physics*, 10(1):73–79, 2013.

- [18] Thomas Palberg. Crystallization kinetics of colloidal model suspensions: recent achievements and new perspectives. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 26(33):333101, 2014.
- [19] Stefan Auer and Daan Frenkel. Line Tension Controls Wall-Induced Crystal Nucleation in Hard-Sphere Colloids. *Physical Review Letters*, 91(1), 2003.
- [20] Markus Franke, Sebastian Golde, and Hans Joachim Schöpe. Solidification of a colloidal hard sphere like model system approaching and crossing the glass transition. *Soft Matter*, 10(29):5380–5389, 2014.
- [21] Hans Joachim Schöpe, Gary Bryant, and William van Megen. Two-Step Crystallization Kinetics in Colloidal Hard-Sphere Systems. *Physical Review Letters*, 96(17), 2006.
- [22] Markus Franke, Achim Lederer, and Hans Joachim Schöpe. Heterogeneous and homogeneous crystal nucleation in colloidal hard-sphere like microgels at low metastabilities. *Soft Matter*, 7(23):11267, 2011.
- [23] Takeshi Kawasaki and Hajime Tanaka. Structural origin of dynamic heterogeneity in three-dimensional colloidal glass formers and its link to crystal nucleation. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 22(23):232102, 2010.
- [24] Tanja Schilling, Hans Joachim Schöpe, Martin Oettel, G. Opletal, and Ian Snook. Precursor-Mediated Crystallization Process in Suspensions of Hard Spheres. *Physical Review Letters*, 105(2), 2010.
- [25] Peter G. Vekilov. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale*, 2(11):2346–2357, 2010.
- [26] Kai Kratzer and Axel Arnold. Two-stage crystallization of charged colloids at low supersaturations. *arXiv*, 2014.
- [27] Tony Wilson. *Confocal microscopy*. Academic Press, London and San Diego, 1990.
- [28] James B. Pawley. *Handbook of biological confocal microscopy*. The language of science. Plenum Press, New York, 2nd ed edition, 1995.
- [29] Robert H. Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3):427–471, 1996.
- [30] Colin Sheppard and David Shotton. *Confocal laser scanning microscopy*, volume 38 of *Microscopy handbooks*. BIOS Scientific Publishers in association with the Royal Microscopical Society, Oxford, England, 1997.
- [31] Thomas Truskett, Salvatore Torquato, Srikanth Sastry, Pablo Debenedetti, and Frank H. Stillinger. Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems. *Physical Review E*, 58(3):3083–3088, 1998.
- [32] Brendan O’Malley and Ian Snook. Structure of hard-sphere fluid and precursor structures to crystallization. *The Journal of Chemical Physics*, 123(5):054511, 2005.
- [33] Mark D. Hollingsworth. Crystal engineering: from structure to function. *Science*, 295(5564):2410–2413, 2002.
- [34] W. J. Boettinger, S. R. Coriell, A. L. Greer, A. Karma, W. Kurz, M. Rappaz, and R. Trivedi. Solidification microstructures: recent developments, future directions. *Acta Materialia*, 48(1):43–70, 2000.
- [35] Shenghua Xu, Hongwei Zhou, Zhiwei Sun, and Jingchang Xie. Formation of an fcc phase through a bcc metastable state in crystallization of charged colloidal particles. *Physical Review E*, 82(1), 2010.

- [36] Sven Dorosz and Tanja Schilling. On the influence of a patterned substrate on crystallization in suspensions of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 136(4):044702, 2012.
- [37] Angelo Cacciuto and Daan Frenkel. Simulation of colloidal crystallization on finite structured templates. *Physical Review E*, 72(4), 2005.
- [38] Martin Heni and Hartmut Löwen. Precrystallization of fluids induced by patterned substrates. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(21):4675–4696, 2001.
- [39] Jacob P. Hoogenboom, van Langen-Suurling, A. K., J. Romijn, and Alfons van Blaaderen. Epitaxial growth of a colloidal hard-sphere hcp crystal and the effects of epitaxial mismatch on crystal structure. *Physical Review E*, 69(5), 2004.
- [40] Keng-hui Lin, John Crocker, Vikram Prasad, Andrew Schofield, David Weitz, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. Entropically Driven Colloidal Crystallization on Patterned Surfaces. *Physical Review Letters*, 85(8):1770–1773, 2000.
- [41] Alfons van Blaaderen, Rene Ruel, and Pierre Wiltzius. Template-directed colloidal crystallization. *Nature*, 385(6614):321–324, 1997.
- [42] Douglas H. Everett. *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Steinkopff, Darmstadt, 1992.
- [43] Gerald Brezesinski and Hans-Jörg Mögel. *Grenzflächen und Kolloide: Physikalisch-chemische Grundlagen ; mit 3 Tabellen*. Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg and Berlin and Oxford, 1993.
- [44] William B. Russel, D. A. Saville, and William Raymond Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge monographs on mechanics and applied mathematics. Cambridge University Press, Cambridge and New York, 1991.
- [45] Hans-Jürgen Butt, Kh Graf, and Michael Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH, third, rev. and enlarged edition edition, 2013.
- [46] Hideki Yukawa. On the Interaction of Elementary Particles. I *. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 1:1–10, 1955.
- [47] Mark. O. Robbins, Kurt Kremer, and Gary S. Grest. Phase diagram and dynamics of Yukawa systems. *The Journal of Chemical Physics*, 88(5):3286, 1988.
- [48] Bruce J. Ackerson and Klaus Schätzel. Classical growth of hard-sphere colloidal crystals. *Physical Review E*, 52(6):6448–6460, 1995.
- [49] William G. Hoover. Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 49(8):3609, 1968.
- [50] P. N. Segrè and Peter N. Pusey. Dynamics and scaling in hard-sphere colloidal suspensions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 235(1-2):9–18, 1997.
- [51] Markus Franke. *Kristallisations- und Glasübergangskinetik in kolloidalen Modellsystemen harter Kugeln*. Diplomarbeit, Mainz, 2010.
- [52] Sander Pronk and Daan Frenkel. Can stacking faults in hard-sphere crystals anneal out spontaneously? *The Journal of Chemical Physics*, 110(9):4589, 1999.
- [53] Siun-Chuon Mau and David Huse. Stacking entropy of hard-sphere crystals. *Physical Review E*, 59(4):4396–4401, 1999.
- [54] Peter N. Pusey and William van Megen. Observation of a glass transition in suspensions of spherical colloidal particles. *Physical Review Letters*, 59(18):2083–2086, 1987.
- [55] F. Sciortino and P. Tartaglia. Glassy colloidal systems. *Advances in Physics*, 54(6-7):471–524, 2005.

- [56] Peter Bolhuis and David A. Kofke. Numerical study of freezing in polydisperse colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(47):9627–9631, 1996.
- [57] Peter Sollich and Nigel B. Wilding. Crystalline Phases of Polydisperse Spheres. *Physical Review Letters*, 104(11), 2010.
- [58] Nigel B. Wilding and Peter Sollich. Phase behavior of polydisperse spheres: Simulation strategies and an application to the freezing transition. *The Journal of Chemical Physics*, 133(22):224102, 2010.
- [59] Peter Sollich and Nigel B. Wilding. Polydispersity induced solid–solid transitions in model colloids. *Soft Matter*, 7(9):4472, 2011.
- [60] Moreno Fasolo and Peter Sollich. Equilibrium Phase Behavior of Polydisperse Hard Spheres. *Physical Review Letters*, 91(6), 2003.
- [61] Moreno Fasolo and Peter Sollich. Fractionation effects in phase equilibria of polydisperse hard-sphere colloids. *Physical Review E*, 70(4), 2004.
- [62] Peter Sollich. Predicting phase equilibria in polydisperse systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(3):R79–R117, 2002.
- [63] S. I. Henderson, T. C. Mortensen, Sylvia M. Underwood, and William van Meegen. Effect of particle size distribution on crystallisation and the glass transition of hard sphere colloids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 233(1-2):102–116, 1996.
- [64] Hans Joachim Schöpe, A. Barreira Fontecha, Hans König, J. Marques Hueso, and Ralf Biehl. Fast Microscopic Method for Large Scale Determination of Structure, Morphology, and Quality of Thin Colloidal Crystals. *Langmuir*, 22(4):1828–1838, 2006.
- [65] Hans Joachim Schöpe, Gary Bryant, and William van Meegen. Effect of polydispersity on the crystallization kinetics of suspensions of colloidal hard spheres when approaching the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 127(8):084505, 2007.
- [66] Rupal Agrawal and David A. Kofke. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. *Molecular Physics*, 85(1):43–59, 1995.
- [67] Erik Lange, Jose B. Caballero, Antonio M. Puertas, and Matthias Fuchs. Comparison of structure and transport properties of concentrated hard and soft sphere fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 130(17):174903, 2009.
- [68] Marianna Yiannourakou, Ioannis G. Economou, and Ioannis A. Bitsanis. Structural and dynamical analysis of monodisperse and polydisperse colloidal systems. *The Journal of Chemical Physics*, 133(22):224901, 2010.
- [69] Marianna Yiannourakou, Ioannis G. Economou, and Ioannis A. Bitsanis. Phase equilibrium of colloidal suspensions with particle size dispersity: A Monte Carlo study. *The Journal of Chemical Physics*, 130(19):194902, 2009.
- [70] Anand Yethiraj and Alfons van Blaaderen. A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar. *Nature*, 421(6922):513–517, 2003.
- [71] Mirjam E. Leunissen, Christina G. Christova, Antti-Pekka Hynninen, C. Patrick Royall, Andrew I. Campbell, Arnout Imhof, Marjolein Dijkstra, René van Roij, and Alfons van Blaaderen. Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles. *Nature*, 437(7056):235–240, 2005.
- [72] C. Patrick Royall, Poon, Wilson C. K., and Eric R. Weeks. In search of colloidal hard spheres. *Soft Matter*, 9(1):17, 2012.
- [73] G. Seth Roberts, Tiffany A. Wood, William J. Frith, and Paul Bartlett. Direct measurement of the effective charge in nonpolar suspensions by optical tracking of single particles. *The Journal of Chemical Physics*, 126(19):194503, 2007.

- [74] Antti-Pekka Hynninen and Marjolein Dijkstra. Phase diagrams of hard-core repulsive Yukawa particles. *Physical Review E*, 68(2), 2003.
- [75] Marco Heinen, Peter Holmqvist, Adolfo J. Banchio, and Gerhard Nägele. Pair structure of the hard-sphere Yukawa fluid: an improved analytic method versus simulations, Rogers-Young scheme, and experiment. *The Journal of Chemical Physics*, 134(4):044532, 2011.
- [76] Gary Bryant, Stephen R. Williams, L. Qian, Ian Snook, E. Perez, and F. Pincet. How hard is a colloidal “hard-sphere” interaction? *Physical Review E*, 66(6), 2002.
- [77] See-Eng Phan, William B. Russel, Zhengdong Cheng, Jixiang Zhu, Paul Chaikin, John Dunsmuir, and Ronald H. Ottewill. Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions. *Physical Review E*, 54(6):6633–6645, 1996.
- [78] A. D. Dinsmore, Eric R. Weeks, Vikram Prasad, Andrew C. Levitt, and David Weitz. Three-Dimensional Confocal Microscopy of Colloids. *Applied Optics*, 40(24):4152, 2001.
- [79] Paul Bartlett. Freezing in polydisperse colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(8A):A275–A280, 2000.
- [80] Roger S. Jardine and Paul Bartlett. Synthesis of non-aqueous fluorescent hard-sphere polymer colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(2-3):127–132, 2002.
- [81] Hua Hu and Ronald G. Larson. Preparation of Fluorescent Particles with Long Excitation and Emission Wavelengths Dispersible in Organic Solvents. *Langmuir*, 20(18):7436–7443, 2004.
- [82] Andrew I. Campbell and Paul Bartlett. Fluorescent Hard-Sphere Polymer Colloids for Confocal Microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(2):325–330, 2002.
- [83] Poon, Wilson C. K., Eric R. Weeks, and C. Patrick Royall. On measuring colloidal volume fractions. *Soft Matter*, 8(1):21, 2011.
- [84] Andreas Heymann. *Statische Lichtstreuung zur Untersuchung von kristallisierenden Hartkugel-Kolloiden*. Dissertation, Kiel, 1997.
- [85] David A. Young and Berni J. Alder. Studies in molecular dynamics. XVII. Phase diagrams for “step” potentials in two and three dimensions. *The Journal of Chemical Physics*, 70(1):473, 1979.
- [86] Norman F. Carnahan. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 51(2):635, 1969.
- [87] Patrick Wette and Hans Joachim Schöpe. Nucleation kinetics in deionized charged colloidal model systems: A quantitative study by means of classical nucleation theory. *Physical Review E*, 75(5), 2007.
- [88] H. A. Wilson. *Philosophical Magazine*, (50):238, 1900.
- [89] J. Frenkel. *Phys. Z. Sowjetunion*, 1(1):498, 1932.
- [90] Clarence Zener. Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. *Journal of Applied Physics*, 20(10):950, 1949.
- [91] Samuel M. Allen and John W. Cahn. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, 27(6):1085–1095, 1979.
- [92] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, V.B Berestetskii, and L.P Pitaevskii. *Course of theoretical physics*. Elsevier LTD, Oxford, 3 ed. edition, 1996.
- [93] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95(0):65–87, 1805.

- [94] N. H. Fletcher. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 29(3):572, 1958.
- [95] Martin Heni and Hartmut Löwen. Surface Freezing on Patterned Substrates. *Physical Review Letters*, 85(17):3668–3671, 2000.
- [96] A. Esztermann and Hartmut Löwen. Wetting of topographically structured surfaces by crystalline phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(9):S429–S441, 2005.
- [97] Jacob P. Hoogenboom, Peter Vergeer, and Alfons van Blaaderen. A real-space analysis of colloidal crystallization in a gravitational field at a flat bottom wall. *The Journal of Chemical Physics*, 119(6):3371, 2003.
- [98] Jacob P. Hoogenboom, Didi Derks, Peter Vergeer, and Alfons van Blaaderen. Stacking faults in colloidal crystals grown by sedimentation. *The Journal of Chemical Physics*, 117(24):11320, 2002.
- [99] Stefan Auer and Daan Frenkel. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids. *The Journal of Chemical Physics*, 120(6):3015, 2004.
- [100] Stefan Auer and Daan Frenkel. Numerical Simulation of Crystal Nucleation in Colloids. In Christian Holm and Kurt Kremer, editors, *Advanced Computer Simulation*, volume 173 of *Advances in Polymer Science*, pages 149–208. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [101] Jean-Pierre Hansen and Ian R. McDonald. *Theory of simple liquids: With applications to soft matter*. Academic Press, 4th edition edition, 2013.
- [102] Jerome Percus and George Yevick. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Physical Review*, 110(1):1–13, 1958.
- [103] Everett Thiele. Equation of State for Hard Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 39(2):474, 1963.
- [104] M. S. Wertheim. Analytic Solution of the Percus-Yevick Equation. *Journal of Mathematical Physics*, 5(5):643, 1964.
- [105] M. S. Wertheim. Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres. *Physical Review Letters*, 10(8):321–323, 1963.
- [106] Neil W. Ashcroft and J. Lekner. Structure and Resistivity of Liquid Metals. *Physical Review*, 145(1):83–90, 1966.
- [107] Gerhard Kahl. Analytic representation for the pair-correlation function of a hard-sphere Yukawa system. *Molecular Physics*, 67(4):879–889, 1989.
- [108] Elisabeth Paschinger, Albert Reiner, and Gerhard Kahl. An efficient method for calculating the pair distribution functions of a ternary hard-sphere system in r space within the Percus-Yevick approximation. *Molecular Physics*, 94(5):743–750, 1998.
- [109] Gerhard Kahl and G. Pastore. Percus-Yevick pair-distribution functions of a binary hard-sphere system covering the whole r-range. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 24(13):2995–3012, 1991.
- [110] Daan Frenkel, R. J. Vos, de Kruif, C. G., and A. Vrij. Structure factors of polydisperse systems of hard spheres: A comparison of Monte Carlo simulations and Percus–Yevick theory. *The Journal of Chemical Physics*, 84(8):4625, 1986.
- [111] Loup Verlet and Jean-Jacques Weis. Equilibrium Theory of Simple Liquids. *Physical Review A*, 5(2):939–952, 1972.
- [112] Stanislav Labík and Anatol Malijevský. Monte Carlo simulations of the radial distribution function of fluid hard spheres. *Molecular Physics*, 42(3):739–744, 1981.

- [113] Stanislav Labík and Anatol Malijevský. An effective Monte Carlo calculation of the radial distribution function of hard spheres on a minicomputer. *Czechoslovak Journal of Physics*, 33(2):128–134, 1983.
- [114] Jean-Pierre Hansen and Loup Verlet. Phase Transitions of the Lennard-Jones System. *Physical Review*, 184(1):151–161, 1969.
- [115] Paul L. Fehder. “Anomalies” in the Radial Distribution Functions for Simple Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 52(2):791, 1970.
- [116] Stanislav Labík and Anatol Malijevský. Bridge function for hard spheres in high density and overlap regions. *Molecular Physics*, 67(2):431–438, 1989.
- [117] Anatol Malijevský, Stanislav Labík, and William R. Smith. Prediction of the amorphous structure of the hard sphere system up to random close packing. *Molecular Physics*, 72(1):193–198, 1991.
- [118] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, R, München, 4., verbesserte auflage edition, 2013.
- [119] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 15., unveränderte aufl edition, 2013.
- [120] Markus Franke. *Experimentelle Untersuchung von Phasenübergängen in einem kolloidalen Modellsystem harter Kugeln*. Dissertation, Mainz, 2014.
- [121] David Nelson and B. Halperin. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Physical Review B*, 19(5):2457–2484, 1979.
- [122] Paul Steinhardt, David Nelson, and Marco Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Physical Review B*, 28(2):784–805, 1983.
- [123] Wolfgang Lechner and Christoph Dellago. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 129(11):114707, 2008.
- [124] Walter Mickel, Sebastian C. Kapfer, Gerd E. Schröder-Turk, and Klaus Mecke. Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter. *The Journal of Chemical Physics*, 138(4):044501, 2013.
- [125] Adolfo J. Banchio and Gerhard Nägele. Short-time transport properties in dense suspensions: from neutral to charge-stabilized colloidal spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 128(10):104903, 2008.
- [126] Peter Holmqvist and Gerhard Nägele. Long-Time Dynamics of Concentrated Charge-Stabilized Colloids. *Physical Review Letters*, 104(5), 2010.
- [127] R. A. Lionberger. High frequency modulus of hard sphere colloids. *Journal of Rheology*, 38(6):1885, 1994.
- [128] J. Harland, S. I. Henderson, Sylvia M. Underwood, and William van Megen. Observation of Accelerated Nucleation in Dense Colloidal Fluids of Hard Sphere Particles. *Physical Review Letters*, 75(19):3572–3575, 1995.
- [129] Marvin Minsky. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning*, 10(4):128–138, 1988.
- [130] Marcel Roth. *Rheology of arrested colloids: A parameter study using novel experimental methods*. Dissertation, Mainz, 2011.
- [131] Bahaa Saleh and Malvin Carl Teich. *Grundlagen der Photonik*. Lehrbuch Physik. Wiley-VCH, Weinheim, 2., vollst. überarb. und erw. aufl. [=1. dt. aufl.] edition, 2008.

- [132] Bernd Jähne. *Digitale Bildverarbeitung: Mit 155 Übungsaufgaben und CD-ROM*. Springer, Berlin and Heidelberg and New York, 6., überarb. und erw. aufl edition, 2005.
- [133] Eugene Hecht. *Optik*. Oldenbourg, München, 5., verb. aufl edition, 2009.
- [134] E. G. Steward. *Fourier optics: An introduction (second edition)*. Dover Publications, Mineola, N.Y, 2004.
- [135] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics*. Pergamon Pr., Oxford u.a, 7. ed. (updated) edition, 1999.
- [136] Nathan Claxton, Thomas Fellers, and Michael Davidson. Laser Scanning Confocal Microscopy: <http://www.olympusconfocal.com/theory/LSCMIntro.pdf>.
- [137] Vikram Prasad, D. Semwogerere, and Eric R. Weeks. Confocal microscopy of colloids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(11):113102, 2007.
- [138] Alfons van Blaaderen and A. Vrij. Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir*, 8(12):2921–2931, 1992.
- [139] Gilles Bosma, Chellapah Pathmamanoharan, de Hoog, Els H.A., Willem K. Kegel, Alfons van Blaaderen, and Henk N.W. Lekkerkerker. Preparation of Monodisperse, Fluorescent PMMA–Latex Colloids by Dispersion Polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245(2):292–300, 2002.
- [140] A. Diaspro, Faretta M., and Sapuppo P. *Confocal Microscopy*. Leica Microsystems, Mannheim, 2008.
- [141] Jan K. G. Dhont. *Light scattering from colloidal systems in the Rayleigh-Gans-Debye approximation*. Dissertation, Utrecht, 1985.
- [142] John David Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. De Gruyter Studium. de Gruyter, Berlin, 5., überarb. aufl edition, 2014.
- [143] Achim Lederer and Hans Joachim Schöpe. Easy-use and low-cost fiber-based two-color dynamic light-scattering apparatus. *Physical Review E*, 85(3), 2012.
- [144] Patrick Wette, Hans Joachim Schöpe, and Thomas Palberg. Microscopic investigations of homogeneous nucleation in charged sphere suspensions. *The Journal of chemical physics*, 123(17):174902, 2005.
- [145] Patrick Wette. *Eigenschaften kolloidaler Festkörper: Nanokristalle, Mischkristalle, Gläser*. Diplomarbeit, Mainz, 2000.
- [146] Gary Bryant, T. C. Mortensen, S. I. Henderson, Stephen R. Williams, and William van Megen. Optical Contrast Variation Study of Nonaqueous Suspensions of Polymer Particles. *Journal of colloid and interface science*, 216(2):401–408, 1999.
- [147] Achim Lederer. *Unterdrückung von Mehrfachstreuung in kolloidalen Suspensionen*. Diplomarbeit, Mainz, 2010.
- [148] A. Moussaïd and Peter N. Pusey. Multiple scattering suppression in static light scattering by cross-correlation spectroscopy. *Physical Review E*, 60(5):5670–5676, 1999.
- [149] Klaus Schätzel. Suppression of Multiple Scattering by Photon Cross-correlation Techniques. *Journal of Modern Optics*, 38(9):1849–1865, 1991.
- [150] John Crocker. Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(1):298–310, 1996.
- [151] Eric R. Weeks and John Crocker. Particle tracking using IDL: <http://www.physics.emory.edu/weeks/idl/>, 2006.

- [152] Matthew C. Jenkins. *Quantitative Confocal Microscopy of Dense Colloidal Systems*. PhD Thesis, Edinburgh, 2005.
- [153] Matthew C. Jenkins and Stefan U. Egelhaaf. Confocal microscopy of colloidal particles: Towards reliable, optimum coordinates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 136(1-2):65–92, 2008.
- [154] J. Baumgartl and C. Bechinger. On the limits of digital video microscopy. *Europhysics Letters (EPL)*, 71(3):487–493, 2005.
- [155] Ritu Verma, John Crocker, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. Attractions between Hard Colloidal Spheres in Semiflexible Polymer Solutions. *Macromolecules*, 33(1):177–186, 2000.
- [156] ten Wolde, Pieter R, Maria J. Ruiz-Montero, and Daan Frenkel. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling. *The Journal of Chemical Physics*, 104(24):9932, 1996.
- [157] Frederick A. Lindemann. The calculation of molecular vibration frequencies. *Physik. Z.*, 11:609–612, 1910.
- [158] G. P. Hoffmann and Hartmut Löwen. Freezing and melting criteria in non-equilibrium. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(41):9197–9206, 2001.
- [159] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, and Paul Ziesche. *Quantenmechanik: Mit 11 Tabellen*, volume Bd. 3 of *Lehrbuch der theoretischen Physik : in 10 Bänden / L.D. Landau*. Deutsch, Frankfurt am Main, 9. aufl., unveränd. nachdr edition, 2007.
- [160] M. D. Rintoul and Salvatore Torquato. Computer simulations of dense hard-sphere systems. *The Journal of Chemical Physics*, 105(20):9258, 1996.
- [161] Svetlana Jungblut and Christoph Dellago. Crystallization of a binary Lennard-Jones mixture. *The Journal of Chemical Physics*, 134(10):104501, 2011.
- [162] Takeshi Kawasaki and Hajime Tanaka. Formation of a crystal nucleus from liquid. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(32):14036–14041, 2010.
- [163] Svetlana Jungblut and Christoph Dellago. Heterogeneous crystallization on tiny clusters. *Europhysics Letters (EPL)*, 96(5):56006, 2011.
- [164] Kirill Sandomirski, Elshad Allahyarov, Hartmut Löwen, and Stefan U. Egelhaaf. Heterogeneous crystallization of hard-sphere colloids near a wall. *Soft Matter*, 7(18):8050, 2011.
- [165] L. Antl, J. W. Goodwin, R. D. Hill, Ronald H. Ottewill, S. M. Owens, S. Papworth, and J. A. Waters. The preparation of poly(methyl methacrylate) latices in non-aqueous media. *Colloids and Surfaces*, 17(1):67–78, 1986.
- [166] Antony S. Dimitrov and Kuniaki Nagayama. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*, 12(5):1303–1311, 1996.
- [167] Nikolai D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and Kuniaki Nagayama. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8(12):3183–3190, 1992.
- [168] Nikolai D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and Kuniaki Nagayama. Two-dimensional crystallization. *Nature*, 361(6407):26, 1993.
- [169] William M. Haynes, David R. Lide, and Thomas J. Bruno. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC, Boca Raton, Fla and London, 93rd ed., 2012–2013 edition, 2012.
- [170] Amanda A. Silva, Rodrigo A. Reis, and Paredes, Márcio L. L. Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283.15, 293.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(7):2067–2072, 2009.

- [171] Xianjie Gong, Yongsheng Guo, Juan Xiao, Yuzhong Yang, and Wenjun Fang. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures of 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene with Some n-Alkanes at $T = (293.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(11):3278–3282, 2012.
- [172] Evonik Industries AG. Plexiglas: <http://www.plexiglas.de/product/plexiglas/Documents/PLEXIGLAS/211-1-PLEXIGLAS-GS-XT-de.pdf>, 2013.
- [173] Andreas Stipp. *Untersuchungen zur Verfestigungskinetik in Suspensionen kolloidaler Partikel*. Dissertation, Mainz, 2005.
- [174] Torsten Mayr. Emissions- und Absorptionsspektrum von DiIC18(3): <http://www.fluorophores.tugraz.at/substance/234>.
- [175] Gary Bryant, Stephen Martin, Akin Budi, and William van Megen. Accurate Measurement of Small Polydispersities in Colloidal Suspensions. *Langmuir*, 19(3):616–621, 2003.
- [176] S. Paulin and Bruce J. Ackerson. Observation of a phase transition in the sedimentation velocity of hard spheres. *Physical Review Letters*, 64(22):2663–2666, 1990.
- [177] D. J. Cebula, J. W. Goodwin, Ronald H. Ottewill, G. Jenkin, and J. Tabony. Small angle and quasi-elastic neutron scattering studies on polymethylmethacrylate latices in nonpolar media. *Colloid & Polymer Science*, 261(7):555–564, 1983.
- [178] U. Gasser, Andrew Schofield, and David Weitz. Local order in a supercooled colloidal fluid observed by confocal microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(1):S375–S380, 2003.
- [179] Mathieu Leocmach and Hajime Tanaka. Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition. *Nature communications*, 3:974, 2012.
- [180] G. Lee, A. Gangopadhyay, R. Hyers, T. Rathz, J. Rogers, D. Robinson, A. Goldman, and K. F. Kelton. Local structure of equilibrium and supercooled Ti-Zr-Ni liquids. *Physical Review B*, 77(18), 2008.
- [181] Daan Frenkel. Simulations: the dark side. *arXiv*, 2012.
- [182] John Russo, Anthony C. Maggs, Daniel Bonn, and Hajime Tanaka. The interplay of sedimentation and crystallization in hard-sphere suspensions. *Soft Matter*, 9(30):7369, 2013.
- [183] Marc Radu and Tanja Schilling. Solvent hydrodynamics speed up crystal nucleation in suspensions of hard spheres. *Europhysics Letters (EPL)*, 105(2):26001, 2014.
- [184] Chantal Valeriani, Eduardo Sanz, Peter N. Pusey, Poon, Wilson C. K., Michael E. Cates, and Emanuela Zaccarelli. From compact to fractal crystalline clusters in concentrated systems of monodisperse hard spheres. *Soft Matter*, 8(18):4960, 2012.
- [185] Tanja Schilling, Sven Dorosz, Hans Joachim Schöpe, and G. Opletal. Crystallization in suspensions of hard spheres: a Monte Carlo and molecular dynamics simulation study. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 23(19):194120, 2011.
- [186] John Russo and Hajime Tanaka. The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids. *Scientific reports*, 2:505, 2012.
- [187] Jade Taffs, Stephen R. Williams, Hajime Tanaka, and C. Patrick Royall. Structure and kinetics in the freezing of nearly hard spheres. *Soft Matter*, 9(1):297, 2012.
- [188] Stefan Auer and Daan Frenkel. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature*, 409(6823):1020–1023, 2001.
- [189] L. Filion, M. Hermes, R. Ni, and Marjolein Dijkstra. Crystal nucleation of hard spheres using molecular dynamics, umbrella sampling, and forward flux sampling: a comparison of simulation techniques. *The Journal of Chemical Physics*, 133(24):244115, 2010.

- [190] Andreas Härtel, Martin Oettel, R. E. Rozas, S. U. Egelhaaf, J. Horbach, and H. Löwen. Tension and Stiffness of the Hard Sphere Crystal-Fluid Interface. *Physical Review Letters*, 108(22), 2012.
- [191] Ruslan L. Davidchack, James R. Morris, and Brian B. Laird. The anisotropic hard-sphere crystal-melt interfacial free energy from fluctuations. *The Journal of chemical physics*, 125(9):094710, 2006.
- [192] Ruslan L. Davidchack. Hard spheres revisited: accurate calculation of the solid-liquid interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 133(23):234701, 2010.
- [193] Thomas Palberg. Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(28):R323–R360, 1999.
- [194] B. B. Laird and R. L. Davidchack. Wall-Induced Prefreezing in Hard Spheres: A Thermodynamic Perspective. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(43):15952–15956, 2007.
- [195] Yueming He, Bruce J. Ackerson, William van Meegen, Sylvia M. Underwood, and Klaus Schätzel. Dynamics of crystallization in hard-sphere suspensions. *Physical Review E*, 54(5):5286–5297, 1996.
- [196] I. Ramsteiner, K. Jensen, David Weitz, and F. Spaepen. Experimental observation of the crystallization of hard-sphere colloidal particles by sedimentation onto flat and patterned surfaces. *Physical Review E*, 79(1), 2009.
- [197] Gyula I. Tóth, György Tegze, Tamás Pusztai, and László Gránásy. Heterogeneous Crystal Nucleation: The Effect of Lattice Mismatch. *Physical Review Letters*, 108(2), 2012.
- [198] T. Neuhaus, Andreas Härtel, M. Marechal, M. Schmiedeberg, and Hartmut Löwen. Density functional theory of heterogeneous crystallization. *The European Physical Journal Special Topics*, 223(3):373–387, 2014.
- [199] Lahcen Assoud, René Messina, and Hartmut Löwen. Heterogeneous crystallization near structured walls in quenched two-dimensional binary colloidal suspensions. *Molecular Physics*, 109(7-10):1385–1391, 2011.
- [200] Jacob P. Hoogenboom, van Langen-Suurling, A. K., J. Romijn, and Alfons van Blaaderen. Hard-Sphere Crystals with hcp and Non-Close-Packed Structure Grown by Colloidal Epitaxy. *Physical Review Letters*, 90(13), 2003.
- [201] Debabrata Deb, Alexander Winkler, Peter Virnau, and Kurt Binder. Simulation of fluid-solid coexistence in finite volumes: A method to study the properties of wall-attached crystalline nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 136(13):134710, 2012.

Danksagung

[Danksagung aus Datenschutzgründen entfernt]

Lebenslauf

[Lebenslauf aus Datenschutzgründen entfernt]

