

**Experimentelle Untersuchung von Phasenübergängen im
kolloidalen Modellsystem harter Kugeln**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

**„Doktor
der Naturwissenschaften“**

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

Markus Hubertus Franke

geb. in Mainz

Mainz, den 24.04.2014

D77

Erstgutachter: Aus Gründen des Datenschutz entfernt

Zweitgutachter: Aus Gründen des Datenschutz entfernt

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2014

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt den fluid-kristallinen Phasenübergang sowie den Glasübergang anhand von kolloidalen Hart-Kugel(HK)-Modellsystemen. Die Untersuchungen erfolgen dabei im Wesentlichen mit unterschiedlichen Lichtstremethoden und daher im reziproken Raum.

Die Analyse der Kristallisationskinetik zeigt, dass es bei der Kristallisation zu signifikanten Abweichungen vom Bild der klassischen Nukleationstheorie (CNT) kommt. Diese geht von einem einstufigen Nukleationsprozess aus, wohingegen bei den hier durchgeführten Experimenten ein mehrstufiger Prozess beobachtet wird. Vor der eigentlichen Kristallisation kommt es zunächst zur Nukleation einer metastabilen Zwischenphase, sogenannter Precursor. In einer zweiten Stufe erfolgt innerhalb der Precursor die eigentliche Nukleation der Kristallite.

Durch weitere Analyse und den Vergleich des Kristallisations- und Verglasungsszenarios konnte das Konzept der Precursornukleation auf den Vorgang der Verglasung erweitert werden. Während die Kristallnukleation oberhalb des Glasübergangspunktes zum Erliegen kommt, bleibt der Prozess der Precursornukleation auch bei verglasenden Proben erhalten. Ein Glas erstarrt somit in einem amorphen Zustand mit lokalen Precursorstrukturen. Die Korrelation der gemessenen zeitlichen Entwicklung der strukturellen sowie der dynamischen Eigenschaften zeigt darüber hinaus, dass das bisher unverstandene Ageing-Phänomen von HK-Gläsern mit der Nukleation von Precursoren zusammenhängt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ermöglichten erstmals die Bestimmung von Kristallnukleationsratendichten (Kristall-NRD) und Ratendichten für die Precursornukleation bis über den Glasübergangspunkt hinaus. Die Kristall-NRD bestätigen die Resultate aus anderen experimentellen Arbeiten. Die weiteren Analysen der Kristall-NRD belegen, dass die fluid-kristalline Grenzflächenspannung bei der Nukleation entgegen den Annahmen der CNT nicht konstant ist, sondern mit ansteigendem Volumenbruch linear zunimmt. Die Erweiterung der CNT um eine linear zunehmende Grenzflächenspannung ermöglichte eine quantitative Beschreibung der gemessenen Kristall- sowie der Precursor-NRD, was den Schluss zulässt, dass es sich in beiden Fällen um einen Boltzmann-aktivierten Prozess handelt.

Um die beobachteten Abweichungen des Nukleationsprozesses vom Bild der CNT näher zu untersuchen, wurden die kollektiven Partikeldynamiken in stabilen Fluiden und metastabilen Schmelzen analysiert. Im klassischen Bild wird angenommen, dass die kollektive Partikeldynamik beim Vorgang der Nukleation keine Rolle spielt. Anhand der Resultate zeigen sich Abweichungen in der Dynamik stabiler Fluide und metastabiler Schmelzen. Während die kollektive Partikeldynamik in der stabilen Schmelze von der Struktur entkoppelt ist, tritt oberhalb des Phasenübergangspunktes eine Kopplung von Struktur und Dynamik auf. Dabei treten die Abweichungen zunächst in der Umgebung des ersten Strukturfaktormaximums und somit bei den am stärksten besetzten Moden auf. Mit steigender Unterkühlung nehmen die Anzahl der abweichenden Moden sowie die Stärke der Abweichungen zu. Dieses Phänomen könnte einen signifikanten Einfluss auf den Nukleationsprozess und somit auf die Kristallisationskinetik haben. Die Analyse der Dynamik im stabilen Fluid zeigt darüber hinaus Hinweise auf eine Singularität bei Annäherung an den fluid-kristallinen Phasenübergangspunkt.

Des Weiteren wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals Ratendichten für die heterogene Nukleation eines HK-Systems an einer flachen Wand mittels statischer Lichtstreuung (SLS) bestimmt. Die Ergebnisse der Messung zeigen, dass die Nukleationsbarriere der heterogenen Nukleation annähernd Null ist und folglich eine vollständige Benetzung der Wand mit einer kristallinen Monolage vorliegt. Die Erweiterung der Untersuchungen auf gekrümmte Oberflächen in Form von sphärischen Partikeln (Seeds) stellt die erste experimentelle Arbeit dar, die den Einfluss eines Ensembles von Seeds auf die Kristallisationskinetik in HK-Systemen untersucht. Die Kristallisationskinetik und die Mikrostruktur werden abhängig von Größe und Anzahldichte der Seed-Partikel signifikant beeinflusst. In Übereinstimmung mit konfokalmikroskopischen Experimenten und Simulationen spielt dabei das Radienverhältnis der Majoritäts- zur Minoritätskomponente eine entscheidende Rolle.

Abstract

The present thesis addresses the fluid crystal phase transition and the glass transition in a thermodynamically stable colloidal hard sphere (HS) model system comprising carefully index and gravity matched microgel particles. Complementary scattering techniques were used to determine the temporal evolution of both structure and dynamics during the solidification process.

Detailed analysis of the crystallization data revealed significant differences of the crystallization scenario and that one assumed by classical nucleation theory (CNT). In particular, the precursor mediated multi-stage scenario of crystallization is confirmed. Furthermore, examinations of the vitrification process show that the process of precursor nucleation is not limited to crystallization but it rather seem to be a fundamental mechanism in the solidification process. In vitrifying samples, however, any further conversion of these precursor and hence crystal nucleation are absent. From this perspective a glass may be viewed as an amorphous solid with local precursor structures. Furthermore a correlation analysis of the temporal evolution of structural and dynamic properties indicates that the ageing phenomenon of (HS) glasses is linked to the number of precursors.

The rate densities for crystal nucleation and precursor nucleation were determined over a wide range of volume fractions from coexistence over fully crystalline to glassy. The crystal nucleation rate densities (NRD) are in quantitative agreement with other reported data for gravity matched colloidal HS systems. Their extended analysis indicates that fluid crystal surface tension is not a constant but that it increases with increasing volume fraction in a linear fashion, in contrast to the assumptions of CNT. The CNT expression for the crystal NRD was modified by a linear increasing surface tension to obtain a good data description for both crystal and precursor NRD. This shows that both are Boltzmann activated processes.

In order to obtain a deeper insight into the nucleation process the dynamics in stable and metastable fluids were studied by dynamic light scattering. The subsequent analysis exposes that the collective particle dynamics in a stable fluid are decoupled from the structure. Approaching freezing from the stable fluid side, a dynamical singularity at a packing fraction equal to the known thermodynamic freezing point is identified. Most interestingly, a clear coupling of collective dynamics and structure in the metastable fluid is observed. The onset of coupling is found at the freezing point and is observable first for q -vectors in the vicinity of the first structure factor maximum and hence for the most probable interparticle distances or rather the strongest populated spatial frequency. With increasing metastability the coupling spreads in q -space and becomes more pronounced. The observed differences of the collective dynamics in metastable melts as compared to the equilibrium fluid may have a crucial influence on the nucleation mechanism especially at low metastability.

Finally, heterogeneous nucleation was studied and NRD in competing homogeneous and heterogeneous nucleation processes were measured. In particular at low metastability, heterogeneous nucleation becomes more relevant. Heterogeneous nucleation on a hard and flat wall was investigated by time resolved static light scattering (SLS). Here, no barrier to nucleation is observed as the wall is completely wetted by a crystalline monolayer. For the first time, the crystallization kinetics in seeded crystallization at spherical particles is measured exploiting the excellent statistics of SLS. Both the crystallization kinetics and the resulting microstructure are highly influenced by the seed size and the seed concentration. In agreement with suggestions from literature, the size ratio of seed to crystallizing particles must exceed a critical value to trigger the crystallization process.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
I. Grundlagen	15
2. Kolloide	17
2.1. Kolloidale Dispersionen	17
2.1.1. Kolloidale Suspensionen	18
2.2. Wechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln	19
2.2.1. Sterisch stabilisierte Kolloide	21
2.2.1.1. Hart-Kugel-Wechselwirkung	21
2.2.2. Elektrostatisch stabilisierte Kolloide	22
2.2.2.1. Debye-Hückel-Potential	22
2.2.2.2. Poisson-Boltzmann-Cell-Modell (PBC)	23
2.3. Phasenverhalten	23
2.3.1. HK-Systeme	23
2.3.1.1. Theorie und Simulation	24
2.3.1.2. Experiment	24
2.3.2. Geladene Systeme	25
3. Phasenübergänge in kolloidalen Suspensionen	27
3.1. Chemisches Potential in HK-Systemen	27
3.2. Klassische Nukleationstheorie (CNT)	27
3.2.1. Homogene Nukleation	28
3.2.2. Kinetik der Nukleation	29
3.2.3. Heterogene Nukleation	30
3.2.3.1. flaches Substrat	31
3.2.3.2. Sphärische Oberfläche	32
3.3. Kristallwachstum	33
3.4. Reifung	34
3.5. Verglasung	34
4. Strukturen in kolloidalen Suspensionen	35
4.1. Ortsraum und Paarkorrelationsfunktion $g(r)$	35
4.2. Impulsraum und statischer Strukturfaktor $S(q)$	36
4.3. Strukturen in kolloidalen Suspensionen	38
4.3.1. Fluid	38
4.3.1.1. Percus-Yevick(PY)-Näherung	38

4.3.2.	Kristall	40
4.3.2.1.	Kristalline Strukturen in HK-Systemen	42
5.	Dynamik in kolloidalen Suspensionen	45
5.1.	Einpartikeldynamik und Selbstdiffusion	45
5.1.1.	hochverdünnte Suspensionen	47
5.1.2.	konzentrierte Suspensionen	47
5.1.3.	Zusammenfassung	49
5.2.	Dynamik eines Ensembles von Partikeln und kollektive Diffusion	49
5.2.1.	Längenskalenabhängigkeit	51
5.2.2.	Zusammenfassung	54
5.2.3.	Glasübergang und Modenkopplungstheorie (MCT)	54
II.	Experimentelle Methoden	59
6.	Statische Lichtstreuung (SLS)	61
6.1.	Pinzip der SLS	62
6.1.1.	Experimenteller Aufbau	62
6.1.2.	Gestreutes Feld	63
6.1.3.	Gestreute Intensität	63
6.1.4.	Streuung an identischen, optisch homogenen, sphärischen Partikeln	63
6.1.5.	Grenzfälle bei der Lichtstreuung	64
6.1.6.	Der Partikelformfaktor $P(q)$	65
6.1.6.1.	Experimentelle Bestimmung des Partikelformfaktors	67
6.1.6.2.	Einfluss der Polydispersität	68
6.1.7.	Der Strukturfaktor $S(q)$	69
6.1.7.1.	Experimentelle Bestimmung des Strukturfaktors	69
6.1.7.2.	Fluider Strukturfaktor eines polydispersen Systems harter Kugeln	70
6.1.8.	Einfluss der Mehrfachstreuung	71
6.2.	Bragg-Anlage: Apparatur und Messablauf	72
6.2.1.	Experimenteller Aufbau der Bragg-Anlage	73
6.2.2.	Messung der Erstarrungskinetik	74
6.2.2.1.	Ablauf einer Messung	75
6.3.	Datenauswertung	75
6.3.1.	Bestimmung der festen bzw. kristallinen Streuintensität $I_{solid}(q, t)$	75
6.3.2.	Bestimmung des Strukturfaktors $\alpha(t)S_{solid}(q, t)$	78
6.3.2.1.	Zeitliche Entwicklung des Strukturfaktors	78
6.4.	Bestimmung der Erstarrungskinetik	79
6.4.1.	Erstarrungskinetik	81
6.4.1.1.	Kristallinität $X(t)$	81
6.4.1.2.	Volumenbruch der festen bzw. kristallinen Phase $\Phi_{solid}(t)$	82
6.4.1.3.	Objektgröße bzw. Kristallitgröße $L(t)$	82
6.4.2.	Einfluss der Korngrenzen	82

6.4.3.	Bestimmung des festen bzw. kristallinen Anteils	82
6.4.3.1.	Streuintensität eines kristallinen Sediments	82
6.4.3.2.	Vergleich der Streuintensitäten und Peakflächennormierung	83
7.	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	87
7.1.	Prinzip der DLS	87
7.1.1.	Experimenteller Aufbau	88
7.1.2.	Kohärenzfaktor β und Specklemuster	89
7.1.3.	Diffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien	91
7.1.3.1.	Kumulantenanalyse	91
7.1.3.2.	Radienpolydispersität	91
7.1.4.	Einfluss der Mehrfachstreuung	92
7.2.	Nichtergodische Proben	93
7.3.	Weitere Ausführungen zur MSCS	94
7.3.1.	Zeitaufgelöster dynamischer Strukturfaktor $f(q, t_w, \tau)$	96
7.3.2.	Time-Resolved-Correlation (TRC)	96
III.	Messergebnisse und Diskussion	99
8.	Nachweis eines kolloidalen HK-Modellsystems	101
8.1.	Harte Kugeln im Experiment	101
8.2.	Ziel der Charakterisierung	101
8.3.	Gleichgewichtsphasendiagramme nicht idealer HK-Systeme	102
8.3.1.	Phasendiagramm für WK-Systeme	102
8.3.2.	Phasendiagramme für polydisperse HK-Systeme	103
8.3.3.	Zusammenfassung	106
8.4.	Mikrogel-Partikel	106
8.4.1.	Einfluss des Vernetzungsgrades auf das WW-Potential	108
8.4.2.	Präparation	109
8.4.2.1.	Probenpräparation	110
8.5.	Charakterisierung CA519	112
8.5.1.	Radien- und Polydispersitätsbestimmung	112
8.5.2.	Experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms	114
8.5.3.	Gleichgewichtsstruktur	117
8.5.4.	Sedimentationsgeschwindigkeit und Pécletzahl	119
8.5.5.	Kollektive Kurzzeitdiffusion $D_c^{short}(q)$	121
8.5.5.1.	Quantitative Analyse der kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten am ersten Strukturfaktormaximum $D_c^{short}(q_{peak})$	123
8.5.6.	Zusammenfassung der Probencharakterisierung CA519	125
9.	Kristallisation	127
9.1.	Motivation und Stand der Forschung	127
9.1.1.	Das mehrstufige Szenario der Kristallisation	128
9.1.2.	Fragestellungen	129
9.2.	Gang der Untersuchungen	130

9.3. Kristallisationskinetik	130
9.3.1. Strukturfaktorentwicklung	130
9.3.2. Kristallisationskinetik	132
9.3.2.1. Charakteristische Zeitbereiche	132
9.4. Diskussion des mehrstufigen Kristallisationsszenarios	136
9.5. Nukleationsratendichten	137
9.5.1. Vergleich der Kristall-NRD	137
9.6. Zusammenfassung	140
10. Verglasung	141
10.1. Motivation und Stand der Forschung	141
10.1.1. Eigenschaften des Glasübergangs in kolloidalen HK-Systemen	141
10.1.2. Fragestellung	142
10.2. Gang der Untersuchungen	143
10.3. Probe unterhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,574 < \Phi_g$)	144
10.3.1. Zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors	144
10.3.2. Quantitative Analyse der Dynamik mittels TRC	145
10.3.3. Vergleich Kinetik und Dynamik	146
10.4. Probe am Glasübergang ($\Phi = 0,584 \approx \Phi_g$)	147
10.5. Probe oberhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,602 > \Phi_g$)	149
10.6. Vergleich von Kristallisation und Verglasung	151
10.7. Kristall- und Precursornukleation	152
10.7.1. Weitere Datenauswertung gemäß CNT	152
10.7.2. Erweiterung der CNT	153
10.7.2.1. Vergleich der Oberflächenspannungen mit Daten aus der Literatur	154
10.8. Zusammenfassung	156
11. Dynamik in stabilen und metastabilen Schmelzen und dynamisches Gefrierkriterium	159
11.1. Motivation und Stand der Forschung	159
11.1.1. Dynamisches Gefrierkriterium	160
11.1.2. Die kollektive Dynamik	161
11.2. Einführung der Current-Current-Correlation-Function (CCCF)	162
11.2.1. Mathematische Definition der CCCF und VAF	162
11.2.2. CCCF und VAF in kolloidalen Suspensionen	164
11.3. Messdatenerfassung und Auswertung	165
11.4. Ergebnisse Probensystem CA519	169
11.4.1. Reskalierung der CCCF	171
11.4.2. Stabiles Fluid ($\Phi < \Phi_f$)	172
11.4.2.1. Quantitative Auswertung der reskalierten CCCF ($C^*(q, \tau^*)$)	172
11.4.3. Metastabiles Fluid ($\Phi \gtrsim \Phi_f$)	174
11.4.3.1. Quantitative Analyse der abweichenden Moden	176
11.5. Ergebnisse Probensystem MS118	179
11.6. Zusammenfassung, Diskussion und Interpretation	180
11.6.1. Vergleich mit anderen experimentellen Systemen und Simulationen	180

11.6.2. Stabiles Fluid ($\Phi < \Phi_f$)	182
11.6.2.1. Singularität	182
11.6.3. Metastabiles Fluid ($\Phi > \Phi_f$) und dynamisches Gefrierkriterium	183
11.6.4. Dynamisches Gefrierkriterium	183
11.6.5. Spekulation	183
11.6.6. Ausblick	184
12. Heterogene Nukleation an einer flachen Wand	185
12.1. Streugeometrie und Ewaldkonstruktion	186
12.1.1. Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors bei niedrigen Unterkühlungen	186
12.1.2. Ewaldkonstruktion für die vorliegende Streugeometrie	187
12.2. Auswertung der Kristallisationskinetik	190
12.2.1. Bestimmung der NRD J	193
12.2.2. Weitere Analyse gemäß CNT	196
12.2.3. Nukleationsbarrieren	198
12.3. Zusammenfassung und Diskussion	199
13. Heterogene Nukleation an sphärischen Seeds: Vorarbeiten und Testmessungen	203
13.1. Motivation und Stand der Forschung	203
13.2. Verwendetes Probensystem	204
13.3. Sphärische Seeds	204
13.3.1. Dichteanpassung	204
13.3.2. Ergebnisse der Testmessungen	204
13.3.3. Diskussion und Ausblick	206
IV. Résumé und Ausblick	209
14. Résumé und Ausblick	211
Literaturverzeichnis	213
A. Anhang	231
A.1. Fotografien der Proben (CA519)	231
A.2. Probencharakterisierung MS118	232
A.2.1. Gleichgewichtsphasendiagramm	232
A.2.2. Weitere Probencharakterisierung	232
A.3. Probencharakterisierung KS62	233
A.3.1. Gleichgewichtsphasendiagramm	233
A.3.2. Weitere Probencharakterisierung	233
A.4. Justage der Anlage	235
A.5. Winkeleichung	236
A.6. Gangkorrektur	238
A.7. Lösungsmiteleigenschaften und Brechungsindices	241
A.7.1. 2-Ethyl-naphthalin	241
A.7.2. Weitere Lösungsmittel	242

A.8. PY-Näherung (VW-korrigiert)	243
A.9. Mathematica-Code: Polydispenser PY-Strukturfaktor	244
A.10. Langevin-Gleichung: Selbstdiffusion in hochverdünnten Systemen	247
A.11. Danksagung	249

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Häufig verwendete Abkürzungen

AKF	Autokorrelationsfunktion
bcc	body centered cubic
CCCF	Flussdichteautokorrelationsfunktion (Current-Current-Correlation-function)
CNT	Klassische Nukleationstheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EN	Ethyl-naphthalin
fcc	face centered cubic
hcp	hexagonal close packed
HK	Hart-Kugel
h, k, l	Millerindices
HV	Hansen-Verlet
IAKF	Intensitätsautokorrelationsfunktion
ISF	(normierte) Intermediäre Streufunktion
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
LJ	Lennard-Jones
MC	Monte-Carlo
MCT	Moden-Kopplung-Theorie
MD	Molecular Dynamics, Molekulardynamik
MSCS	Multi-Speckle-Korrelations-Spektroskopie
NRD	Nukleationsratendichte
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PHSA	Polyhydroxystearinsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PS	Polystyrol
PvM	Pusey-van Meegen
PY	Percus-Yevick
rcp	random close packed
rhcp	random hexagonal close packed

Inhaltsverzeichnis

rs	random stacking
sc	simple cubic
SC	Software Correlation
sh	simple hexagonal
SLS	Statische Lichtstreuung
TRC	Time-Resolved-Correlation
VAF	Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion
vdW	van-der-Waals
VW	Verlet-Weis
WK	Weich-Kugel
WW	Wechselwirkung
NRD	Nukleationsratendichte
RDG	Rayleigh-Debye-Gans

Häufig verwendete Formelsymbole

a	Kugel- bzw Partikelradius
$C(q, \tau)$	Flussdichteautokorrelationsfunktion (CCCF)
D_0	freier Selbstdiffusionskoeffizient
D_l^{short}	Langzeitselbstdiffusionskoeffizient
D_c^{short}	kollektiver Kurzzeitdiffusionskoeffizient
D_s^{short}	Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient
$f(q, \tau)$	(normierter) dynamischer Strukturfaktor
G	Gibbs-Energie
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion
$I(q)$	Streuintensität
J	Nukleationsratendichte
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Objektgröße
n	Brechungsindex, Anzahlldichte
n_p	Partikelanzahldichte
$P(q)$	Formfaktor
\mathbf{q}	Streuvektor
\mathbf{r}	Abstandsvektor
R, r	Kugel- bzw Partikelradius

$S(q)$	Strukturfaktor
T	Temperatur
t_w	Wartezeit: Zeit seit Beendigung des Scherschmelzvorgangs
X	Kristallinität
γ	Oberflächenspannung, Stretching Index, Exponent
ΔG^c	Nukleationsbarriere
Θ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge
μ	chemisches Potential
η	Viskosität
ρ	Dichte
σ	Radienpolydispersität, Partikeldurchmesser
τ	Korrelationszeit
τ_B	Brownsche Zeit
τ_{ms}	point of maximum stretching
Φ	Volumenbruch: Volumenanteil der Suspension der von Partikeln belegt ist
Φ_{cp}	dichteste Kugelpackung ($\approx 0,7405$)
Φ_f	Gefriervolumenbruch
Φ_g	Glasübergangsvolumenbruch
Φ_m	Schmelzvolumenbruch
Φ_{rcp}	dichteste Zufallspackung ($\approx 0,64$)

1. Einleitung

Kolloidale Suspensionen sind in vielen Bereichen des Alltags präsent. Beispielweise stellen Milch, Nebel, Blut sowie Tinte kolloidale Dispersionen dar. Eine kolloidale Dispersion ist ein aus zwei oder mehr Phasen bestehendes System, in dem eine Phase in der anderen mikroskopisch heterogen verteilt vorliegt. Kolloidale Systeme grenzen sich durch die Größenordnung der dispergierten Phase (wenige Nanometer bis wenige Mikrometer) gegenüber echten chemischen Lösungen und granularer Materie ab.

Kolloidale Dispersionen werden auch industriell, unter anderem im Bereich der Medizin und Pharmazie, der Petrochemie, der Farben- und Lackherstellung, der Lebensmittelherstellung und in Kosmetika, gebraucht. Für die Industrie relevante Fragestellungen sind unter anderem die gezielte Veränderung der Viskosität bei Lacken und Streichfarben sowie die homogene Filmbildung von diesen bei der Trocknung. Auch in der Umwelttechnik finden kolloidale Systeme, beispielsweise in Form kolloidaler Aktivkohle zur Trinkwasseraufbereitung, Anwendung.

Neben diesen praktischen Anwendungen zeigen entsprechend präparierte kolloidale Dispersionen ein den atomaren Systemen analoges Phasenverhalten (Fluid, Kristall, Glas) [3, 204, 86, 152, 165]. Sie haben sich in der Grundlagenforschung insbesondere zur Untersuchung von Phasenübergängen als Modellsysteme für atomare Materie etabliert [86] und werden als solche auch in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Das einfachste Modell-System, um die Vorgänge der Phasenumwandlung zu untersuchen, sind harte Kugeln. Harte Kugeln weisen, abgesehen von elastischen Stößen, keine weiteren interpartikulären Wechselwirkungen (WW) auf. Das einfache WW-Potentials macht ein Hart-Kugel(HK)-System zu einem beliebten Modellsystem für analytische Theorien und Computersimulationen. Ein solches System weist einen rein entropisch getriebenen fluid-kristallinen Phasenübergang auf. Dies wurde erstmals von Hoover und Ree mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen gezeigt [91]. Der Nachweis, dass entsprechend präparierte kolloidale Dispersionen die Eigenschaften eines HK-Systems haben, konnten Pusey und van Meegen anhand des Phasenverhaltens erbringen [169].

Auf Grund der Größe der Partikel und dem sie umgebenden Dispersionsmedium weisen kolloidale Dispersionen konzeptionelle Vorteile bei der Untersuchung von Phasenübergängen auf. In gewöhnlicher, aus Atomen bzw. Molekülen aufgebauter Materie laufen Prozesse der Phasenumwandlung in der Regel sehr schnell ab, so dass es im Experiment nicht möglich ist, diese zeitaufgelöst zu verfolgen. Die Bewegung der dispergierten, kolloidalen Partikel wird hingegen von der Brownschen Molekularbewegung dominiert, so dass Vorgänge der Phasenumwandlung im Gegensatz zu atomaren Systemen sehr langsam ablaufen. Dies erlaubt eine zeitaufgelöste Untersuchung der Phasenumwandlung. Aus diesem Grund konnte mit Hilfe von kolloidalen Modellsystemen das Wissen über den Kristallisationsvorgang in den letzten Jahren in hohem Maße erweitert werden [169, 101, 195, 94, 66, 99].

Der Kristallisationsprozess startet mit der Keimbildung. Eine einfache Beschreibung der Keimbildung gibt die klassische Nukleationstheorie (CNT), die diesen als Boltzmann-aktivierten Prozess beschreibt. Basierend auf einem Ratenmodell kann ein analytischer Ausdruck für die Nukleationsrattendichte (NRD), die Anzahl der pro Zeiteinheit neu gebildeten kritischen Keime im freien Volumen,

1. Einleitung

angegeben werden. Die CNT wird häufig verwendet, um die erste Phase des Kristallisationsvorgangs zu beschreiben. Trotz der Erfolge der CNT bei der Beschreibung der Kristallisation sind die Abweichungen von der CNT aktuell stärker in den Fokus der Forschung gerückt [72]. Beispielsweise liegen die NRD aus Experimenten insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen deutlich oberhalb der Werte aus Simulationen und die CNT liefert keine vollständige Beschreibung der Datensätze. Neben diesen quantitativen Abweichungen sind auch qualitative Abweichungen des Kristallisationsszenarios vom Bild der CNT zu beobachten. Im Gegensatz zur CNT, die einen einstufigen Keimbildungsprozess zu Grunde legt, wird in vielen Systemen ein mehrstufiger Prozess beobachtet [220]. Durch die Untersuchung der Kristallisationskinetik in der vorliegenden Arbeit soll dieses mehrstufige Szenario überprüft und mit Daten aus der Literatur verglichen werden.

Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz ist der Mechanismus der Keimbildung, der gemäß CNT auf einer zufälligen Fluktuation der Partikelkonfiguration beruht. Die Partikeldynamik wird bei einem solchen Keimbildungsprozess nicht beachtet. Welche Rolle die kollektive Partikeldynamik der metastabilen Schmelze bei der Keimbildung spielt und ob bzw. in welcher Art sich diese von der einer stabilen Schmelze unterscheidet, sind interessante Fragestellungen, die einen tieferen Einblick in den Vorgang der Nukleation ermöglichen können. Darüber hinaus geht die Untersuchung der Dynamik stabiler und metastabiler Schmelzen Hand in Hand mit der Suche nach einem dynamischen Gefrierkriterium.

Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische Messungen der kollektiven dynamischen Eigenschaften eines stabilen und eines metastabilen HK-Fluids an zwei kolloidalen HK-Systemen durchgeführt. Die Analysen folgen dabei dem Ansatz von Martinez und van Meegen, deren Untersuchungen einen vielversprechenden Zugang zur kollektiven Dynamik in kolloidalen Suspensionen und erste Hinweise auf Unterschiede zwischen der kollektiven Dynamik stabiler und metastabiler HK-Systemen zeigen [139].

Neben einem fluid-kristallinen Phasenübergang kann eine metastabile Schmelze auch in einer amorphen Struktur, einem Glas, erstarren. Im Gegensatz zu einer fluiden oder kristallinen Phase stellt ein Glas keine thermodynamisch stabile Phase dar. Daher ist auch der Glasübergang kein Phasenübergang im thermodynamischen Sinn und der Glasübergangspunkt nicht scharf definiert. Für atomare Systeme ist der Glasübergang durch eine dramatischen Zunahme der Viskosität in einem relativ schmalen Temperaturbereich charakterisiert. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind keine Fließprozesse mehr beobachtbar und das System weist die Eigenschaften eines Festkörpers auf. Im Unterschied zur Kristallisation, bei der die nur kurzreichweitig geordnete, fluide Struktur der unterkühlten Schmelze in eine periodische, strukturelle Anordnung der Komponenten übergeht, bleibt beim Glasübergang die Struktur der Schmelze weitestgehend erhalten und sie erstarrt in Form eines amorphen Festkörpers. Unklar ist jedoch, wie der Prozess der Verglasung abläuft und wie der Glasübergang aus mikroskopischer Sicht beschrieben werden kann. In Gläsern können darüber hinaus viele interessante Phänomene beobachtet werden, die bis heute nicht verstanden sind. Diverse Untersuchungen zeigen, dass in Gläsern lokale Bereiche mit unterschiedlicher Dynamik (dynamische Heterogenitäten) sowie Bereiche mit unterschiedlicher Struktur (strukturelle Heterogenitäten) auftreten [30]. Welche Rolle diese beim Vorgang der Verglasung spielen und ob ein Zusammenhang zwischen den dynamischen und strukturellen Heterogenitäten besteht sind aktuelle Fragen der Forschung. Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich stark mit der Rolle des Kristalls beim Vorgang der Verglasung und der Frage, ob und wie ein verglastes System den thermodynamisch stabilen Zustand des Kristalls erreichen kann [184, 116, 183].

Auf Grund der gut zugänglichen Zeit- und Längenskalen, des einfachen WW-Potentials und dem guten Verständnis des Kristallisationsvorgangs sind kolloidale Systeme prädestiniert, um das Wissen

bezüglich des Glasübergangs zu erweitern.

In der vorliegenden Arbeit werden einige dieser Fragestellungen anhand eines kolloidalen HK-Modellsystems untersucht. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage nach dem Mechanismus der Verglasung und ob ein Zusammenhang zwischen dem Vorgang der Kristallisation und dem Vorgang der Verglasung besteht. Darüber hinaus werden die strukturellen und dynamischen Heterogenitäten sowie das Phänomen des Ageings [93], der zeitlichen Veränderung der dynamischen Eigenschaften, untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Erstarrungskinetik anhand der zeitlichen Entwicklung der strukturellen Eigenschaften mittels zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung (SLS) gemessen. Ergänzt wurden diese Messungen durch die Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der dynamischen Eigenschaften mittels zeitaufgelöster dynamischer Lichtstreuung (DLS), die von S. Golde durchgeführt wurden. Erst durch die Kombination der Resultate beider Experimente ist es möglich, ein umfassendes Bild der Erstarrungsvorgänge in einem HK-Modellsystem zu erhalten.

Neben diesen fundamentalen Fragestellung werden im Rahmen dieser Arbeit auch einige eher anwendungsorientierte Phänomene untersucht. Für die industrielle Fertigung von Metallen, Halbleitern, etc. ist die gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur von kristallinen Materialien von großem Interesse, da diese die physikalischen Eigenschaften von Werkstoffen stark beeinflusst [90]. Der erste Schritt bei der Kristallisation ist dabei die Nukleation. Da die Nukleation eines wachstumsfähigen kristallinen Keims den ersten Schritt der Kristallisation darstellt, hat diese eine starke Auswirkung auf die resultierende Mikrostruktur und somit auf die physikalischen Eigenschaften des resultierenden Festkörpers. Neben der homogenen Nukleation kann es zu heterogener Nukleation auf Fremdkörpern kommen. Die Einbringung von Fremdkörpern als Saatkeime (engl. Seeds) um die Mikrostruktur zu verändern, ist ein übliches Vorgehen in der Industrie. Das Wissen um den Einfluss unterschiedlicher Seeds und Seed-Konzentrationen ist dabei in den meisten Fällen empirischer Natur. Um ein tieferes Verständnis der heterogenen Nukleation und der daraus resultierenden Mikrostruktur zu erhalten, wurde 2007 ein Schwerpunktprogramm SPP1296 mit dem Titel „Heterogene Keim- und Mikrostrukturbildung: Schritte zu einem system- und skalenübergreifenden Verständnis“ gegründet. Im Rahmen dieses Förderprogramms wurden in der vorliegenden Arbeit die heterogenen Nukleation in kolloidalen HK-Systemen untersucht. Dabei werden erstmals die Kristallisationskinetik der heterogenen (Wand-)Nukleation mittels zeitaufgelöster SLS gemessen und die Resultate mit den Daten der homogenen Nukleation verglichen. Des Weiteren werden Vorarbeiten und erste Testmessungen in Hinblick auf den Einfluss von Seeds auf die Kristallisation durchgeführt. Relevante Fragestellungen sind dabei die geeignete Probenpräparation und die kritische Größe der Seed-Partikel, bei denen die Kristallisation gefördert bzw. behindert wird, sowie der Einfluss der Seed-Konzentration auf die Kinetik und die resultierende Mikrostruktur.

Die Untersuchungen der Kristallisation, des Glasübergangs und die Frage nach einem dynamischen Gefrierkriterium sowie der Vergleich der Resultate mit analytischen Theorien und Simulationen setzt voraus, dass es sich bei dem verwendeten kolloidalen Modellsystem um ein System mit HK-WW handelt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phänomene ist insbesondere eine sehr genaue Bestimmung der Phasenübergangspunkte sowie des Glasübergangspunkts relevant.

Die Veröffentlichung von Royall, Poon und Weeks [177, 159] zeigen, dass die Eigenschaften von sterisch stabilisierten Partikeln als kolloidales Modellsystem mit HK-WW kritisch überprüft werden muss. Die Autoren weisen darauf hin, dass insbesondere die Bestimmung des Volumenbruchs und somit der thermodynamische Zustand sehr stark fehlerbehaftet ist und verschiedene Arten zur Bestimmung der charakteristischen Systemparameter (WW-Radius, Radienpolydispersität, etc.) zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Diese Arbeiten haben dazu geführt, dass in den letzten Jahren Zweifel an

1. Einleitung

der Verwendbarkeit von kolloidalen Partikeln als Modellsysteme mit HK-WW aufgekommen sind. In der vorliegenden Arbeit werden daher große Anstrengungen unternommen, um mit unterschiedlichen Methoden die relevanten Parameter des Probensystems und insbesondere die Phasenübergangspunkte zu bestimmen. Die dabei verwendeten Methoden gehen weit über die Standardmethoden der Probencharakterisierung hinaus.

Gliederung der Arbeit In Teil I *Grundlagen* der Arbeit wird zunächst auf die Eigenschaften kolloidaler Suspensionen, die WW und das Phasenverhalten eingegangen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf sterisch stabilisierten kolloidalen Partikel und deren Verwendung als Modellsystem mit HK-WW. Daran schließt sich die theoretische Beschreibung der Phasenübergangskinetik im Rahmen CNT an, die für die Diskussion der Kristallisationskinetik und der Auswertung der heterogenen Nukleation benötigt wird.

Teil II *Experimentelle Methoden* befasst sich mit den verwendeten Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der strukturellen sowie dynamischen Eigenschaften. Zum Einsatz kommen dabei die statische sowie die dynamische Lichtstreuung. Für die Bestimmung der Erstarrungskinetik sind die zeitliche Entwicklung der Struktur und der Dynamik relevant. Daher werden in diesem Zusammenhang die verwendeten Methoden der zeitaufgelösten SLS und DLS sowie exemplarisch deren Datenauswertung beschrieben.

Inhalt von Teil III *Messergebnisse und Diskussion* sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und Analysen. Zunächst wird in Kapitel 8 auf das verwendete kolloidale Modellsystem (Mikrogel-Partikel) sowie dessen umfassende Charakterisierung eingegangen. Dabei werden die gemessenen Eigenschaften mit den Vorhersagen aus analytischer Theorie und Simulation verglichen. Kapitel 9 beschäftigt sich mit der Kristallisationskinetik und dem mehrstufigen Szenario der Kristallisation. Dabei werden Kristall-NRD bestimmt und mit vorhandenen Daten aus der Literatur verglichen und diskutiert. Aufbauend auf den Ergebnissen von Kapitel 9 wird in Kapitel 10 die Verglasung behandelt. Die systematischen Messungen der dynamischen und strukturellen Eigenschaften ermöglichen einen Vergleich des Verglasungsszenario mit dem Szenario der Kristallisation sowie die Diskussion der Korrelation der zeitlichen Entwicklung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften beim Erstarrungsvorgang. In diesem Kapitel wird darüber hinaus auf eine analytische Beschreibung der gemessenen NRD eingegangen. Die Untersuchung der dynamischen Eigenschaften von stabilen und metastabilen Schmelzen in Hinblick auf die kollektive Dynamik ist Inhalt von Kapitel 11. Dabei wird unter anderem auf das dynamische Gefrierkriterium näher eingegangen und die Resultate mit Daten aus anderen Experimenten und Simulationen verglichen. Kapitel 12 behandelt die heterogene Nukleation an flachen Wänden und die homogene Nukleation in schwach unterkühlten Schmelzen. Durch die weitere Analyse werden Nukleationsbarrieren und Grenzflächenspannungen bestimmt. Am Ende des Kapitels wird auf den Einfluss sphärischer Seed-Partikel auf die Kristallisationskinetik und die daraus resultierende Mikrostruktur eingegangen.

Teil IV gibt ein Résumé dieser Arbeit und schließt mit einem Ausblick auf zukünftige Arbeiten ab.

Teil I.
Grundlagen

2. Kolloide

Das Wort Kolloid wurde erstmals 1861 von Thomas Graham zur Beschreibung von Systemen geprägt, die nur langsam durch eine poröse Membran diffundieren [71]; Leimlösungen sind typische Beispiele dafür. Der Begriff Kolloid leitet sich vom griechischen Wort für Leim („kolla“) ($\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$) ab. Bereits 1856 unternahm Michael Faraday die ersten systematischen Untersuchungen an kolloidalem Gold. Er entwickelte Ideen über die Stabilität dieser Dispersionen, die noch heute Gültigkeit haben. Die offizielle Definition des Begriffs „kolloidal“ erfolgt 1971 durch die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): *“colloidal-The term refers to a state of subdivision, implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and μm , or that in a system discontinuities are found at distances of that order.”* [2]. Kolloidale Partikel sind demnach deutlich (10^3 bis 10^4 mal) größer als Atome und Moleküle, aber dennoch klein genug um Brownsche Bewegung auszuführen, wodurch die Sedimentation verlangsamt wird.

2.1. Kolloidale Dispersionen

Als kolloidale Dispersionen werden mikroheterogene Systeme bezeichnet, in denen die disperse Phase fein verteilt in einem Dispersionsmedium vorliegt. Ein kolloidales System zeichnet sich durch die Größenordnung der dispergierten Phase aus. Bei molekulardispersen Systemen liegt die Größenordnung der dispersen Phase unter einem Nanometer und man spricht dann von echten Lösungen. Beispiele für ein solches System sind Kochsalzlösungen und Legierungen. Von grobdispersen Systemen spricht man, wenn die Größenordnung der dispergierten Phase 10^{-7} nm überschreitet. Ein typisches Beispiele dafür ist Schlamm. Bei kolloiddispersen Systemen reicht die Ausdehnung nach obiger Definition von wenigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. Zur Abgrenzung von mikroskopischen und makroskopischen Abmessungen wird dieser Bereich als mesoskopisch bezeichnet. Diese Abgrenzung ist allerdings nicht scharf definiert.

Kolloidale Dispersionen bzw. Dispersionen im Allgemeinen lassen sich weiterhin nach Aggregatzustand der dispersen Phase und des Dispersionsmediums klassifizieren. Außer der Mischung zweier Gase, die stets auf molekularer Ebene erfolgt, sind alle Kombinationen von Aggregatzuständen möglich. In der Tabelle 2.1 finden sich die unterschiedlichen Klassen und einige Beispiele aus dem Alltag.

Des Weiteren lassen sich Kolloide nach der Bindungsart in drei Gruppen einteilen:

Molekülkolloide: Im kolloidalen Partikel erfolgt der Zusammenhalt der Atome über chemische Bindungen. Demnach kann man ein solches Kolloid auch als Makromolekül ansehen. Stoffe, die solche Makromoleküle enthalten, können sich nicht anders als kolloidal lösen. Es sei denn, die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen werden gebrochen.

Beispiele: Polymerlösungen und Proteinlösungen.

Assoziationskolloide: Diese sind Kolloide mit einem besonderen Molekülaufbau. Durch Zusammenlagern der einzelnen molekularen Bausteine in der Lösung bildet sich eine Mizellenstruktur, die das

disperse Phase	Dispersionsmedium	Klasse	Beispiel
flüssig	gasförmig	flüssiges Aerosol	Nebel, Haarspray
fest	gasförmig	festes Aerosol	Tabakrauch, Staub
gasförmig	flüssig	flüssiger Schaum	Löschschaum, Seifenschaum
flüssig	flüssig	Emulsion	Milch, Mayonnaise
fest	flüssig	Suspension	Lacke, Zahncreme
gasförmig	fest	fester Schaum	Bauschaum, Styropor
flüssig	fest	feste Emulsion	Mineral mit Einschlüssen
fest	fest	festes Sol	Opal, Buntglas

Tabelle 2.1.: Klassifizierung von Dispersionskolloiden nach Aggregatzustand der dispergierten Phase und des Dispersionsmedium.

Kolloidpartikel darstellt. Dieser Vorgang wird auch als Selbstassemblierung bezeichnet. Mizellen bilden sich ab einer bestimmten kritischen Stoffkonzentration. Im Dispersionsmedium Wasser richten sich beispielsweise die hydrophilen Teile (Köpfe) von Tensidmolekülen zu den angrenzenden Wassermolekülen aus, wohingegen die hydrophoben Teile (Schwänze) sich zusammenlagern und somit eine eigene Phase bilden.

Beispiel: Seifenlösungen und andere Tenside.

Dispersionskolloide: Der kolloidale Zustand stellt hierbei eine Zerkleinerungsform von Materie dar. Dieser kann entweder mechanisch (Zermahlen, Zerstreuen, etc.) oder chemisch durch Aggregation bzw. Kondensation (Fällung, Hydrolyse, etc.) erfolgen. Vorausgesetzt ist allerdings, dass die Stoffe im Dispersionsmedium nicht löslich sind. Dispersionskolloide befinden sich thermodynamisch nicht im Gleichgewicht und müssen daher durch geeignete Methoden gegen Koagulation stabilisiert werden.

Beispiel: Lacke

2.1.1. Kolloidale Suspensionen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Dispersionskolloiden in Form von kolloidalen Suspensionen. Im einfachsten Fall besteht eine kolloidale Suspension aus monodispersen, sphärischen Partikeln, die fein verteilt in einem flüssigen Medium vorliegen. Als monodispers werden Systeme bezeichnet, in denen alle Partikel die gleiche Größe besitzen. Liegen dagegen Partikel mit einer gewissen Größenverteilung vor, wird von einem polydispersen System gesprochen. Die Polydispersität kann einen signifikanten Einfluss auf die Struktur und die Dynamik in kolloidalen Systemen haben. Auf den Einfluss wird in Kapitel 8 näher eingegangen.

Entsprechend präparierte kolloidale Suspensionen verhalten sich in vielerlei Hinsicht ähnlich wie atomare Systeme. Durch Variation der Parameter der kolloidalen Suspension können verschiedene Phasen (fluid, kristallin, amorph) beobachtet und ein zu atomaren Systemen analoges Phasendiagramm erstellt werden (vgl. Kapitel 2.2). Daher werden in der Festkörperphysik spezielle kolloidale Suspensionen als Modellsysteme für die Grundlagenforschung verwendet [3, 204, 86, 152, 165]. Die Dynamik von kolloidalen Partikeln ist wegen ihrer Größe und dem vorhandenen Lösungsmittel durch ein diffusives Verhalten dominiert und somit gegenüber atomaren Systemen stark verlangsamt. Auf Grund der veränderten Längen- und Zeitskalen und der optischen Transparenz können Vorgänge wie Kristallisation und Verglasung anhand von kolloidalen Suspensionen besser studiert werden, als dies in atomaren Schmelzen möglich ist. Erfolgt eine Kristallisation in atomaren Schmelzen auf einer Zeitskala von Sekunden, kann

sich der Prozess bei kolloidalen Suspensionen je nach Präparation über mehrere Tage erstrecken.

Die Partikelanzahldichten in kolloidalen Systemen ($n \approx 10^{12}/\text{cm}^3$) sind um ca. zehn Größenordnungen kleiner als in atomaren Systemen ($n \approx 10^{22}/\text{cm}^3$), während die Wechselwirkungsenergie in beiden Systemen ähnlich ist ($\approx 10 \text{ eV}$). Daher ist das Schermodul in kolloidalen Kristallen um mehrere Größenordnungen kleiner als in atomaren Kristallen und folglich werden kolloidale Systeme auch als weiche Materie bezeichnet. Schon geringe Scherkräfte (Taumeln oder Schütteln der Probe) reichen aus, um die Kristallite in kolloidalen Systemen zu zerstören (Scherschmelzen) und das System in einen metastabilen, fluiden Zustand zu überführen. Das Scherschmelzen ist analog zur Temperaturerhöhung und dem Schmelzen in atomaren Systemen.

Die Ausdehnung der Partikel hat nicht nur Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften der kolloidalen Suspension, sondern auch auf die Untersuchungsmethoden. Die Abmessungen solcher Partikel und somit der Strukturen, die solche Partikel bilden, liegen in der Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht (ca. 400 nm bis 700 nm), wodurch die Struktur, die Dynamik und die Elastizität kolloidaler Suspensionen mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten untersucht werden können. Für größere Partikel ist es auch möglich, die strukturellen und dynamischen Eigenschaften mit optischer Mikroskopie auf Partikelebene zu betrachten.

2.2. Wechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln

Es gibt viele Arten von Wechselwirkung (WW), die bei kolloidalen Suspensionen auftreten können. Dabei sind die attraktiven van-der-Waals(vdW)-Kräfte von genereller Bedeutung für alle kolloidalen Suspensionen, da sie stets zwischen den Partikeln wirksam sind. Die physikalischen Eigenschaften des Dispersionsmediums modifizieren dabei nur die Stärke der WW. Ursache für die vdW-Kräfte ist die attraktive WW zwischen zwei elektrischen Dipolen. Auch bei Molekülen, die über kein permanentes Dipolmoment verfügen, kann es durch Fluktuationen der Ladungsverteilung in der Elektronenhülle zu einem Dipolmoment p_1 kommen, so dass im Abstand r von diesem Molekül ein elektrisches Feld $E \propto \frac{p_1}{r^3}$ herrscht. Auf Grund dieses Feldes wird in einem Molekül im Abstand r ein Dipolmoment p_2 induziert, das proportional zum elektrischen Feld $p_2 = \alpha E$ ist. Die Proportionalitätskonstante α wird als Polarisierbarkeit bezeichnet. In diesem Fall (induzierter-Dipol-induzierter-Dipol-WW) spricht man von Londonscher Dispersions-WW. Für das Potential eines elektrischen Dipols in einem elektrischen Feld gilt:

$$U(r) \propto -E \cdot p.$$

Aus der Gleichung für das elektrische Feld und dem induzierte Dipolmoment ergibt sich dann die WW-Energie zweier Dipole. Diese ist umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes r ($U(r) \propto -\frac{1}{r^6}$).

Die Berechnung des WW-Potentials erfolgt unter der Annahme, dass jedes Molekül des einen Partikels mit jedem Molekül des anderen Partikels unabhängig von den anderen Molekülen wechselwirkt. Zur Vereinfachung des Problems werden Drei- und Mehrteilchen-WW vernachlässigt. Die WW-Energie zwischen zwei Partikeln mit Radius a im Abstand r ergibt sich dann durch Aufsummieren über alle Paare von Molekülen zu

$$U_A(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right].$$

Die Hamaker-Konstante A ist eine Materialkonstante. Sie ist abhängig von den Polarisierbarkeiten der

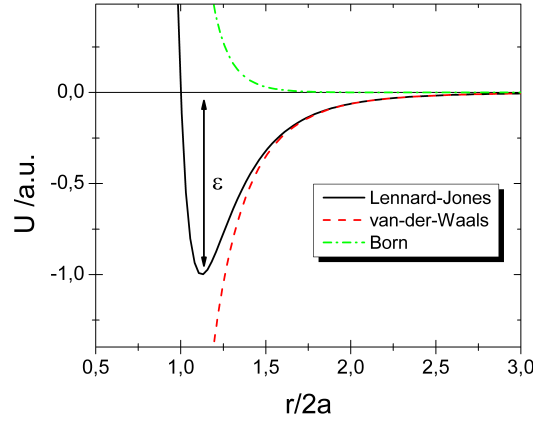


Abbildung 2.1.: Potentialverlauf des LJ-Potentials.

Partikel und des Lösungsmittels. Die Werte der Hamaker-Konstanten liegen in der Größenordnung von 10^{-20} bis 10^{-19} Joule bzw. (0,06 bis 0,6 eV) [165]. Entscheidend ist die Tatsache, dass bei gleicher Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und der Partikel die Hamaker-Konstante Null wird. Das bedeutet, dass durch Anpassung des Brechungsindex von Partikeln und Lösungsmittel (index-match) die Stärke der attraktiven vdW-WW minimiert werden kann. Das ist bei kolloidalen Suspensionen notwendig, um eine Koagulation der Partikel zu verhindern. Ein weiterer Grund für index-match ist die Unterdrückung von Mehrfachstreuung in Lichtstreuexperimenten.

Für große Partikelabstände ergibt sich wiederum das r^{-6} -Verhalten.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_A(r) = -\frac{16}{9} A \left[\frac{a}{r} \right]^6 \quad (2.1)$$

Anhand der Gleichung 2.1 ist gut zu erkennen, dass die Stärke der WW mit steigender Größe der Partikel zunimmt. Bei kleinen Abständen in der Größenordnung der Partikeldurchmesser ergibt sich

$$\lim_{r \rightarrow 2R} U_A(r) = -\frac{A}{12} \frac{a}{r - 2a}.$$

Somit wird die WW-Energie bei Kontakt der beiden Partikel unendlich groß. Andererseits kommt es bei zu starker Annäherung der Partikel zu einer Überlappung der Elektronenhüllen und somit zu einer starken Abstoßung auf Grund des Pauliprinzips. Man bezeichnet sie als Bornabstoßung. Analytisch wird die Bornabstoßung häufig umgekehrt proportional zur zwölften Potenz des Abstandes gewählt: $U_{Born}(r) \propto \frac{1}{r^{12}}$. Die Kombination der Bornabstoßung und der vdW-WW führt zum sogenannten Lennard-Jones(LJ)-Potential.

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right]$$

Die Parameter a und ϵ sind ein Maß für den Radius des abstoßenden Atomrumpfes und die Stärke der Anziehung. ϵ ist nur von der Größenordnung 0,01 eV. Es gibt keinen besonderen physikalischen Grund, den Wert 12 für den Exponenten des abstoßenden Terms zu wählen. Die Wahl des Exponenten führt lediglich zu einer mathematischen Einfachheit bei der Behandlung der Bornabstoßung zusammen mit der vdW-WW. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Verlauf des LJ-Potentials als Funktion des Abstands.

Trotz der Bornabstoßung führt die vdW-WW zu einem Potentialminimum bei Abständen im Bereich des Partikeldurchmessers. Dieses Potentialminimum kann ein Vielfaches der thermischen Energie $k_B T$ betragen, so dass die Partikel unwiderruflich koagulieren würden. Daher ist es notwendig kolloidale Partikel zu stabilisieren. Zwei übliche Mechanismen sind die elektrostatische und die sterische Stabilisierung.

2.2.1. Sterisch stabilisierte Kolloide

Die sterische Stabilisierung beruht auf der Überlagerung eines zusätzlichen kurzreichweitigen, repulsiven Potentials. Die sterische Stabilisierung wird typischerweise dadurch erreicht, dass die Partikeloberfläche mit lyophilen Polymeren bedeckt wird. Diese Polymere sind entweder chemisch-kovalent oder physikalisch-adsorbtiv an die Oberfläche des Kolloidpartikels gebunden. Wird dieses Partikel in einem guten Lösungsmittel dispergiert, strecken sich die Polymerstränge an der Oberfläche in das Lösungsmittel hinein. Das Partikel weist daher eine homogene Schicht der Dicke d aus Polymersträngen auf seiner Oberfläche auf. Bei Annäherung zweier sphärischer Kolloidpartikel mit Radius a beginnen sich die Polymerketten ab einem Abstand der Kugelmittelpunkte von $r = 2a + 2d$ durchdringen. Dies hat zur Konsequenz, dass eine erhöhte Konzentration der Polymersegmente im Überlappbereich auftritt. Auf Grund des lyophilen Charakters diffundiert Lösungsmittel in die Zwischenregionen, um die dortige Polymerkonzentration zu verringern. Zudem führt eine Durchdringung zu einer zahlenmäßigen Reduzierung der möglichen Konfigurationen der Polymerstränge. Die damit verbundene Abnahme der Entropie S der Oberflächenpolymere führt zu einer Erhöhung der freien Energie des Systems und ist somit energetisch ungünstig. Die Durchdringung der Polymerbeschichtung zweier Partikel führt daher zu einer repulsiven Kraft. Die Reichweite des repulsiven Potentials wird durch die Dicke der Polymerschicht und die Stärke durch die Dichte der Polymerstränge bestimmt.

Für sterisch stabilisiertes Partikel mit Radius a mit einer Schichtdicke d ergibt in sich bei index-match ein WW-Potential der Form

$$U(r) = \begin{cases} \infty & , r \leq 2a \\ \frac{\epsilon}{\left(\frac{r}{2a}\right)^n - 1} & , r > 2a \end{cases} .$$

ϵ ist dabei die Stärke der WW und n der Repulsionsindex. Systematische Studien an sterisch stabilisierten Kolloiden ergaben, dass sich bei einem Durchmesser von $2a = 800 \text{ nm}$ und einer Schichtdicke von $d = 6 \text{ nm}$, ein Repulsionsindex von $n = 772$ ergibt, so dass die WW dieser Partikel der WW zwischen harten Kugeln entspricht [37].

In der analytischer Theorie und Simulationen wird häufig auch ein inverses Potenzgesetz (Weich-Kugel(WK)-WW) in der Form

$$U_{WK}(r) = \epsilon \left(\frac{r}{2a}\right)^{-n} \quad (2.2)$$

für die Beschreibung des WW-Potentials von sterisch stabilisierten Kolloiden verwendet. $2a$ ist dabei der Partikeldurchmesser.

2.2.1.1. Hart-Kugel-Wechselwirkung

Für $n \rightarrow \infty$ entspricht nimmt Gleichung 2.2 die Form eines HK-Potentials an.

$$U_{HK}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 2a \\ 0 & r > 2a \end{cases} . \quad (2.3)$$

2. Kolloide

Die einzigen beiden Parameter, die im Fall monodisperser Kugeln zur Charakterisierung des Systems benötigt werden, sind der Partikelradius a und die Partikelanzahldichte n_P im Dispersionsmedium. Diese beiden Parameter lassen sich zu einem einzigen Parameter, dem Volumenbruch Φ , kombinieren. Dieser beschreibt den Volumenanteil, den die Kolloidpartikel in der Suspension einnehmen und berechnet sich wie folgt.

$$\Phi = n_P V_P = \frac{4}{3} \pi a^3 n_P. \quad (2.4)$$

Eine monodisperse, kolloidale Suspension aus solchen Partikeln stellt ein einfaches Modellsystem dar, in dem nur die Entropie berücksichtigt werden muss, um das Phasenverhalten zu beschreiben.

2.2.2. Elektrostatisch stabilisierte Kolloide

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung einer kolloidalen Suspension ist die elektrostatische Stabilisierung. Diese beruht auf der simplen Tatsache, dass gleich geladene Objekte repulsiv wechselwirken. Im Gegensatz zur sterischen Stabilisierung, die erst bei Kontakt der Partikel zum Tragen kommt, handelt es sich bei der elektrostatischen Stabilisierung um eine langreichweitige WW. Zur Stabilisierung werden gleichnamige Ladungen auf die Partikel gebracht. In der vorliegenden Arbeit wurden keine geladenen Systeme verwendet, da sie jedoch in der Kolloidwissenschaft eine entscheidende Rolle spielen, wird hier kurz auf den wesentlichen Mechanismus der Stabilisierung eingegangen.

Die elektrostatische Aufladung der Partikel erfolgt dabei über ionisierbare Gruppen (meist Säuregruppen), die an der Oberfläche des Partikels adsorbiert sind und bei Dispersion in einem polaren Lösungsmittel (z.B. Wasser) dissoziieren. Die Protonen werden gelöst und auf der Oberfläche der Partikel bleibt ein negativer Rest zurück. Die Ladung des Partikels liegt dann typischerweise in der Größenordnung von 10^2 - 10^5 Elementarladungen. Die gelösten Protonen (Gegenionen) verteilen sich auf Grund der elektrostatischen Anziehung durch die Partikel nicht gleichmäßig im Lösungsmittel, sondern bleiben in der Umgebung der entgegengesetzt geladenen Partikel. Folglich bildet sich um das Partikel eine sogenannte Doppelschicht ("electrical double layer"), bestehend aus Gegenionen und gegebenenfalls Koionen. Eine erste theoretische Behandlung der Doppelschicht wurde von Verwey und Overbeek [222] durchgeführt. Die Anzahl der Gegenionen und Koionen lässt sich durch Zugabe von Salz (z.B. NaCl) und dem Einsatz eines Ionentauschers, welcher die freien Ionen teilweise einfängt, in weiten Bereichen variieren.

2.2.2.1. Debye-Hückel-Potential

Im Grenzfall schwacher Oberflächenladung der Partikel ergibt sich das Debye-Hückel(DH)-Potential für ein sphärisches Partikel mit Oberflächenladungszahl Z und Radius a in einem Lösungsmittel mit relativer Dielektrizitätskonstante ϵ zu

$$U_{DH}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

κ^{-1} wird auch als Debyesche Abschirmlänge bezeichnet und berechnet sich zu

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \sum_i n_i z_i^2}.$$

n_i ist dabei die Anzahldichte der Ionensorte i . Das Potential hat formal die Form eines Yukawa-Potentials, wobei zusätzlich noch ein Größenkorrekturterm $\left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}\right)$ auftritt, der auch als Volumenaus-

schluss term bezeichnet wird. Dieser Term trägt der Tatsache Rechnung, dass ein Teil des Volumens der Suspension von den Kolloidpartikeln selbst eingenommen wird und somit für die abschirmenden Ionen nicht zur Verfügung steht. Die Stärke und Reichweite der elektrostatischen WW ist durch die Oberflächenladung der Partikel und die gelöste Ionenkonzentration in weiten Bereichen variierbar.

2.2.2.2. Poisson-Boltzmann-Cell-Modell (PBC)

Für stark wechselwirkende Partikel ist die Debye-Hückel-Gleichung in obiger Form nicht mehr gültig. Allerdings ist es im Rahmen des Poisson-Boltzmann-Cell-Modells möglich, die Form des DH-Potentials auch für stark wechselwirkende Partikel beizubehalten, indem die Oberflächenladungszahl Z und die Abschirmlänge κ durch eine effektive Oberflächenladungszahl Z_{eff} und eine effektive Abschirmlänge κ_{eff}^{-1} ersetzt werden [6].

2.3. Phasenverhalten

Im vorhergehenden Abschnitt wurden WW, die zwischen kolloidalen Partikeln auftreten können, diskutiert. Diese WW führen zu einem interessanten und teilweise komplexen Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen. In vielen Fällen kann dieses Phasenverhalten eine Analogie zum Phasenverhalten von Materie darstellen, in denen die Kolloidpartikel die Rolle von Atomen oder Molekülen übernehmen [165].

Das rein repulsive Potential von sterisch stabilisierten und ladungsstabilisierten kolloidalen Systemen hat zur Folge, dass in solchen Systemen nur Phasen im überkritischen Bereich ($T > T_c$) beobachtet werden können. Flüssige Phasen sind nicht zugänglich, da die hierfür notwendigen attraktiven WW fehlen.

2.3.1. HK-Systeme

Das Phasenverhalten von monodispersen harten Kugeln ist nur bestimmt durch den Volumenbruch und das resultierende Phasendiagramm ist somit eindimensional. In einem solchen System ist die Entropie die einzig treibende Kraft. Ein rein entropisch getriebener Phasenübergang von einem ungeordneten Fluid zu einem geordneten, kristallinen Festkörper erscheint zunächst widersprüchlich, da die kristalline Phase eine höhere Ordnung als die fluide Phase aufweist. Allerdings muss in der Betrachtung neben der Konfigurationsentropie, die bei der Anordnung der Partikel auf einem Gitter abnimmt, ein zweite Art von Entropie berücksichtigt werden. die Zellvolumenentropie, Entropie des freien Volumens oder Korrelationsentropie [125, 26]. Diese berücksichtigt das lokale freie Volumen, das für die Partikel zugänglich ist. Das freie Volumen ist bei einer regelmäßigen Anordnung auf einem Kristallgitter (Wigner-Seitz-Zelle) größer als in einem Fluid bei gleicher Packungsdichte. Für kleine Volumenbrüche dominiert die Konfigurationsentropie und für große Volumenbrüche die Zellvolumenentropie. Daher muss im Zwischenbereich ein fluid-kristall Phasenübergang existieren. Da für die Partikel im Kristall ein Maximum an Zellvolumenentropie angestrebt wird, kristallisieren HK-Systemen in dichtest möglichen Kugelpackungen, der kubisch flächenzentrierten (face centered cubic (fcc)), hexagonal dicht gepackten (hexagonal close packed (hcp)) sowie Mischungen von beiden (random hexagonal close packed (rhcp)) Strukturen^I.

^I Die Entropiedifferenz zwischen einer fcc- und einer hcp-Struktur in monodispersen HK-Systemen ist gering. In einer fcc-Struktur ist die Energie pro Kugel um den Betrag $0,001 k_B T$ höher als in einer hcp-Struktur [133].

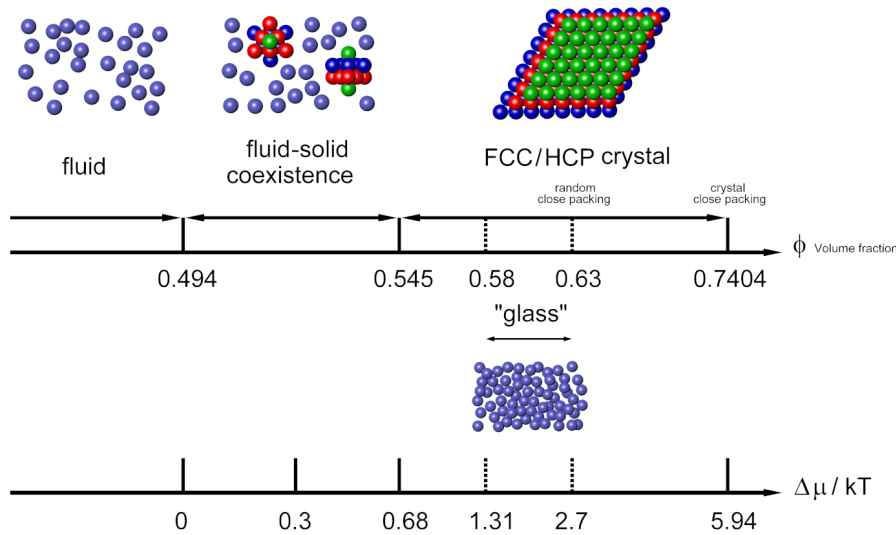


Abbildung 2.2.: Phasenverhalten monodisperser harter Kugeln als Funktion des Volumenbruchs. Die untere Achse zeigt die Differenz des chemischen Potentials zwischen fluider und kristalliner Phase $\Delta\mu = \mu_{fluid} - \mu_{xtall}$.

2.3.1.1. Theorie und Simulation

Die Existenz und Lage des Gefrierpunktes in einem HK-System wurden erstmals von Hoover und Ree mit Hilfe von Monte-Carlo(MC)-Simulationen untersucht [91]. Der Gefrier- und der Schmelzpunkt wurden dabei zu $\Phi_f = 0,494 \pm 0,002$ und $\Phi_m = 0,545 \pm 0,002$ bestimmt. Unterhalb des Gefrierpunktes ist die Suspension fluid, oberhalb des Schmelzpunktes ist die thermodynamisch stabile Phase kristallin und besteht aus einer Mischung von fcc- und hcp-Strukturen [163, 162]. Ein Phasendiagramm mit den typischen Bereichen findet sich in Abbildung 2.2 Die dichtest mögliche (close packed (cp)) Kugelpackung wird bei einer Packungsdichte von $\Phi_{cp} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,7405$ erreicht. Zwischen Gefrier- und Schmelzpunkt liegen kristalline und fluide Phase in Koexistenz vor. Der Anteil des kristallinen Materials im Koexistenzbereich ergibt sich aus der Hebel-Regel (lever-rule). Diese besagt, dass der Anteil des kristallinen Materials im Koexistenzbereich linear mit dem Volumenbruch von 0% bei Φ_f auf 100% bei Φ_m ansteigt. Weitere Studien und Computersimulationen an metastabilen Schmelzen zeigten Hinweise auf einen amorphen, festen Zustand (Glas), falls die Schmelze schnell genug abgekühlt wird. Eine Glasphase zeichnet sich durch das Fehlen jeglicher Fernordnung und dem Einfrieren der Partikeldynamik aus. Mit Hilfe von Computersimulationen, die sowohl die thermodynamischen als auch die dynamischen Eigenschaften einer metastabilen Schmelze harter Kugeln einschlossen, wurde von Woodcock der Glasübergang bei einem Volumenbruch von $\Phi_G \approx 0,58 \pm 0,02$ ermittelt [238].

Eine weitere charakteristische Größe für ein HK-System ist der Volumenbruch der dichtesten Zufallspackung (random close packed, rcp). Dieser liegt bei $\Phi_{rcp} \approx 0,64$ [165].

2.3.1.2. Experiment

Die erste detaillierte, experimentelle Studie des Phasenverhaltens kolloidaler harter Kugeln wurden von Pusey und van Megen 1986 durchgeführt [169]. Dabei wurden PMMA(Polymethylmethacrylat)-Partikel mit einem Radius von $305nm$ verwendet. Als Lösungsmittel diente eine Mischung aus Decalin ($C_{10}H_{18}$) und Schwefelkohlenstoff (CS_2). Präpariert wurden neun Proben, deren Volumenbrüche den gesamten Bereich von fluid bis Glas im Phasendiagramm abdeckten. Dadurch konnte die Gültigkeit des über

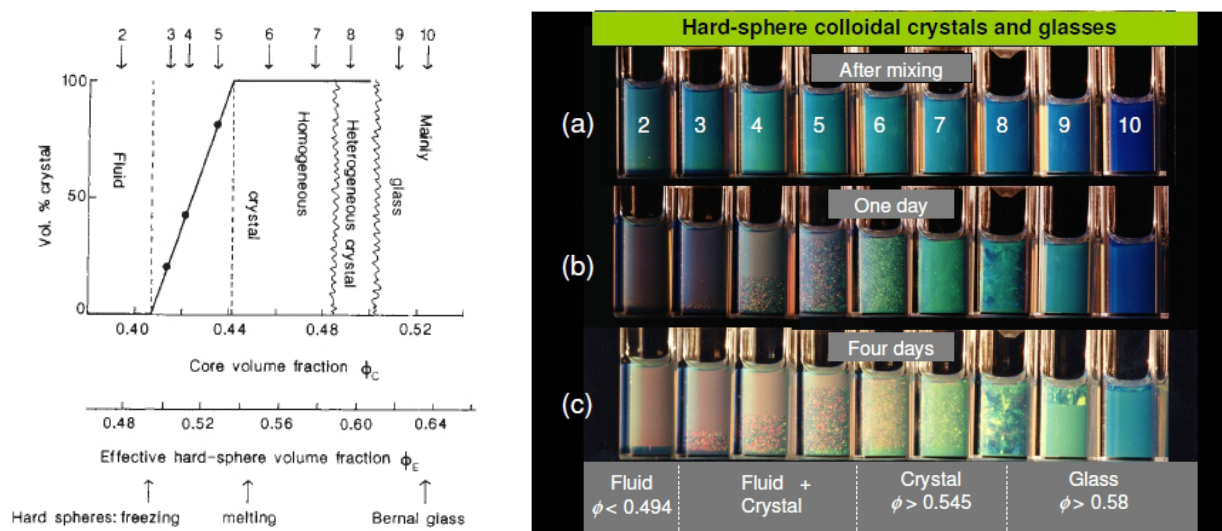


Abbildung 2.3.: Phasendiagramm und Fotografien der von Pusey und van Megen präparierten Proben zu unterschiedlichen Zeiten [169].

Simulationen bestimmten Phasendiagramms bestätigt werden. Die relativ geringen Abweichungen der experimentellen Werte von den theoretischen Werten können auf das nicht exakt HK-förmige Potential und/oder die Größenpolydispersität des verwendeten Systems zurückgeführt werden. Eine Übersicht über die in der Arbeit von Pusey und van Megen verwendeten Proben findet sich in Abbildung 2.3.

2.3.2. Geladene Systeme

Da in dieser Arbeit keine geladenen Systeme untersucht wurde, wird hier nur kurz auf das Phasendiagramm und die wesentlichen Mechanismen in geladenen Systemen eingegangen.

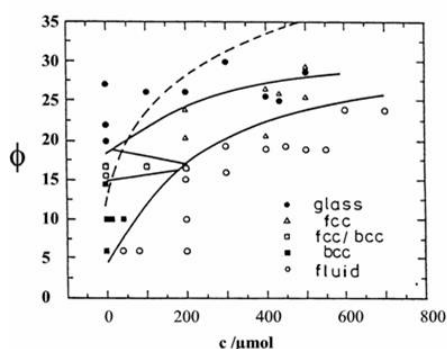


Abbildung 2.4.: Phasendiagramm geladener Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von 91 nm als Funktion des Volumenbruchs Φ und der Salzkonzentration c [200].

Auf Grund der langreichweitigen, elektrostatischen Repulsion ist das Phasendiagramm von geladenen Kugeln im Gegensatz zu harten Kugeln nicht allein durch die Entropie bestimmt. In geladenen Systemen kann schon bei geringen Volumenbrüchen ($\Phi \approx 10^{-3}$) Kristallisation auftreten. Die elektrostatische Abstoßung der Partikel bedingt eine Minimierung der elektrostatischen Energie. Der energetisch günstigste Zustand resultiert bei geeigneter Parameterwahl in einer regelmäßigen Anordnung der Partikel in einer kristallinen Struktur. Dieser Zustand kann eintreten, weil die elektrostatische WW am Ort der nächsten Nachbarpartikel größer als die thermische Energie $k_B T$ ist. In Abbildung 2.4 ist ein typisches Phasendiagramm elektrostatisch stabilisierter Kolloide zu finden.

2. Kolloide

Die kristalline Phase zeigt dabei sowohl kubisch innenzentrierte (body centered cubic(bcc))- als auch fcc-Strukturen. Für sehr niedrige Salzkonzentrationen c_S können die Phasen in der Reihenfolge fluid, bcc, fcc und Glas bei steigendem Volumenbruch Φ beobachtet werden. Zwischen der fluiden und der kristallinen Phase, sowie zwischen den beiden kristallinen Phasen treten Koexistenzbereiche auf. Durch Salzzugabe oder Verringerung des Volumenbruchs kann die elektrostatische WW so weit abgeschwächt werden, dass sie am Ort der nächsten Nachbarn den Wert $k_B T$ der thermischen Energie erreicht. Die den kristallinen Zustand auszeichnende Fernordnung kann dann nicht mehr aufrechterhalten werden und es liegt nur noch eine Nahordnung zwischen den Partikeln vor (fluide Ordnung). Andere Partikel sind nur noch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Abstand von einem anderen Partikel vorzufinden.

3. Phasenübergänge in kolloidalen Suspensionen

Kolloidalen Systemen können in Analogie zu atomaren Systemen in unterschiedlichen thermodynamischen Phasen vorliegen. Die Phase mit der geringeren freien Enthalpie korrespondiert mit der thermodynamisch stabilen Phase.

3.1. Chemisches Potential in HK-Systemen

Treibende Kraft beim Phasenübergang ist die Differenz der Gibbs-Energie bzw. der Freien Enthalpie

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS \\ &= H - TS \end{aligned}$$

der unterschiedlichen Phasen i . In kolloidalen Systemen sind der Druck und die Temperatur konstant, so dass die treibende Kraft beim Phasenübergang die Differenz der chemischen Potentiale $\mu_i = \left(\frac{\partial G(T,p,n_j)}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i}$ der betrachteten Phasen ist. Diese lassen sich aus der Zustandsgleichung für fluide und kristalline Phase berechnen [4].

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

Relevant für die vorliegende Arbeit sind die chemischen Potentiale von fluider μ_{fluid} und kristalliner Phase μ_{xtal} eines HK-Systems. Dafür wird in der vorliegenden Arbeit der von Heymann vorgeschlagene Ausdruck verwendet. Heymann verwendet für die Berechnung die Zustandsgleichung der fluiden Phase die Carnahan-Starling-Gleichung [39] und für die kristalline Phase die Gleichung von Young und Alder aus Molekulardynamik(MD)-Simulationen [242]. Fordert man Druckgleichgewicht für beide Phasen und die Tatsache, dass im Phasengleichgewicht die Potentiale gleich sein müssen, ergibt sich ein semiempirische Ausdruck für die Potentialdifferenz [87].

$$\Delta\mu(\Phi) = \mu_{fluid} - \mu_{xtal} = (10,354(\Phi - \Phi_f) + 56,23(\Phi - \Phi_f)^2) k_B T. \quad (3.1)$$

Φ ist dabei der Volumenbruch der vorliegenden Probe und Φ_f der Gefriervolumenbruch.

3.2. Klassische Nukleationstheorie (CNT)

Allerdings kann aus der Kenntnis der thermodynamisch stabilen Phase noch keine Aussage über den Ablauf der Phasenumwandlung in einem System getroffen werden. In HK-Systemen können zwei Erstarrungsvorgänge, die Kristallisation und die Verglasung, beobachtet werden. Der Vorgang der Erstarrung einer metastabilen Schmelze zu einem Festkörper stellt ein bis heute nicht vollständig verstandenes

3. Phasenübergänge in kolloidalen Suspensionen

Phänomen in der Festkörperphysik dar. Auf Grund der Größenordnung der Partikel laufen Phasenübergänge in kolloidalen Systemen sehr viel langsamer ab als dies für atomare Systeme der Fall ist. Daher lassen sich durch deren Untersuchung detaillierte Erkenntnisse über die Erstarrungskinetik gewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kristallisation (sowohl über den Mechanismus der homogene Nukleation als auch der heterogene Nukleation) und der Vorgang der Verglasung intensiv untersucht. In diesem Zusammenhang werden die experimentellen Resultate auch mit dem Szenario der CNT verglichen und diskutiert, quantitative Analysen gemäß CNT durchgeführt und mit den Resultaten aus der Literatur verglichen. Daher wird im Folgenden auf das Nukleationsszenario gemäß CNT und auf die für diese Arbeit wesentlichen Annahmen und Ergebnisse näher eingegangen. Eine detaillierte Behandlung der klassischen Nukleationstheorie findet sich unter anderem bei [225, 27, 215, 102] sowie in diversen Lehrbüchern [101, 45].

Die CNT geht auf Arbeiten von Vollmer und Weber zurück und wurde ursprünglich zur Beschreibung der Kondensation von Wassertröpfchen in übersättigten Dämpfen entwickelt [225] und konnte auf die Beschreibung der Kristallnukleation in kolloidalen Systemen erweitert werden [195]. Die klassische Nukleationstheorie kann die Kristallisation in kolloidalen Systemen qualitativ beschreiben, allerdings treten bezüglich der Absolutwerte der Nukleationsratendichten erhebliche Unterschiede zwischen CNT und Daten aus Experiment sowie Simulation auf [219, 12, 66, und darin enthaltene Referenzen]. Durch intensive Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Kristallnukleation in den letzten Jahren hat sich zudem ein anderer Mechanismus der Kristallnukleation als ihn die CNT vorschlägt insbesondere in kolloidalen HK-Systemen etabliert [181]. Darauf wird in Kapitel 9 noch näher eingegangen. Dennoch lässt sich der Nukleationsvorgang in weiten Bereichen mit der CNT beschreiben.

Bei der Nukleation müssen zwei mögliche Mechanismen zu unterschieden werden: zum einen die homogene Nukleation und zum anderen die heterogene Nukleation. Bei der homogenen Nukleation bildet sich ein Keim in der ansonsten homogenen Schmelze, wohingegen sich bei der heterogenen Nukleation der Keim an in der Schmelze vorhandenen Fremdkörpern (Heterogenitäten) bildet. Insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen ist die heterogene Nukleation häufig der dominierende Mechanismus. Beide Mechanismen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht.

3.2.1. Homogene Nukleation

In der homogenen Nukleation, auch Bulk-Nukleation genannt, wird gemäß klassischer Nukleationstheorie davon ausgegangen, dass es durch thermische Fluktuationen in der (fluiden) Schmelze zur Bildung von Bereichen mit kristalliner Ordnung kommt. Bei Systemen unterhalb des Gefriervolumenbruchs sind solche kristallinen Partikelanordnungen thermodynamisch nicht stabil und zerfallen wieder. Bei Systemen oberhalb des Gefriervolumenbruchs ist mit der Ausbildung einer kristallinen Ordnung eine Energieabnahme des Gesamtsystems verbunden, da die kristalline Phase die thermodynamisch stabile Phase ist und somit ein niedrigeres chemisches Potential als die fluide Phase besitzt. Diese Bereiche werden als Nukleus oder Keim bezeichnet. Da die Bildung eines Keims jedoch zu einer fluid-kristallinen Grenzschicht führt, kommt es neben der Energieabnahme zusätzlich zu einer Energiezunahme auf Grund der Grenzflächenspannung γ_{f-x} . Somit konkurrieren bei der Keimbildung in einer metastabilen Schmelze die Energiezunahme durch die Ausbildung einer Grenzfläche (Oberflächenterm) und die Energieabnahme durch Ausbildung der thermodynamisch stabilen Phase (Volumenterm) miteinander. Unter der Annahme eines sphärischen Keims berechnet sich die Differenz der Gibbs-Energie

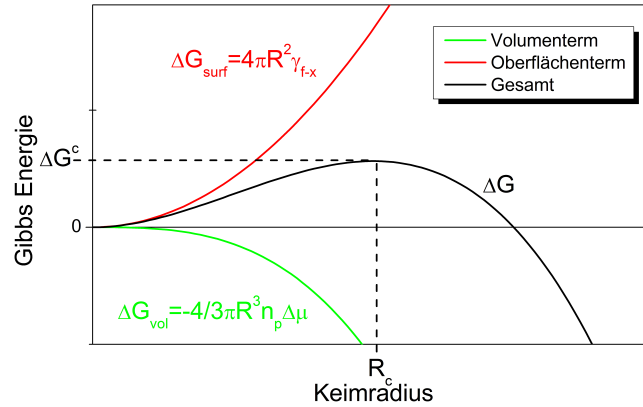


Abbildung 3.1.: Verlauf der Differenz der Gibbschen Energie ΔG als Funktion des Keimradius R . Um einen stabilen Keim zu bilden, muss dieser die kritische Größe (R_c) überschreiten.

für einen Keim mit Radius R zu

$$\begin{aligned} \Delta G &= \underbrace{\Delta G_{vol}} + \underbrace{\Delta G_{surf}} \\ &= -\frac{4}{3}\pi R^3 n_P \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dabei sind n_P die Partikelanzahldichte im kristallinen Keim, $\Delta\mu = \mu_{fluid} - \mu_{xtal}$ die Differenz im chemischen Potential zwischen fluider und kristalliner Phase pro Partikel und $\gamma = \gamma_{f-x}$ die Oberflächenspannung der fluid-kristallinen Grenzfläche. Der Verlauf der Gibbs-Energie ΔG gemäß Gleichung 3.2 ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Ist der Radius des Kristallkeims größer als der kritische Radius R_c wächst er durch Eingliederung weiterer Partikel unter Verringerung der Gibbschen Energie zu einem ausgedehnten Kristall. Keime unterhalb der kritischen Größe R_c sind nicht stabil und lösen sich wieder auf. Der kritischer Keimradius R_c korrespondiert zum Maximum von ΔG und ergibt sich aus der ersten Ableitung von Gleichung 3.2.

$$R_c = \frac{2\gamma}{n_P \Delta\mu}.$$

Daraus lässt sich die Nukleationsbarriere

$$\Delta G^c = \Delta G(R_c) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_P \Delta\mu)^2}$$

berechnen.

3.2.2. Kinetik der Nukleation

Eine entscheidende Größe für die Kristallisationskinetik ist die Anzahl der pro Zeiteinheit und Volumen gebildeten überkritischen Keime. Diese Größe wird als Nukleationsratendichte (NRD) J bezeichnet und kann mit Hilfe von Ratengleichungen für die Anlagerung von Partikeln aus der Schmelze an einen kristallinen Cluster und den Verlust von Partikeln aus einem solchen Cluster berechnet werden. Dieses Modell zur analytischen Beschreibung von NRD wurde erstmals von Vollmer und Weber [225] vorgeschlagen und von verschiedenen Autoren stetig erweitert [27, 215, 246]. Auf die komplexe Berechnung

3. Phasenübergänge in kolloidalen Suspensionen

der Gleichgewichts-NRD J im Rahmen der CNT wird an dieser Stelle verzichtet und nur das Ergebnis angegeben. Eine detaillierte Herleitung findet sich in diversen Lehrbüchern [45, 101]. Die NRD ergibt sich aus der Boltzmannschen Wahrscheinlichkeit für die Existenz eines kritischen Keims in der Schmelze und einem kinetischen Vorfaktor J_0 , der noch von den Parametern des Systems abhängt.

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^c}{k_B T}\right) = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3(n_p\Delta\mu)^2} \frac{1}{k_B T}\right)$$

mit

$$J_0 = K^+ \cdot Z.$$

Der kinetische Vorfaktor hängt dabei von der Anzahl der Partikel in der Schmelze ab, die pro Zeiteinheit an die Oberfläche eines Clusters stoßen K^+ . Der sogenannten Zel'dovich-Faktor Z beschreibt die Energiebarriere, die ein Partikel für die Einbindung in den Verbund des Clusters überwinden muss, und ist mit der zweiten Ableitung der Energiebarriere ΔG^c bezüglich der Partikelanzahl verknüpft.

In einer Arbeit von Wette und Schöpe wurde der kinetische Vorfaktor für ein kolloidales ladungsstabilisiertes Modellsystem bestimmt [231]. Das Resultat lässt sich auf den in dieser Arbeit untersuchten Fall eines kolloidalen HK-Systems übertragen und man erhält

$$J = A_0 \frac{1}{(2a)^5} D_s^l \Phi_{xtal}^{-\frac{1}{3}} \Phi_{fluid}^{\frac{5}{3}} \sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G^c}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

$$\Delta G^c = \frac{4}{27} \frac{\pi^3 (2a)^6 \gamma^3}{\Phi_{xtal}^2 \Delta\mu^2}.$$

Dabei sind a der Partikelradius, D_s^l der Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizient, Φ_{xtal} der Volumenbruch der kristallinen Phase, Φ_{fluid} der Volumenbruch der fluiden Phase und A_0 ein konstanter Vorfaktor.

In der Literatur werden meist reduzierte Einheiten verwendet.

$$J = A_0 \frac{1}{(2a)^4} D_s^l \Phi_{xtal}^{-\frac{1}{3}} \Phi_{fluid}^{\frac{5}{3}} \sqrt{\gamma^*} \exp(-(\Delta G^c)^*), \quad (3.4)$$

$$(\Delta G^c)^* = \frac{4}{27} \frac{\pi^3 (\gamma^*)^3}{\Phi_{solid}^2 (\Delta\mu^*)^2}.$$

Dabei ist

$$\gamma^* = \gamma \cdot \frac{(2a)^2}{k_B T}$$

die reduzierte Oberflächenspannung und

$$\Delta\mu^* = \frac{\Delta\mu}{k_B T}$$

das reduzierte chemische Potential.

3.2.3. Heterogene Nukleation

Bei den obigen Betrachtungen der Nukleation wurde der Fall der homogene Nukleation im Bulk betrachtet. Bei der Keimbildung trat daher ausschließlich die Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Kristall γ_{f-x} auf. Neben der homogenen Nukleation kann es auch zu Nukleation an Verunreinigungen in der Schmelze oder an Gefäßwänden (heterogene Nukleation) kommen, wodurch weitere Grenzflächenspannungen relevant werden.

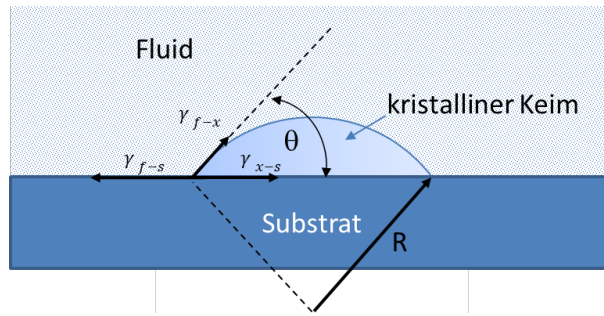


Abbildung 3.2.: Heterogen nukleierter Keim auf einem flachen Substrat. Der Keim wird stabilisiert durch das Gleichgewicht der drei Grenzflächenspannung zwischen Fluid, Kristall und Substrat.

3.2.3.1. flaches Substrat

Im Folgenden wird sich zunächst auf den Fall der heterogenen Nukleation an einem flachen Substrat beschränkt. Ein heterogen nukleierter Keims ist zusammen mit den Grenzflächenspannungen schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Durch das Substrat treten neben der Grenzflächenspannung γ_{f-x} zwei weitere Grenzflächenspannungen auf. Die Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Substrat γ_{f-s} und die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Substrat γ_{x-s} . Unter der Annahme, dass die auf dem Substrat nukleierte, kristalline Phase die Form einer Kugelkappe hat, kann bei bekannten Grenzflächenspannungen der Kontaktwinkel θ zwischen kristallinem Keim und dem Substrat mit Hilfe der Young-Gleichung bestimmt werden.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{f-s} - \gamma_{x-s}}{\gamma_{f-x}}.$$

Ist die Grenzflächenspannung zwischen kristalliner Phase und Substrat kleiner als die zwischen kristalliner und fluider Phase ist die heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen Keimbildung bevorzugt. Die Energiebarriere für heterogene Nukleation ΔG_{het}^c ist gegenüber der Barriere der homogenen Nukleation ΔG_{hom}^c um den katalytischen Faktor $f(\theta)$ erniedrigt. Dieser wurde erstmals von Turnbull bestimmt [214].

$$\Delta G_{het}^c = \Delta G_{hom}^c \cdot f(\theta) = \Delta G_{hom}^c \cdot \frac{(2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{4}.$$

Aus Abbildung 3.2 geht hervor, dass der katalytische Faktor identisch ist mit dem Verhältnis des Volumens des heterogenen Keims zum Volumen eines homogenen Keims bei gleichem Krümmungsradius R .

Im Grenzfall einer vollständigen Benetzung ($\theta = 0^\circ$) ist der katalytische Faktor $f(\theta) = 0$ und die Nukleationsbarriere verschwindet. Im Grenzfall $\theta = 180^\circ$ ist der katalytische Faktor $f(\theta) = 1$ und die Nukleationsbarriere ist identisch mit der Barriere für homogene Nukleation. Insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen gewinnt die heterogenen Nukleation zunehmend an Bedeutung für den Kristallisationsprozess.

Die Untersuchung der heterogenen Nukleation auf einem flachen Substrat ist Inhalt von Kapitel 12.

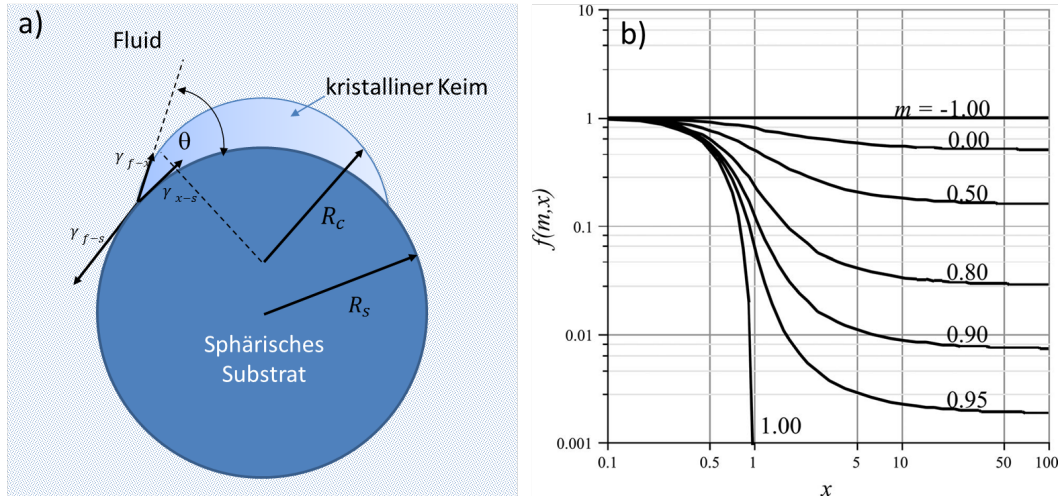


Abbildung 3.3.: a) Heterogen nukleierter Keim auf einem sphärischen Substrat. Der Keim wird stabilisiert durch das Gleichgewicht der drei Grenzflächenspannung zwischen Fluid, Kristall und Substrat.

b) Veränderung des shape factor $f(m, x)$ bei Variation der Parameter $m = \cos(\theta)$ und $x = R_s/R_c$.

3.2.3.2. Sphärische Oberfläche

Neben der heterogenen Nukleation an flachen Substraten tritt heterogene Nukleation auch an anders geformten Verunreinigungen auf. Die einfachste theoretische Beschreibung der Form und Oberfläche einer solchen Verunreinigung ergibt sich durch die Annahme einer Kugel. Schematisch ist dieser Fall in Abbildung 3.3a) dargestellt. Erstmals wurde die heterogene Nukleation an einer sphärischen Oberfläche von Fletcher theoretisch behandelt [59]. In Analogie zum katalytischen Faktor $f(\theta)$, der die Absenkung der Nukleationsbarriere bei Nukleation auf einem flachen Substrat beschreibt, führte Fletcher einen sogenannten shape factor ein, der die Absenkung der Nukleationsbarriere im Fall einer sphärischen Oberfläche beschreibt. Neben dem Benetzungswinkel θ ist in diesem darüber hinaus die Größe bzw. der Radius der Verunreinigung berücksichtigt. Dieser wird üblicherweise in der Form

$$\Delta G_{het}^c = \Delta G_{hom}^c \cdot f(m, x)$$

mit

$$f(\cos(\theta), R_s/R_c)$$

angeben. Dabei sind R_s der Radius der Verunreinigung und R_c der kritische Radius im Fall von homogener Nukleation. Die Details der Herleitung des Faktors sind für die vorliegende Arbeit nicht relevant und finden sich beispielsweise in [59, 172]. Abbildung 3.3b) zeigt die Veränderung des shape factor $f(m, x)$ bei Variation der Parameter m und x . Im Grenzfall eines Benetzungswinkels von $\theta = 180^\circ$ ergibt sich $f(m, x) = 1$ und somit die Nukleationsbarriere der homogenen Nukleation. Gut zu erkennen ist darüber hinaus, dass der Radius R_s bzw. das Verhältnis der Radien $x = R_s/R_c$ einen signifikanten Einfluss auf den shape factor und somit auf die Nukleationsbarriere ΔG_{het}^c hat.

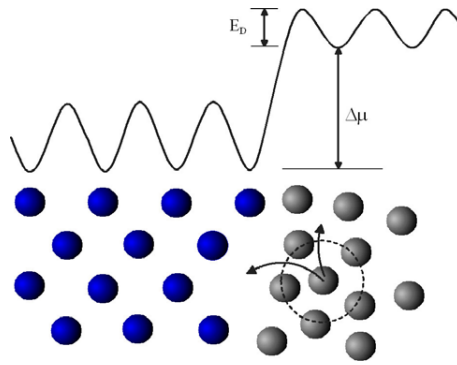


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Angliederung eines Partikels der flüssigkeitsähnlich geordneten Phase (graue Kugeln) in eine vakante Stelle der kristallin geordneten Phase (blaue Kugeln) [229]. Es wird eine monoatomare Grenzschicht angenommen. Über der schematischen Darstellung ist der Verlauf der freien Energie skizziert. Die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$ als auch die Diffusionsbarriere E_D sind dargestellt. Der Pfeil verdeutlicht die Idee der Wilson-Frenkel-Theorie: Die Barriere zur Eingliederung eines Partikels in den kristallinen Verband kann durch die Selbstdiffusion D_s eines Partikels in der fluiden Phase dargestellt werden.

3.3. Kristallwachstum

Wie bereits erwähnt wird ein Keim, der die kritische Größe überschritten hat, unter Verringerung der freien Enthalpie weiter wachsen. Sind die einzelnen Keime bzw. Kristallite in der Suspension weit genug voneinander entfernt, kann das Wachstumsverhalten eines Keims unabhängig von den übrigen betrachtet werden. Falls ein Partikel aus der Schmelze genug Energie besitzt, um die Potentialbarriere zwischen fluider und kristalliner Phase zu überwinden, wird es in den Kristallverbund eingegliedert. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Diesem Wachstum wirken solche Prozesse entgegen, bei denen Partikel von der kristallinen Phase in die fluide Phase dissoziieren. Daraus ergibt sich eine Nettorate für das Kristallwachstum. Diese Rate lässt sich mit dem Wilson-Frenkel-Gesetz beschreiben [145, 249, 95].

$$\frac{dR}{dt} = v_\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right) \right).$$

Ein solches Wachstum, das nur durch die Wahrscheinlichkeit bzw. die Energiebarriere der Eingliederung der Partikel in den Kristallverbund begrenzt ist, wird auch als reaktions- oder oberflächenbegrenzt Wachstum bezeichnet. Es setzt eine identische Dichte von kristalliner und ihn umgebender fluider Phase voraus, so dass Diffusionsprozesse keine Rolle spielen.

Für kolloidale HK-Systeme ist der entstandene Kristallit im Koexistenzbereich dichter gepackt als das umgebende Fluid. Auf Grund des höheren osmotischen Drucks des metastabilen Fluids und der Druckerhöhung gemäß der Young-Laplace-Gleichung ist der Kristallit auch oberhalb von Φ_m komprimiert und entsprechend dichter gepackt als das umgebende Fluid. Das wird auch im Experiment beobachtet (vgl. Kapitel 9). Um die Kristallite bildet sich daher eine Verarmungszone aus. Um Partikel in den Kristallverbund einzugliedern, müssen diese zuerst durch die Verarmungszone zur Kristallitoberfläche diffundieren. Für diffusionsbegrenzt Wachstum gilt

$$R \propto \sqrt{t}.$$

Die Wachstumskinetik in kolloidalen Systemen wurde in den letzten drei Jahrzehnten intensiv un-

tersucht und ist weitgehend verstanden [82, 80, 199]. Eine detaillierte Herleitung der Zeitgesetze des Kristallwachstums bei HK-Systemen findet sich bei Ackerson und Schätzel [4].

3.4. Reifung

Wenn entweder kein freies Volumen mehr zur Verfügung steht oder die den Kristall umgebende Schmelze nicht mehr übersättigt bzw. unterkühlt ist, kommt das Kristallwachstum zum Erliegen. Aus energetischen Gründen wachsen die größeren Kristallite auf Kosten der kleineren Kristallite weiter. Dieser Vorgang wird als Reifung bezeichnet. Dabei wird die freie Energie des Systems durch Verringerung der Grenzflächen (Oberflächenspannung) minimiert. In der Kolloidphysik werden zwei Arten der Reifung unterschieden.

- Die Lifshitz-Slyozov-Reifung [118] tritt auf, falls das Wachstum der größeren Kristallite auf Kosten der kleineren Kristallite über eine fluide Phase vermittelt wird (Ostwald-Reifung). Da eine fluide Phase als Vermittler vorhanden sein muss, kann sie nur bei Koexistenz von fluider und kristalliner Phase auftreten. Als Zeitgesetz ergibt sich:

$$R \propto t^{\frac{1}{3}}$$

- Die Lifshitz-Allen-Reifung [7] tritt bei Proben oberhalb des Schmelzpunktes auf. Dabei liegt im Probenvolumen ein polykristallines Gefüge mit Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten vor und daher steht keine fluide Phase als Vermittler zur Verfügung. Als Zeitgesetz für den Kristallitradius ergibt sich:

$$R \propto t^{\frac{1}{2}}$$

Nicht immer ist es möglich die Kristallisation in die hier beschriebenen Prozesse Nukleation, Wachstum und Reifung zu unterteilen. Häufig kommt es zur Überlagerung der drei Prozesse. Die Übergänge zwischen ihnen sind fließend.

3.5. Verglasung

Neben der Kristallisation kann es bei stark unterkühlten Schmelzen zu einem Glasübergang kommen, bei der die Nahordnung des Systems eingefroren wird. Damit einher geht eine dramatische Erhöhung der Viskosität des Systems. Ein Glas stellt im Gegensatz zum Kristall kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand dar. Daher ist auch die Verglasung kein Phasenübergang im thermodynamischen Sinn. Es wird angenommen, dass die Erstarrung im amorphen Zustand ein rein kinetischer Übergang ist. Darauf wird bei der Betrachtung der Dynamik in Kapitel 5 noch näher eingegangen. Trotz intensiver Forschung in den letzten Jahrzehnten ist der Glasübergang noch immer nicht vollständig verstanden und bis heute gibt es keine allgemein akzeptierte Theorie des Glasübergangs.

Die Verglasung in kolloidalen HK-Systemen wurde im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht. Auf den aktuellen Stand der Forschung, die Besonderheiten des Glasübergangs in kolloidalen HK-Systemen und die für diese Arbeit wesentlichen Fragestellungen wird daher in Kapitel 10 eingegangen. Die systematische Untersuchung der Verglasung ist Inhalt von Kapitel 10. Dabei wird auf die Resultate der Untersuchungen der Kristallisation von Kapitel 9 zurückgegriffen, um die Verglasung mit der Kristallisation zu vergleichen.

4. Strukturen in kolloidalen Suspensionen

Der Kristall unterscheidet sich signifikant in den strukturellen Eigenschaften vom Fluid sowie vom Glas. Daher kann aus der Messung der strukturellen Eigenschaften auf den thermodynamischen Zustand der untersuchten Suspension geschlossen werden. Darüber hinaus kann über die Messung der zeitliche Entwicklung der strukturellen Eigenschaften die Kinetik des fluid-kristallinen sowie fluid-glasartigen Phasenübergangs bestimmt werden.

In diesem Kapitel werden zunächst die grundsätzlichen Größen bei der Beschreibung der strukturellen Eigenschaften im Realraum eingeführt. Daran anschließend wird auf die Beschreibung der Struktur im reziproken Raum eingegangen, die mit der in Kapitel 6 beschriebenen Methode der statischen Lichtstreuung untersucht werden.

4.1. Ortsraum und Paarkorrelationsfunktion $g(r)$

Die mathematische Beschreibung der Anordnung von Partikeln im Ortsraum erfolgt mit der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$, die mit der van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ über

$$G(\mathbf{r}, t = 0) = \delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

zusammenhängt. ρ ist dabei die mittlere Anzahldichte der Partikel im System und $\delta(\mathbf{r})$ ist die Delta-Distribution. Auf die van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion wird bei der Betrachtung der Dynamik in kolloidalen Suspensionen in Kapitel 5 noch näher eingegangen.

In einem homogenen, isotropen System reduziert sich die Ortsabhängigkeit auf den Betrag des Abstandsvektors $r = |\mathbf{r}|$. Die Größe $g(|\mathbf{r}|)$ wird im englischen auch häufig als radial distribution function bezeichnet und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit innerhalb einer Kugelschale mit Dicke dr im Abstand r ein weiteres Partikel vorzufinden, wenn sich das Referenzpartikel im Ursprung befindet. Diese Wahrscheinlichkeit berechnet sich zu $\rho \cdot 4\pi r^2 g(r) dr$, wobei ρ die mittlere Partikelanzahldichte ist. Schematisch sind die Partikelanordnung im Realraum, die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ sowie der statische Strukturfaktor $S(q)$ für Systeme mit unterschiedlichen Strukturen in Abbildung 4.1 dargestellt.

Im Grenzfall eines idealen Gases besteht keinerlei Korrelation zwischen den Partikelpositionen und der Wert der Paarkorrelationsfunktion ist konstant eins. Bei einem endlichen Partikelvolumen ist der Wert von $g(r)$ bei Abständen, die kleiner sind als der Partikeldurchmesser gleich null.

In einem fluid geordneten System wird die Paarkorrelationsfunktion für große Abständen ($|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$) gleich eins, da keinerlei Korrelation mehr zwischen dem Partikel im Ursprung und Partikeln bei großen Abständen existiert. Dazwischen weist sie mehr oder weniger stark ausgeprägte Variationen auf. Die Maxima entsprechen den wahrscheinlichsten bzw. häufigsten Partikelabständen im System. Diese werden auch als Koordinationsschalen bezeichnet. Ein Fluid weist somit eine gewisse Nahordnung auf. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Partikelanordnung, die Koordinationsschalen und die zugehörige Paarkorrelationsfunktion eines Fluids.

Für einen perfekten Kristall ist die Radialsymmetrie bzw. die Isotropie nicht mehr gegeben. $g(\mathbf{r})$ weist

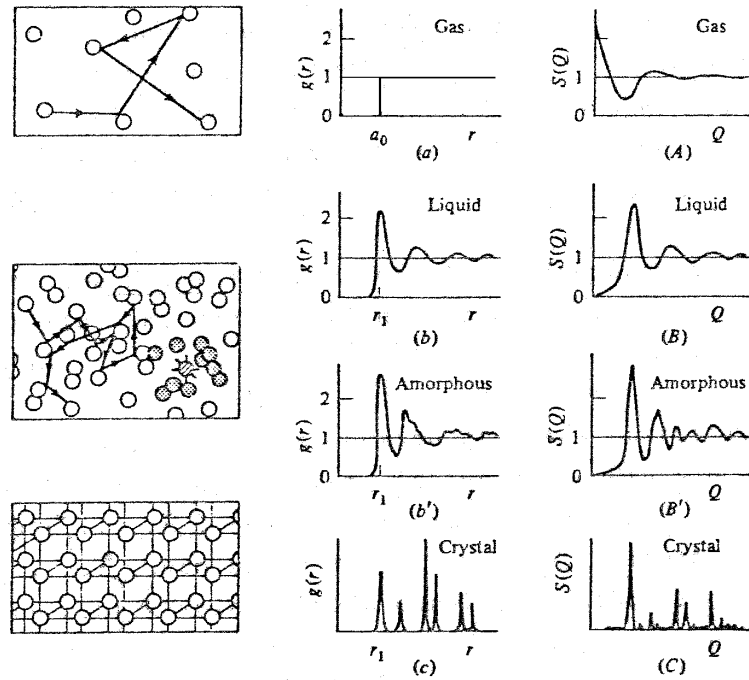


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Kurvenverläufe der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ und des dazu korrespondierenden Strukturformfaktors $S(q)$ für Systeme mit unterschiedlicher struktureller Ordnung [187]. Von oben nach unten: gasartig, fluid, amorph/glasartig, kristallin. Zu beachten ist dabei, dass die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für den Kristall für große r gegen eins laufen muss (siehe Text).

auf Grund der Periodizität des Gitters für Gittertranslation um ganzzahlige Vielfache der primitiven Gittervektoren ($\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$) einen Delta-Peak auf. Bei einer reinen Abstands-Betrachtung $|\mathbf{r}|$ sind nur bei kleinem Werten Deltapeaks zu erkennen. Da ein Kristall nicht radialsymmetrisch ist, gilt auch in diesem Fall $\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} g(|\mathbf{r}|) = 1$.

4.2. Impulsraum und statischer Strukturformfaktor $S(q)$

Die Paarkorrelationsfunktion ist prinzipiell über die Bestimmung der Partikelpositionen mittels Mikroskopie zugänglich. In Streuexperimenten wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden kann allerdings nur die Beschaffenheit des reziproken Raums untersucht werden. Die zur Paarkorrelationsfunktion äquivalente Größe im reziproken Raum ist der statische Strukturformfaktor $S(q)$, häufig auch einfach als Strukturformfaktor bezeichnet. Im Folgenden werden nur die für diese Arbeit relevanten Zusammenhänge präsentiert. Eine detaillierte Herleitung findet sich beispielsweise in [77, 120, 29]. Der Zusammenhang zwischen reziproker Messgröße $S(\mathbf{q})$ und der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ ist über eine Fouriertransformation gegeben.

F

$$\begin{aligned} S^{theo}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t))) = \int G(\mathbf{r}, t=0) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= 1 + \rho \int_V \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (4.2)$$

wobei ρ die mittlere Partikelanzahldichte, V das Streuvolumen, $\mathbf{R}_j(t)$ die Position des Partikels j zum Zeitpunkt t und N ist die Anzahl der Partikel im Volumen V sind. Die zeitabhängige Größe $G(\mathbf{r}, t)$ ist die van-Hove-Funktion aus Gleichung 4.1. Da $\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}) = 1$ ist, divergiert das Integral $\int_V g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$.

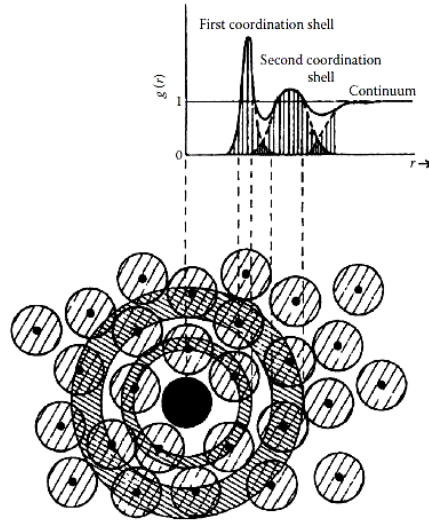


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung der Partikelanordnung in einem Fluid [251]. Zusätzlich eingezeichnet sind die Koordinationsschalen und die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$.

Das führt bei der Berechnung des Strukturfaktors nach Gleichung 4.2 zu einem Delta-Peak im Ursprung ($q = 0$). Da in Streuexperimenten $q = 0$ nicht zugänglich ist, findet man in der Experimentalphysik häufig folgende Definition des Strukturfaktors [120, 127].

$$S(\mathbf{q}) = S^{theo}(\mathbf{q}) - \rho\delta(q) = 1 + \rho \int_V \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})(g(\mathbf{r}) - 1)d^3\mathbf{r}.$$

Für die weiteren Ausführungen wird dieser Notation gefolgt.

Im Fall eines isotropen Systems sind sowohl die Paarkorrelationsfunktion als auch der Strukturfaktor nur noch vom Betrag ihrer jeweiligen Variablen abhängig und die Fouriertransformation vereinfacht sich zu

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (g(r) - 1)r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (4.3)$$

Die Maxima im Strukturfaktor entsprechen den am stärksten besetzten Moden im System. q -Werte, an denen der Strukturfaktor ein Maximum aufweist, korrespondieren zu den am häufigsten vorliegenden bzw. wahrscheinlichsten Abständen im System. Über die Lage des ersten Strukturfaktormaximums q_{Smax} kann daher der charakteristische Abstand

$$\Lambda \approx \frac{2\pi}{q_{Smax}}$$

der Partikel im System abgeschätzt werden. Dieser korrespondiert zu einem Maximum in der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$. Aus der Messung des statischen Strukturfaktors lassen sich noch weitere Aussagen über die strukturelle Anordnung der Partikel im Realraum machen. Beispielsweise kann der Anteil der kristallinen Phase und die Kristallitgröße bestimmt werden. Auf diese Zusammenhänge wird im Kapitel 6 bei der Methode der statische Lichtstreuung noch detaillierter eingegangen.

4.3. Strukturen in kolloidalen Suspensionen

Wie bereits erwähnt können in kolloidalen Suspensionen unterschiedliche thermodynamische Phasen beobachtet werden. Für die vorliegende Arbeit sind das im wesentlichen die fluide und die kristalline Phase. Auf die Glasphase, die keine thermodynamische Phase im eigentlichen Sinn ist, wird in Kapitel 5 noch näher eingegangen. Die Strukturuntersuchungen erfolgten sowohl im fluiden als auch im kristallinen Bereichen des Phasendiagramms. Daher wird im Folgenden kurz auf die fluiden und kristallinen Gleichgewichtsstrukturen und die daraus resultierenden Strukturfaktoren eines monodispersen HK-Systems eingegangen.

4.3.1. Fluid

Die theoretische Bestimmung der fluiden Gleichgewichtsstruktur ist über die Ornstein-Zernike-Integralgleichung möglich. Diese setzt die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ mit dem WW-Potential $U(r)$ in Verbindung und ist gegeben durch:

$$g(r) - 1 = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (g(\mathbf{r}') - 1) d^3\mathbf{r}' \quad (4.4)$$

$c(r)$ beinhaltet das WW-Potential und wird als direkte Korrelationsfunktion bezeichnet. Neben einer direkten Korrelation zwischen Partikel 1 und Partikel 2 sind auch Korrelationen höherer Ordnung beinhaltet, also eine WW zwischen Partikel 1 und 2 vermittelt über ein drittes Partikel etc. Die beinhalteten Vielteilchen-WW sind allerdings nicht exakt bestimmbar.

Zur Lösung der selbstkonsistenten Integralgleichung wird eine Abschlußrelation benötigt, in die das WW-Potential einfließt. Für die Kolloidphysik sind im wesentliche zwei Abschlußrelationen relevant. Zum einen die hypernetted chain (HNC)-Näherung, welche eine gute Näherung für langreichweitige Potentiale, wie das Coulompotential liefert (beispielsweise ladungsstabilisierte Kolloide). Und zum anderen die Percus-Yevick(PY)-Abschlussrelation, die sich besonders für HK-Potentiale eignet. Eine theoretische Behandlung der Struktur in kolloidalen Suspensionen ist nicht Inhalt dieser Arbeit. Weitere Details zur Ornstein-Zernike-Integralgleichung und unterschiedliche Abschlussrelationen finden sich beispielsweise in [78, 127, 45].

4.3.1.1. Percus-Yevick(PY)-Näherung

Da in dieser Arbeit HK-Systeme untersucht werden soll kurz auf die PYAbschlussrelationen und die für diese Arbeit relevanten Resultate eingegangen werden.

Im Fall harter Kugeln mit Radius a liefert die PY-Abschlussrelation:

$$g(r) = \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) (g(r) - c(r))$$

$$c(r) = g(r) \left(1 - \exp\left(+\frac{U(r)}{k_B T}\right)\right)$$

$U(r)$ ist das WWotential. Für ein fluides System monodisperser, harter Kugeln fanden Wertheim [228] und Thiele [212] unabhängig voneinander einen analytischen Ausdruck für die Paarverteilungsfunktion. Es gilt $g(r \rightarrow \infty) = 1$ auf Grund der Normierung und $g(r) = 0$ für $r < 2a$, da sich die Partikel nicht überlappen können. Dazwischen erscheinen einige mehr oder weniger ausgeprägte Maxima, die die Koordinationsschalen von benachbarten Partikeln darstellen. Mit wachsendem Abstand sind diese Schalen

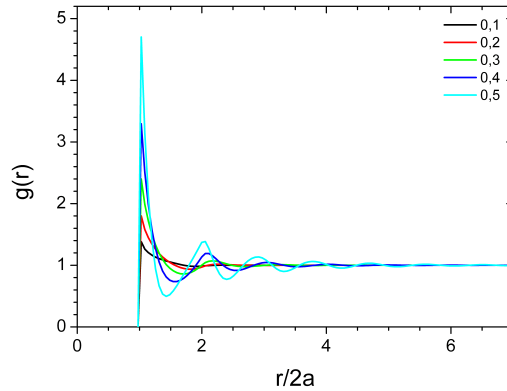


Abbildung 4.3.: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ nach Verlet-Weis-korrigierter PY-Theorie für ein System harter Kugeln mit Radius a bei den in der Legende angegebenen Volumenbrüchen. Zur Verfügung gestellt von A. Lederer.

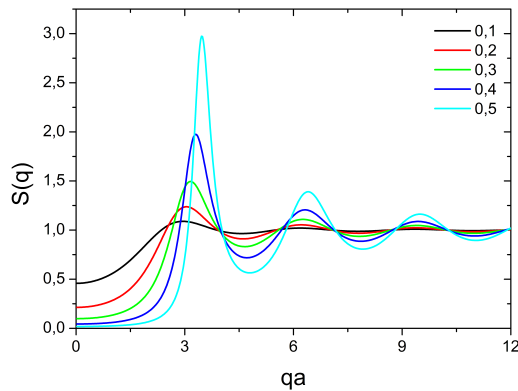


Abbildung 4.4.: VW-korrigierte PY-Strukturfaktoren $S(q)$ für ein System harter Kugeln mit Radius a bei den in der Legende angegebenen Volumenbrüchen.

weniger ausgeprägt, was zu einer Dämpfung der Oszillationen führt. Die Paarkorrelationsfunktion eines HK-Fluids bei verschiedenen Volumenbrüchen ist zeigt Abbildung 4.3.

Die zugehörigen Strukturfaktoren nach der PY-Theorie lieferten erstmals Ashcroft und Lekner [10]. Der analytische Ausdruck zur Berechnung der Strukturfaktoren nach PY findet sich in Anhang A.4. Den Verlauf des Strukturfaktors für verschiedene Volumenbrüche zeigt Abbildung 4.4. Die Ausprägung der Strukturfaktormaxima und -minima nimmt mit steigendem Volumenbruch Φ zu, da die Anordnung der Partikel regelmäßiger wird (Koordinationsschalen werden ausgeprägter). Zudem verschieben sich mit Zunahme des Volumenbruchs die Maxima im Strukturfaktor zu größeren q -Werten. Deutlich zu erkennen ist dies beim ersten Maximum des Strukturfaktors. Dies korrespondiert zu kleineren charakteristischen Abständen Λ im Ortsraum, d.h. die Kugeln rücken mit zunehmendem Φ näher zusammen. Das ist auch anhand von $g(r)$ in Abbildung 4.3 gut zu erkennen. Bei großen q -Werten nimmt die Ausprägung der Schalen immer stärker ab und der Strukturfaktor nähert sich dem Wert 1. Das entspricht dem Verlust der langreichweitigen Ordnung in einem fluiden System.

Verlet-Weis(VW)-Korrektur Ein Vergleich der Paarverteilungsfunktion $g_{PY}(r)$ nach PY mit Ergebnissen aus MC-Simulationen für harte Kugeln zeigt für niedrige Volumenbrüche gute Übereinstimmungen [78]. Bei hohen Volumenbrüchen (in der Umgebung des Gefriervolumenbruchs) treten allerdings deutliche Abweichungen auf.

In der Paarverteilungsfunktion ergeben sich drei wesentliche Unterschiede in $g_{PY}(r)$:

1. der Kontaktwert $g_{PY}(2a)$ ist verglichen mit den Werten der Simulation zu niedrig.
2. die Amplituden der Oszillationen fallen zu langsam ab. Daraus resultiert eine systematische Überschätzung der Höhe des ersten Maximums von $S(q)$: Der Wert des ersten Strukturfaktormaximums beim Gefriervolumenbruch nach PY liegt bei 3,05, wohingegen sich aus Simulationen ein Wert von 2,85 ergibt (Hansen-Verlet-Kriterium).
3. die Oszillation sind leicht außer Phase.

Verlet und Weis konnten zeigen, dass diese Diskrepanzen semiempirisch behebbare sind [221]. Punkt 2 und 3 werden durch eine Reskalierung sowohl des WW-Radius a

$$d_{VW}^3 = d^3 \frac{\Phi}{\Phi_{VW}},$$

$$d = 2a$$

als auch des Volumenbruchs Φ

$$\Phi_{VW} = \Phi - \frac{1}{16}\Phi$$

korrigiert. Ein zusätzlicher, kurzreichweitiger, additiver Term sorgt für die Korrektur des Kontaktwerts (Punkt 1).

$$g_{VW}(r, \Phi) = g_{PY}\left(r \cdot \frac{d}{d_{VW}}, \Phi_{VW}\right) + \delta g_1(r),$$

wobei

$$\delta g_1(r) = \frac{A}{r} \exp(-\mu(r-d)) \cos(\mu(r-d)),$$

$$A = d \frac{3}{4} \frac{\Phi_{VW}^2 (1 - 0,7117\Phi_{VW} - 0,114\Phi_{VW}^2)}{(1 - \Phi_{VW})^4},$$

$$\mu = \frac{24A}{d^2 \Phi_{VW} g_{VW}(d_{VW}, \Phi_{VW})}$$

.Der Kontaktwert $g_{VW}(d_{VW}, \Phi_{VW})$ kann aus der Zustandsgleichung abgeschätzt werden. Details dazu finden sich in [221]. Aus der Paarkorrelationsfunktion $g_{VW}(r, \Phi)$ lässt sich mittels einer Fouriertransformation (Gleichung 4.3) der VW-korrigierte PY-Strukturfaktor berechnen. Dieser stimmt gut mit den Simulationsergebnissen überein und liefert insbesondere den aus den Simulationen erwarteten Wert für die Höhe des ersten Strukturfaktormaximums.

Anzumerken ist noch, dass die PY-Relation nur im Fall eines fluiden Systems im thermodynamischen Gleichgewicht gültig ist. Der Gültigkeitsbereich ist in HK-Systemen daher auf Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs eingeschränkt.

4.3.2. Kristall

Falls die Kolloidpartikel eine kristalline Ordnung einnehmen, geht die räumliche Korrelation der Partikelpositionen von einer fluiden Nahordnung in eine Fernordnung über. Die Anordnung der Partikel wird

periodisch und ihre Positionen im Gitter können mit Hilfe von primitiven Gittervektoren beschrieben werden. Von einem Gitterpunkt kann jeder andere Gitterpunkt im Kristall durch eine Translation um ganzzahlige Vielfache der primitiven Gittervektoren \mathbf{G} erreicht werden.

$$\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{G} = \mathbf{r}_1 + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (4.5)$$

Auf Grund der Isotropie der WW treten in einkomponentigen kolloidalen Suspensionen sphärischer Partikel typischerweise kubische Kristallstrukturen auf. Für kubische Kristallsysteme stehen die Gittervektoren paarweise senkrecht aufeinander und sind betragsmäßig gleich.

Die Beschreibung der Struktur im Impulsraum erfolgt mit den Vektoren des reziproken Gitters. Für diese gilt der bekannte Zusammenhang mit den Vektoren des direkten Gitters:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

Die Laue-Bedingung besagt, dass für konstruktive Interferenz der Streuvektor ein Vektor des reziproken Gitters sein muss. Daher ist der Strukturfaktor nur bei q -Werten

$$\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (4.6)$$

ungleich Null, wobei h , k , und l die Millerschen Indizes sind. Für einen idealen Kristall weist $S(\mathbf{q})$ an diesen Stellen einen Delta-Peak auf.

Die Millerschen Indizes definieren Kristallflächen bzw. Netzebenen im Kristallgitter. Der Abstand dieser Netzebenen lässt sich mit Hilfe der Millerschen Indizes berechnen. Für kubische Strukturen ist der Netzebenenabstand

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{q_{hkl}} = \frac{a_c}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

wobei a_c die Länge der kubischen Einheitszelle und d der Abstand der Streuebenen bzw. Gitterebenen ist¹. Daraus ergibt sich für die Lage eines Reflexes der Ebenenschar h, k, l im Streuexperiment bzw. im Strukturfaktor $S(q)$:

$$q_{hkl} = \frac{4\pi n_s}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta_{hkl}}{2}\right) = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a_c}. \quad (4.7)$$

Häufig ist es zweckmäßig die fcc- und die bcc-Struktur als einfach kubische (simple cubic (sc)) Struktur mit mehrkomponentiger Basis zu beschreiben. Im Fall von fcc wird eine vier- und im Fall von bcc eine zweikomponentige Basis verwendet. Durch Einsetzen von \mathbf{q} aus Gleichung 4.6 und \mathbf{r}_i mit entsprechender Basis aus Gleichung 4.5 in Gleichung 4.2 ergeben sich für den Strukturfaktor je nach Gittertyp verschiedene Auswahlregeln für das Auftreten von konstruktiver Interferenz bzw. Braggreflexen bezüglich der Millerschen Indices.

In Abbildung 4.5 ist die Reflexabfolge in kubischen Kristallsystemen graphisch dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist die Reflexabfolge bei einer hcp-Struktur, auf die noch näher im folgenden Kapitel noch näher eingegangen wird. Für die sc-Struktur können per Definition für alle Indexkombinationen hkl Reflexe beobachtet werden. Bei der fcc-Struktur sind lediglich Reflexe beobachtbar, bei denen ausschließlich gerade oder ausschließlich ungerade Miller-Indices auftreten. In einer bcc-Struktur treten Reflexe einzig für Indexkombinationen auf, deren Summe gerade ist. Anhand der Lage der Reflexe in einem Streuexperiment lässt sich daher auf die zu Grunde liegende Kristallstruktur schließen.

¹ $q_{hkl}d_{hkl} = 2\pi \cdot m$ ist die zur Laue-Bedingung äquivalente Braggbedingung.

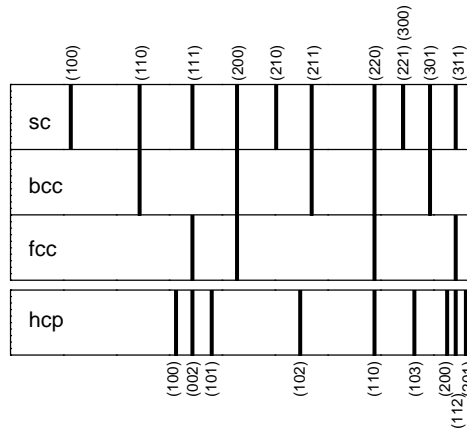


Abbildung 4.5.: Reflexabfolge in kubischen Kristallgittern (sc, bcc, fcc) bei identischer Seitenlänge der kubischen Einheitszelle sowie einer hcp-Struktur bei identischer Packungsdichte wie der fcc-Kristall. Die Reflexe sind mit den zugehörigen Millerindizes in der entsprechenden Notation (oben: sc; unten: sh) versehen.

4.3.2.1. Kristalline Strukturen in HK-Systemen

Auf Grund des kurzreichweitigen isotropen Charakters der WW in einem System harter Kugeln ist die kristalline Gleichgewichtsstruktur eine dichteste Kugelpackung. Eine dichteste Kugelpackung wird durch Stapelung hexagonal dicht gepackter Lagen erreicht. Die einzige Voraussetzung zum Erreichen einer dichtesten Kugelpackung ist, dass zwei aufeinander folgende hexagonale Lagen unterschiedliche Ausrichtungen haben, so dass die Kugeln der einen Ebene jeweils in der Mulde zwischen drei Kugeln der anderen Ebene positioniert sind. Je nach relativer Ausrichtung der Lagen zueinander ergeben sich verschiedene dicht gepackte Strukturen. Eine Stapelung der Art ABCABCAB... führt zu einer fcc-Struktur, Stapelung der Art ABABA... dagegen zu einer hcp-Struktur. In Abbildung 4.6 ist der Unterschied in der Stapelfolge für fcc- und hcp-Struktur illustriert.

Beide haben identische Packungsdichten und der Unterschied in der freien Energie pro Partikel in einer fcc- und einer hcp-Struktur ist gering [133].

Im Unterschied zur fcc-Struktur ist die hcp-Struktur kein Bravaisgitter. Die hcp-Struktur ergibt sich aus einem hexagonal primitiven (simple hexagonal (sh)) Gitter mit zweikomponentiger Basis, wohingegen sich die fcc-Struktur aus einem kubisch primitiven Gitter mit zweikomponentiger Basis ergibt. Da die hcp und die fcc unterschiedliche Strukturen haben, treten trotz gleicher Packungsdichte unterschiedliche Braggreflexe auf. Der Netzebenenabstand in einer hcp-Struktur ist gegeben durch

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \stackrel{c=\sqrt{8/3}a}{=} \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{(\sqrt{\frac{8}{3}}a)^2}}$$

Zum Vergleich mit einer fcc-Struktur ist es sinnvoll auf die Seitenlänge der kubischen Einheitszelle a_c einer fcc-Struktur mit identischer Packungsdichte

$$a = a_c / \sqrt{2}$$

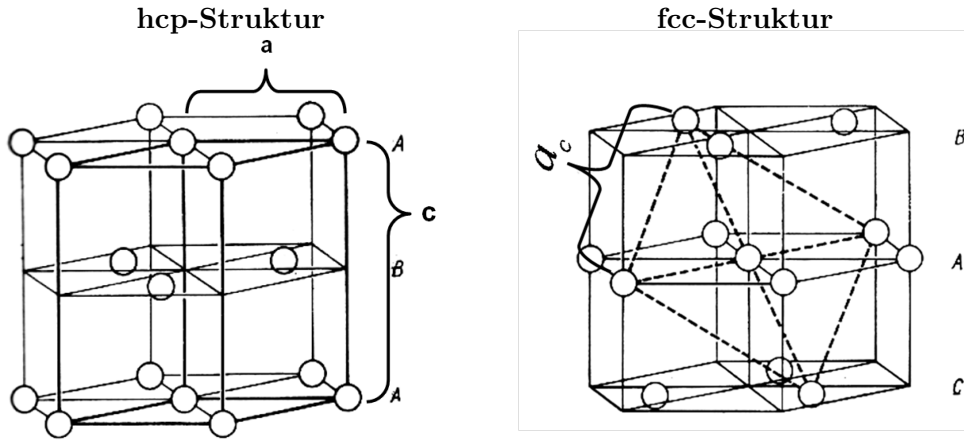


Abbildung 4.6.: Lagerstruktur einer hcp- (ABA) und einer fcc-Struktur (ABC). Im Falle einer dichtesten Kugelpackung ist $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a$. Bei gleicher Packungsdichte gilt $a = \frac{a_c}{\sqrt{2}}$.

umzurechnen.

$$\Rightarrow d_{hkl} = \frac{\frac{a_c}{\sqrt{2}}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{3}{8}l^2}} = \frac{a_c}{\sqrt{\frac{8}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{3}{4}l^2}}$$

Für die Lage der beobachtbaren Reflexe einer hcp-Struktur gilt in sh-Notation:

$$q_{hkl} = \frac{4\pi n_s}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta_{hkl}}{2}\right) = \frac{2\pi \sqrt{\frac{8}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{3}{4}l^2}}{a_c} \tag{4.8}$$

Beim Vergleich der Lage der Reflexe einer fcc- und einer hcp-Struktur identischer Packungsdichte (Abbildung 4.5) fällt auf, dass viele Reflexe, die in der fcc-Struktur auftreten, auch in der hcp-Struktur vorhanden sind (111-fcc \equiv 002-hcp, 220-fcc \equiv 110-hcp, 311-fcc \equiv 112-hcp,...). Beide Strukturen weisen allerdings auch Reflexe auf, die in der jeweils anderen Struktur nicht vorhanden sind (100-hcp, 200-fcc,...).

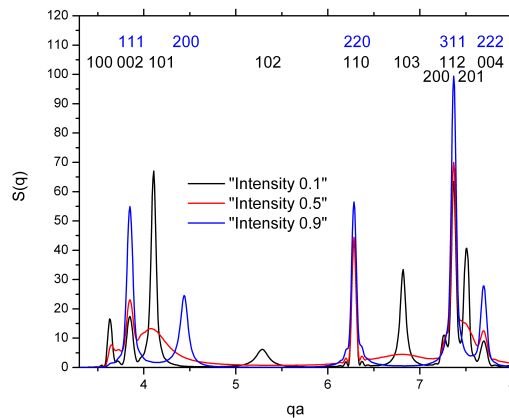


Abbildung 4.7.: Berechnete fcc- und hcp-Reflexe bei gleichem Volumenbruch, gleicher mittlerer Kristallitgröße aber unterschiedlichem rs. Miller-Indices in sc-Notation (blaue Ziffern), Miller-Indices in sh-Notation (schwarze Ziffern)

Random Stacking Die fcc- und die hcp-Struktur zeichnen sich durch eine periodisch Abfolge von hexagonalen Lagen (der 111-Ebene (fcc) bzw. 002-Ebene (hcp)) aus. Ist diese Abfolge in irgendeiner Weise gestört, bilden sich Stapelfehler aus. Daraus resultiert die sogenannte random stacking (rs)-Struktur, z.B. eine Abfolge ABCBCACB... Durch die Stapelfehler wird die volle Symmetrie des Kristalls zerstört. Eine solche Kristallstruktur wird als hexagonal dichteste Kugelpackung mit zufälliger Stapelfolge (random hexagonal close packed (rhcp)) bezeichnet. Die Strukturfaktoren von HK-Systemen zeigen stets eine rhcp-Struktur.

Eine Beschreibung dieser zufälligen Stapelung erfolgt durch den rs-Parameter α , der die Wahrscheinlichkeit angibt, dass auf die Abfolge (AB) C folgt (und zyklische Vertauschung). $\alpha = 1$ ergibt eine reine fcc-Struktur, $\alpha = 0$ eine hcp-Struktur und $\alpha = 0,5$ eine völlig zufällige Stapelung. Im Strukturfaktor einer solchen Probe treten fcc- und hcp-Reflexe auf. Die Intensität der Reflexe ist von der Ausprägung der jeweiligen Struktur und daher vom rs-Parameter α abhängig. Die Strukturfaktoren einer Probe mit unterschiedlichem rs-Parameter zeigt Abbildung 4.7. Weitere Ausführungen zu den Effekten des rs gibt [171].

5. Dynamik in kolloidalen Suspensionen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Partikeldynamik in stabilen und metastabilen Schmelzen bis hin zum Glasübergang untersucht. Die Untersuchungen erfolgten zum einen zur Charakterisierung des verwendeten Modellsystems und zum anderen in Hinblick auf ein dynamisches Gefrierkriterium, den fluid-kristallinen und fluid-glasartigen Phasenübergang. In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung über die Dynamik in kolloidalen Systemen gegeben und im Speziellen auf die Dynamik in kolloidalen HK-Systemen eingegangen werden.

Die Bewegung von kolloidalen Partikeln wird im Wesentlichen durch drei Arten von WW bestimmt. Brownsche Bewegung auf Grund der Stöße mit den Molekülen des Dispersionsmediums, hydrodynamische WW mit anderen Objekten (Wände, Partikel, etc.) und direkte WW mit anderen Partikeln, Wänden oder anliegenden Feldern, vermittelt durch das Dispersionsmedium. Darüber hinaus können WWn mit externen Feldern auftreten. Die Auswirkungen dieser unterschiedlichen WW kommen für die Dynamik der Partikel auf unterschiedlichen Zeitbereichen zum Tragen, was zu einer Fülle von unterschiedlichen Dynamiken in einer kolloidalen Suspension führt.

Im zugänglichen Zeitbereich ist die Dynamik durch Brownsche Bewegung dominiert und daher diffusiv. Dabei müssen zwei Arten von Diffusionsprozessen, die Bewegung eines einzelnen Partikels (Selbstdiffusion) und kollektive Bewegung eines Ensembles von Partikeln (kollektive Diffusion) unterschieden werden. Bei der Selbstdiffusion wird die Dynamik eines einzelnen Partikels unter dem Einfluss der es umgebenden Brownschen Partikel betrachtet. Das einzelne Partikel wird im englischen als *tracer particle* und die umgebenden Partikel als *host particles* bezeichnet. Der Begriff der kollektiven Diffusion hingegen bezieht sich auf die längenskalenabhängige Dynamik von Partikelensembles.

Im Folgenden wird zunächst auf die Einpartikeldynamik in unterschiedlichen Zeitbereichen eingegangen. Dabei wird der Grenzfall hochverdünnter Suspensionen und die Einpartikeldynamik in konzentrierten HK-Suspensionen kurz diskutiert. Daran anschließend wird auf die kollektive Dynamik in HK-Systemen näher eingegangen.

Die folgenden Ausführungen sind angelehnt an [48, 78, 147]. Darin finden sich auch detaillierte Herleitungen der hier verwendeten Formeln. Wie es auch bei der Beschreibung der Struktur der Fall war, wird aus Gründen des Verständnisses die Partikeldynamik zunächst im Realraum beschrieben und erst anschließend auf die Konsequenzen für die Messgrößen im reziproken Raum eingegangen. Die Untersuchung der Dynamik in der vorliegenden Arbeit erfolgt mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und somit im reziproken Raum. Auf diese Messmethode wird in Kapitel 7 näher eingegangen.

5.1. Einpartikeldynamik und Selbstdiffusion

Wesentlich für die vorliegende Arbeit ist der Zeitbereich, in dem die Bewegung der Partikel auf Grund der Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen diffusiv ist. In diesem Regime wird die Bewegung eines kolloidalen Partikels im Realraum mit dem mittleren Verschiebungsquadrat (Mean square displacement

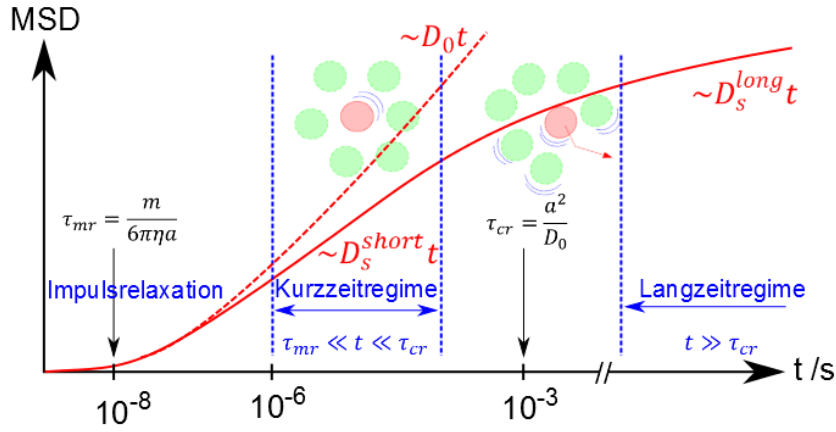


Abbildung 5.1.: MSD $W(t) = \frac{1}{6} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$ eines Kolloidpartikels. Die gestrichelte rote Linie zeigt den Fall einer hochverdünnten Suspension und die durchgezogene rote Linie den Fall einer konzentrierten Suspension, in der WW mit den umgebenden Partikeln auftritt. Die unterschiedlichen Zeitbereiche sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Graphik nach [148].

MSD)

$$W(t) = \frac{1}{6} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (5.1)$$

beschrieben. Dabei ist $\mathbf{r}(t)$ die Position des Partikels zum Zeitpunkt t .

Abbildung 5.1 zeigt schematisch das MSD für ein kolloidales Partikel als Funktion der Zeit. Dabei sind die charakteristischen Zeitbereiche der Einpartikelbewegung durch vertikale Linien gekennzeichnet. Diese ergeben sich auf Grund der WW der Partikel mit den Lösungsmittelmolekülen und den WW der Partikel untereinander. Üblicherweise werden in der Kolloidphysik drei Zeitbereiche unterschieden:

Impulsrelaxation $t \ll \tau_{mr}$: Für sehr kurze Zeiten wird die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle kaum beeinflusst. Daraus ergibt sich, dass die Bewegung der Partikel für kurze Zeiten ballistisch ist und daher das MSD quadratisch zunimmt.

$$W(t) \propto t^2 \quad , \quad t \ll \tau_{mr}$$

Die obere Grenze ist über die sogenannte Impulsrelaxationszeit τ_{mr} definiert. Diese Zeit kann anhand der Langevin-Gleichung, die die Bewegung eines Kolloidpartikels bzw. eines Brownschen Partikels in einem hochverdünnten, WW-freien System beschreibt, bestimmt werden. Bei der Langevin-Gleichung wird die Geschwindigkeit eines Partikels nur durch eine makroskopische Reibungskraft und eine stochastische Kraft, die die Stöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen beschreibt, beeinflusst. Eine Herleitung der Langevin-Gleichung findet sich im Anhang A.10. Für die Impulsrelaxationszeit ergibt sich unter Annahme Stokescher Reibung.

$$\tau_{mr} = \frac{m}{6\pi\eta a} = \frac{2\rho}{9\eta} a^2,$$

wobei m die Masse, a der Radius, und ρ die Massendichte des Partikels sind. η ist die Viskosität des umgebenden Lösungsmittels. Für kolloidale Partikel liegt diese Zeit typischerweise in der Größenordnung von 10^{-8} Sekunden.

Diffusives Regime: Wie man anhand von Abbildung 5.1 erkennen kann, zeigt das MSD im Kurzzeit-

und Langzeitregime einen linearen Anstieg. Der Zeitbereich eines linearen Anstiegs des MSD wird auch als diffusives Regime bezeichnet. Im Kurzzeitbereich führt der Impulsaustausch mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen zu einer sich ständig ändernden und in ihrer Richtung zufälligen Bewegung (random walk) des Kolloidpartikels. Diese statistische Bewegung wird nach ihrem ‘‘Entdecker’’ Robert Brown als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet. Auf Grund der statistischen Natur dieser Bewegung ist die im Mittel zurückgelegte Strecke gleich Null. Das mittlere Verschiebungsquadrat dagegen nimmt im diffusiven bzw. Brownschen Regime linear mit der Zeit zu.

$$W(t) = \frac{1}{6} \left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle = Dt \quad , \quad t \gg \tau_{mr} \quad (5.2)$$

Die Größe D in Gleichung 5.2 ist der Selbstdiffusionskoeffizient und beschreibt die Einpartikel-diffusion.

5.1.1. hochverdünnte Suspensionen

Ein wichtiger Grenzfall ist die Partikelbewegung bei unendlich hoher Verdünnung. Diesen Grenzfall bezeichnet man auch als freie Selbstdiffusion und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten als freien Selbstdiffusionskoeffizient D_0 .

Für ein sphärisches Partikel mit Radius a , dispergiert in einem Medium mit Viskosität η , ergibt sich aus der Langevin-Gleichung (siehe Anhang A.10)

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (5.3)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur sind.

Durch die Messung von D_0 kann bei bekannter Temperatur und Viskosität mit Gleichung 5.3 der Radius des Partikels bestimmt werden. Darauf wird in Kapitel 7 noch näher eingegangen.

Im Fall hochverdünnter Suspension ist die Bewegung für alle Zeiten $t \gg \tau_{mr}$ durch den freien Selbstdiffusionskoeffizienten definiert und es wird kein Übergang zu einem dritten Zeitregime beobachtet.

$$W(t) = \frac{1}{6} \left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle = D_0 t \quad , \quad t \gg \tau_{mr}$$

5.1.2. konzentrierte Suspensionen

In konzentrierten Suspensionen kommt es zu direkten und hydrodynamischen WW der Partikel untereinander. Auf Grund der unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen diese WW zum tragen kommen, können in konzentrierten Suspensionen ein Kurz- und ein Langzeitregime unterschieden werden, wobei der Übergangsbereich durch die strukturelle Relaxationszeit τ_{cr} oder auch Brownsche Zeit τ_B definiert ist. Sie ist ein Maß für die Zeit, die benötigt wird, um durch Diffusion signifikante Änderungen der Partikelkonfiguration zu erreichen. Diese Zeit kann mit Hilfe des freien Selbstdiffusionskoeffizienten abgeschätzt werden

$$\tau_B \equiv \tau_{cr} = \frac{a^2}{D_0} = a^2 \frac{6\pi\eta a}{k_B T}$$

Typische Werte liegen zwischen 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden.

Kurzzeitregime $\tau_{mr} \ll t \ll \tau_B$: Im Kurzzeitregime bewegt sich das Partikel diffusiv und überschreitet nur solche Distanzen, die klein im Vergleich zu seinem Radius sind. Anders ausgedrückt bewegt es sich im Käfig seiner nächsten Nachbarn und die Konfiguration dieses Käfigs ist annähernd identisch über

diesen Zeitbereich. Daher bewegt es sich quasi in einem stationären Minimum der potentiellen Energie, das von den umgebenden Partikeln erzeugt wird. Die Kurzzeitselbstdiffusion wird im Wesentlichen durch die in diesem Zeitbereich instantan wirkende Hydrodynamik zwischen den Partikeln gegenüber der freien Selbstdiffusion modifiziert [48, 147].

In diesem Zeitbereich kann das MSD durch den sogenannten Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_s^{short} charakterisiert werden.

$$W(t) = D_s^{short} t \quad , \quad \tau_{mr} \ll t \ll \tau_B \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.1 ist bereits angedeutet, dass der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient auf Grund der hydrodynamischen WW zwischen den Partikeln stets kleiner als der freie Diffusionskoeffizient ist.

Für HK-Systeme, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, existieren unterschiedliche Konzepte, um die Korrekturen durch die Hydrodynamik theoretisch zu berechnen und zu simulieren. Eine gute Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in [18]. Explizit sollen hier nur zwei semiempirische, analytische Ausdrücke für den Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten eines HK-Systems angegeben werden.

Lionberger und Russel [121] liefern einen kompakten Ausdruck für die Volumenbruchabhängigkeit des Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten im Bereich von $0 < \Phi < 0,4$. Dieser zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten von Segrè et al. [196].

$$\frac{D_s^{short}}{D_0} = (1 - 1,56\Phi)(1 - 0,27\Phi)$$

Eine gute Beschreibung der experimentellen Daten insbesondere bei höheren Dichten bzw. Volumenbrüche $\Phi > 0,4$ liefert der Ausdruck von van Duijneveldt [51, 50].

$$\frac{D_s^{short}}{D_0} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{rcp}}\right)^{1,17}$$

Bei Erreichen des rcp-Volumenbruchs ($\Phi_{rcp} = 0,64$) liefert dieser Ausdruck ein Verschwinden der Kurzzeitdiffusion. Dieser Ausdruck wird auch in der vorliegenden Arbeit für die Berechnung von Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten verwendet.

2. Langzeitregime $\tau_B \ll t$: Durch die Selbstdiffusion aller Partikel ändert sich die Käfigkonfiguration und die Lage des Potentialminimums, in dem ein einzelnes Partikel diffundiert. Für lange Zeitskalen $t \gg \tau_B$ kann die Bewegung des Potentialminimums an sich wieder als diffusiv angenommen werden.

Bei der Messung der Diffusion eines einzelnen Partikels in diesem Zeitbereich ergibt sich analog zum Kurzzeitregime ein Langzeitselbstdiffusionskoeffizient D_s^{long} mit dem die Einzelpartikeldynamik charakterisiert werden kann.

$$W(t) = D_s^{long} t \quad , \quad t \gg \tau_{cr} \quad (5.5)$$

Der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient ist wiederum kleiner als der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient. Auf Grund der bisweilen komplizierten Abhängigkeiten der Langzeitselbstdiffusion von direkten und hydrodynamischer WW, sowie der Packungsdichte, existiert eine größere Anzahl von spezifischen, theoretischen Beschreibungen [146, 48, 33, 18]. Von den diversen analytischen Ausdrücken für den Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten in kolloidalen HK-Systemen wird in der vorliegenden Arbeit der

Ausdruck von Harland und van Megen verwendet, der eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Daten zeigt [82].

$$D_s^{long} = D_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_g}\right)^{2,58}, \quad (5.6)$$

Dabei ist Φ_g der Glasübergangspunkt und D_0 der freie Selbstdiffusionskoeffizient.

5.1.3. Zusammenfassung

Ganz allgemein gilt

$$D_0 \geq D_s^{short} \geq D_s^{long}$$

Im Grenzfall unendlich hoher Verdünnung und verschwindender WW sind alle Diffusionskoeffizienten identisch mit dem freien Selbstdiffusionskoeffizienten $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$.

Im Grenzfall von stark wechselwirkenden Proben und/oder sehr hoher Anzahldichte wird der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient deutlich kleiner als der Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient. Mit zunehmender Anzahldichte werden die Korrekturen durch die WW der Partikel untereinander stärker. Der von den nächsten Nachbarn gebildete Käfig wird immer stabiler, da mit Erhöhung der Anzahldichte die Änderung der Käfigkonfiguration die kollektive Umordnung einer steigenden Anzahl von Partikeln voraussetzt. Die Wahrscheinlichkeit für solche Prozesse wird geringer und daher der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient mit zunehmender Anzahldichte kleiner. Beim Erreichen des Glasübergangs geht diese Wahrscheinlichkeit gegen Null und es kommt zu dem Szenario, dass sich annähernd alle Partikel nur noch im stationären Minimum ihrer nächsten Nachbarn bewegen können und dieses Minimum an sich ortsfest bleibt. Daher kommt es beim Glasübergang zum Einfrieren der Langzeitdynamik ($D_s^{long} = 0$), was auch in Gleichung 5.6 zum Ausdruck kommt.

5.2. Dynamik eines Ensembles von Partikeln und kollektive Diffusion

Bisher wurde die Bewegung eines einzelnen Brownschen Partikels unter dem Einfluss von umgebenden Brownschen Partikeln behandelt. Der Einfluss der Bewegung des Einzelpartikels auf die Bewegung der übrigen Partikel wird bei der Betrachtung von Selbstdiffusion nicht beachtet. Kollektive Diffusion hingegen bezieht sich auf die simultane Bewegung eines Ensembles von Brownschen Partikeln. Ursache für kollektive Partikelbewegungen sind Fluktuationen in der Partikelanzahldichte, die beispielsweise durch äußere Felder (Gravitation, elektrische Felder, etc), Gradienten sowie die direkte Paar-WW entstehen können.

In einem thermodynamisch stabilen System werden diese Schwankungen durch kollektive Bewegung von Partikeln ausgeglichen. Ein solcher Vorgang wird durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$$

Für kleine Gradienten kann das erste Ficksche Gesetz angewendet werden.

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= -D(\mathbf{r}, t) \nabla \rho(\mathbf{r}, t) \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) &= \nabla D(\mathbf{r}, t) \nabla \rho(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Die Untersuchung der kollektiven Dynamik in der vorliegenden Arbeit erfolgt mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung. Daher ist es zweckmäßig in Analogie zur Strukturbeschreibung die fouriertransformier-

ten Größen zu betrachten. Beide Beschreibungsweisen sind äquivalent, da eine Fouriertransformation nur eine Zerlegung in Wellenfunktionen ist. Die räumliche Fouriertransformation $\rho(\mathbf{q}, t)$ ist der Beitrag bzw. die Amplitude der Wellenfunktion mit Wellenvektor \mathbf{q} zur Größe $\rho(\mathbf{r}, t)$. Man kann zeigen, dass Gleichung 5.7 übergeht in:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{q}, t) = -q^2 D_c(\mathbf{q}, t)\rho(\mathbf{q}, t) \quad (5.8)$$

Eine ausführliche Herleitung findet sich beispielsweise in [48]. Wie man anhand von Gleichung 5.8 erkennt, muss die Beschreibung der kollektiven Diffusion längenskalen(\mathbf{q} -Vektor)-abhängig erfolgen. Die Größe $D_c(\mathbf{q}, t)$ wird auch als (scheinbarer) kollektiver Diffusionskoeffizient bezeichnet [165].

Die theoretische Beschreibung der Partikeldynamik in einer konzentrierten kolloidalen Suspension mit Paar-WW für Zeiten $t \gg \tau_{mr}$ kann äquivalent über die Viel-Teilchen-Smoluchowski-Gleichung [20] oder über eine generalisierte Langevin-Gleichung erfolgen [165]. Darin werden sowohl die hydrodynamische WW als auch die direkte WW der Partikel untereinander berücksichtigt. Für Zeitskalen auf der die Gleichungen gültig sind, ist der Einfluss der hydrodynamischen WW als instantan anzunehmen. Eine genaue Kenntnis der Herleitung und der Näherungen, die für die Lösung dieser Gleichung benötigt werden, ist für das Verständnis der vorliegenden Arbeit nicht notwendig und findet sich beispielsweise in [48, 77, 165, 147].

Beschreibung im Ortsraum: van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion

Analog zur Beschreibung der strukturellen Eigenschaften mit der in Kapitel 4 eingeführte Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ oder Partikelanzahldichtekorrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ erfolgt die Beschreibung der Dynamik im Realraum mit der entsprechend zeitabhängigen Partikelanzahldichtekorrelations bzw. van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$. Da in der vorliegenden Arbeit nur sphärische Partikel verwendet werden, ist der Betrag des Abstandsvektors $r = |\mathbf{r}|$ die einzig relevante Variable.

$$\begin{aligned} G(r, t) &= \frac{1}{\rho} \langle \rho(r, t)\rho(0, 0) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r + r_j(t) - r_i(0)) \right\rangle \end{aligned}$$

Die physikalische Interpretation ergibt sich über die Bedeutung von $4\pi r^2 G(r, t) dr$: Diese Größe beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t in einer Kugelschale mit Dicke dr im Abstand r ein Partikel j vorzufinden, wenn sich zur Zeit $t = 0$ ein Partikel i im Ursprung ($\mathbf{r} = 0$) befunden hat. Die Eigenschaften dieser Funktion sind für die vorliegende Arbeit nicht relevant und finden sich in diversen Lehrbüchern [48, 78, 29]. Wichtig für die vorliegende Arbeit ist, wie es schon bei der Strukturbeschreibung der Fall war, die fouriertransformierte Größe.

Beschreibung im Impulsraum: Dynamischer Strukturfaktor

Analog zur Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, die über eine Fouriertransformation mit dem statischen Strukturfaktor $S(q)$ verknüpft ist, ergibt sich aus der Fouriertransformation der van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion $G(r, t)$ der unnormierte dynamische Strukturfaktor $S(q, t)$ bzw. die unnormierte Intermediäre Streufunktion (ISF):

$$\begin{aligned} F(q, t) \equiv S(q, t) &= \langle \rho(q, 0)\rho^*(q, t) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t))) \right\rangle \\ &\quad \int G(r, t)\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Die für die weitere Diskussion entscheidende Größe ist der normierte dynamische Strukturfaktor bzw. die normierte ISF, die im Folgenden mit $f(q, t)$ bezeichnet wird.

$$f(q, t) = \frac{S(q, t)}{S(q)} \quad (5.9)$$

$S(q)$ ist dabei der in Kapitel 4 bereits eingeführte statische Strukturfaktor. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Bezeichnungen dynamischer Strukturfaktor und Intermediäre Streufunktion (ISF) in der Literatur nicht konsistent verwendet werden. Im Folgenden ist mit dem Begriffen dynamischer Strukturfaktor und Intermediäre Streufunktion (ISF) stets die normierte Größe $f(q, t)$ (Gleichung 5.9) gemeint.

$f(q, t)$ ist ein Maß dafür, wie stark sich die strukturelle Anordnung der Partikel zum Zeitpunkt t von der Anordnung zum Zeitpunkt $t = 0$ unterscheidet. Sie stellt somit ein Maß für die Strukturrelaxation im System dar. Der dynamische Strukturfaktor ist die zentrale Größe bei der Untersuchung kolloidaler Suspensionen mittels dynamischer Lichtstreuung. Im Kapitel 7 wird auf die experimentelle Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors mittels dynamischer Lichtstreuung näher eingegangen.

Im Fall eines ergodischen Systems (z.B. Fluid) nehmen die Partikel im Laufe der Zeit alle möglichen Zustände im Phasenraum ein. Daher ist der Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty} f(q, t) = 0$. Für ein nichtergodisches System (z.B. Kristall oder Glas) fällt die ISF dagegen auf einen von Null verschiedenen Grenzwert ab $\lim_{t \rightarrow \infty} f(q, t) > 0$. In einem System, in dem keinerlei strukturelle Umordnung der Partikel stattfindet (idealer Kristall oder ideales Glas) und die Partikel darüber hinaus keinerlei Bewegung um ihre jeweilige Gleichgewichtsposition ausführen ($T = 0 \text{ K}$), wäre $f(q, t)$ konstant gleich eins.

Zwischen dem dynamischen Strukturfaktor und dem kollektiven Diffusionskoeffizienten aus Gleichung 5.8 besteht folgender Zusammenhang [48, (6.19)].

$$f(q, t) = \exp(-q^2 D_c(q, t) \cdot t) \quad (5.10)$$

Aus der Messung von $f(q, \tau)$ kann daher der kollektive Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

5.2.1. Längenskalenabhängigkeit

Die kollektive Diffusion beschreibt auf Paarebene die diffusive Relaxation von Dichteschwankungen im System. Daher kommt es, wie bereits angesprochen, im Gegensatz zur Selbstdiffusion zu einer expliziten Längenskalenabhängigkeit bzw. q -Abhängigkeit des kollektiven Diffusionskoeffizienten $D_c(q, t)$.

Für ein DLS-Experiment bedeutet das umgekehrt, dass je nach Streuvektor q unterschiedlich schnelle Abfälle der ISF und somit unterschiedliche Diffusionskoeffizienten gemessen werden (Gleichung 5.10). Zunächst wird auf den Kurzzeitbereich $t \ll \tau_B$ und somit auf den kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten D_c^{short} näher eingegangen. Eine Diskussion des Langzeitregime erfolgt im Zusammenhang mit dem Glasübergang am Ende des Kapitels.

Kurzzeitregime $\tau_{mr} \ll t \ll \tau_B$: Ganz allgemein kann der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient durch folgende Formel beschrieben werden [48].

$$D_c^{short}(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)} \quad (5.11)$$

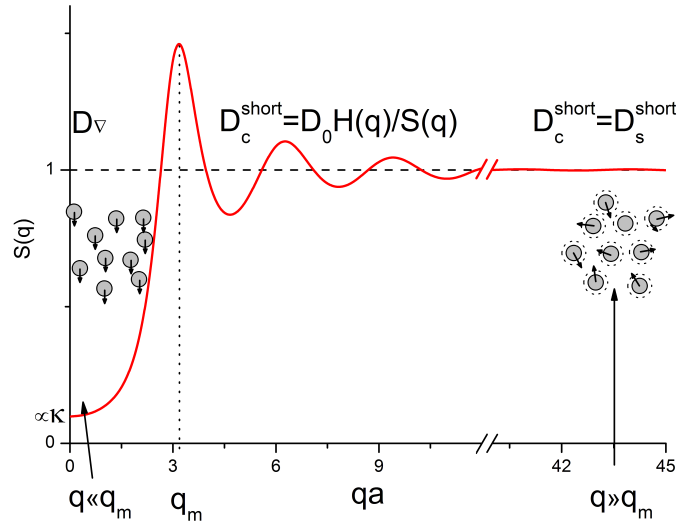


Abbildung 5.2.: Statischer Strukturfaktor eines HK-Systems ($\Phi = 0,3$) und schematische Darstellung der gemessenen Kollektivdiffusion im Grenzfall großer und kleiner Wellenvektoren. Graphik nach [154].

Die hydrodynamische Funktion (engl. hydrodynamic mobility function) $H(q)$ beinhaltet dabei alle Korrekturen, die durch die hydrodynamischen WW entstehen. $S(q)$ ist der bereits bekannte statische Strukturfaktor und beinhaltet die Korrekturen durch die direkte WW. Beide Funktionen hängen sowohl von der Anzahldichte bzw. dem Volumenbruch als auch von der spezifischen WW im System ab.

Abbildung 5.2 zeigt den statische Strukturfaktor eines HK-Systems und die zugehörigen kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten für drei unterschiedliche q -Werte bzw. Längenskalen. q_m bezeichnet dabei die Position des ersten Strukturfaktormaximums. Im Folgenden werden drei unterschiedliche Längenskalen bzw. Grenzwerte für q diskutiert.

$q \rightarrow 0$ **Gradientendiffusion:** Im Grenzfall $q \rightarrow 0$ beschreibt der kollektive Diffusionskoeffizient Relaxation von Dichteschwankungen auf Längenskalen, die sehr viel größer sind als die strukturellen Längenskalen im System. $D_c(0)$ beschreibt demnach die kollektive Diffusion von Partikeln auf Grund von makroskopischen Gradienten in der Partikelanzahldichte. Daher wird in diesem Grenzfall auch vom Gradienten-Diffusionskoeffizient D_{∇} gesprochen.

$$D_{\nabla} = \lim_{q \rightarrow 0} D_c^{short}(q)$$

Für eine Gradientendiffusion ist die Diffusion der Partikel über große Längenskalen miteinander korreliert. Großräumige Dichtefluktuationen können beispielsweise durch externe Felder hervorgerufen werden. Die kollektive Diffusion für $q \rightarrow 0$ wirkt diesen Fluktuationen entgegen. Beispielsweise führt die Gravitation zu einem solchen Dichtegradienten. Daher liegt es nahe, dass diese Größe D_{∇} direkt mit der Sedimentationsgeschwindigkeit U von Partikeln in einer kolloidalen Suspension verknüpft ist [147, 18].

$$D_{\nabla} = \frac{U}{U_0} \frac{D_0}{S(0)}$$

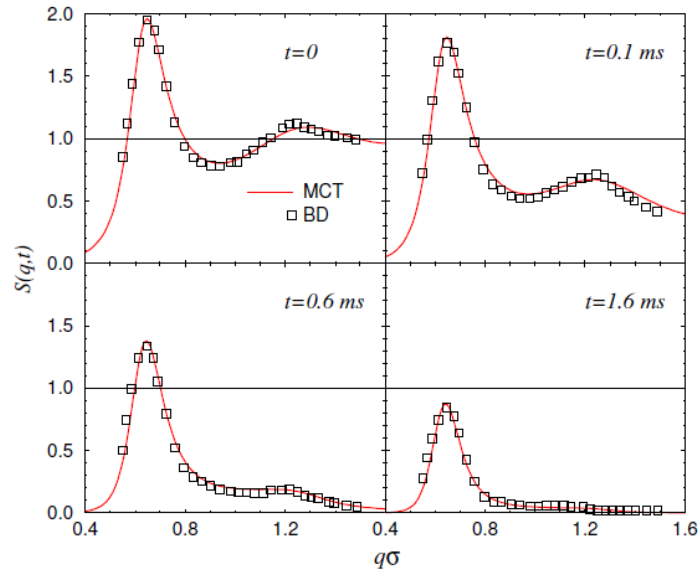


Abbildung 5.3.: Zeitentwicklung des dynamischen Strukturfaktors $S(q, t)$ eines ladungsstabilisierten Systems [147]. Rote Linie: MCT-Berechnungen [20]; offene Quadrate: Brownian Dynamics Simulationen [67].

U_0 entspricht dabei der Sedimentationsgeschwindigkeit bei unendlich hoher Verdünnung. Dabei sind die Sedimentationsgeschwindigkeit U und der Strukturfaktor $S(0) \equiv \lim_{q \rightarrow 0} S(q)$ implizit vom Volumenbruch abhängig.

Die Gradientendiffusion ist mittels eines DLS-Experiments nicht ohne weiteres zugänglich. Allerdings kann die Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln in konzentrierten Suspensionen gemessen und mit Vorhersagen aus Theorie und Simulation verglichen werden. Darauf wird in Kapitel 8.5.4 bei der Charakterisierung des Probensystems noch näher eingegangen.

$0 \ll q \ll \infty$ **Strukturbehafteter Bereich:** Für den q -Bereich, in dem strukturelle Ordnungen des Systems aufgelöst werden, treten sehr starke Variationen des kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten auf Grund der WW der Partikel untereinander auf.

Die Stabilität von Dichtefluktuation auf solchen Längenskalen, die dem Strukturformmaximum entsprechen, ist größer als auf allen anderen Längenskalen. Der dynamische Strukturfaktor $f(q, t)$ als Funktion der Zeit zerfällt für q -Werte, bei denen ein Maximum im Strukturfaktor vorliegt, langsamer. Exemplarisch ist der unnormierte dynamische Strukturfaktor $S(q, t)$ eines ladungsstabilisierten Systems für vier unterschiedliche Zeitpunkte in Abbildung 5.3 dargestellt.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ liegt der statische Strukturfaktor $S(q, 0)$ vor. Mit zunehmender Zeit nimmt $S(q, t)$ für alle q -Werte monoton ab. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Abnahme für Werte in der Umgebung des ersten Strukturformmaximums q_m weniger stark ist als dies für die übrigen q -Werte bzw. Längenskalen der Fall ist. Zum Zeitpunkt $t = 1,6 \text{ ms}$ sind alle Werte außer in der Umgebung von q_m annähernd null.

In der vorliegenden Arbeit wurden im strukturbehafteten q -Bereich systematische Messung mittels dynamischer Lichtstreuung und Analysen der kollektiven Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Streuvektor und Volumenbruch durchgeführt. In diesem Zusammenhang werden die Messdaten auch mit Daten aus Simulation und analytischer Theorie verglichen. Näheres dazu findet sich in Kapitel 8.5.5.

$q \rightarrow \infty$ **Selbstdiffusion:** Für den Grenzfall sehr großer q -Werte und somit Abständen, die sehr viel kleiner sind als die Nächsten-Nachbar-Abstände, wird für kurze Zeiten nur die Korrelation der einzelnen Partikel mit sich selbst gemessen. Schematisch ist dies in Abbildung 5.2 dargestellt. Der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient geht daher im Grenzfall $q \rightarrow \infty$ in den Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient über [165].

$$\lim_{q \rightarrow \infty} D_c^{short}(q) = D_s^{short}$$

Im Grenzfall unendlich hoher Verdünnung treten keinerlei WW mit anderen Partikeln auf ($S(q) = 1$ und $H(q) = 1$) und der kollektive Diffusionskoeffizient geht in den freien Selbstdiffusionskoeffizienten

$$\lim_{\Phi \rightarrow 0} D_c^{short}(q) = D_0$$

über.

5.2.2. Zusammenfassung

Im Gegensatz zur Selbstdiffusion, bei der die Bewegung eines einzelnen Partikels verfolgt wird, beschreibt die kollektive Diffusion die Relaxation von Dichteschwankungen. Die entscheidende Größe für die kollektive Diffusion ist die ISF $f(q, t)$ (Gleichung 5.9), die die Strukturrelaxation im System beschreibt. Es kommt zu einer expliziten Kopplung von kollektiver Diffusion und Gleichgewichtsstruktur (siehe Gleichung 5.11 und Abbildung 5.3). In Zeitbereichen, in denen der dynamische Strukturfaktor exponentiell mit der Zeit abnimmt, spricht man auch von einer diffusiven Relaxation oder einem diffusiven Regime und es kann in Analogie zum Selbstdiffusionskoeffizient D_s ein längenskalenabhängiger kollektiver Diffusionskoeffizient $D_c(q)$ angegeben werden.

5.2.3. Glasübergang und Modenkopplungstheorie (MCT)

Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik in metastabilen Schmelzen und im Speziellen mit dem Vorgang der Verglasung in einem kolloidalen Modellsystem harter Kugeln. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen der kollektiven Dynamik in Form der ISF mittels dynamischer Lichtstreuung durchgeführt.

Eine theoretische Beschreibung der Dynamik in dichten Flüssigkeiten liefert die von Götze et al. entwickelte MCT [75]. Ursprünglich wurde diese Theorie zur Beschreibung von atomaren Flüssigkeiten entwickelt und konnte auf die überdämpfte Dynamik in Brownschen Systemen erweitert werden [64]. Die Anwendung der MCT ist auf dynamisch homogene Systeme beschränkt und schließt somit die Kristallisation nicht mit ein. Die MCT hat sich als sehr erfolgreich in der theoretischen Beschreibung von Diffusionskoeffizienten und Dichtekorrelationsfunktionen konzentrierter kolloidaler Suspensionen erwiesen [143, 201, 17, 19, 20, 64, 147]. Daher sollen in diesem Kapitel kurz die wichtigsten Vorhersagen der idealisierten MCT vorgestellt werden, soweit sie für die Analyse der in dieser Arbeit durchgeführten Streuexperimente relevant sind. Für eine detaillierte Darstellung und mathematischen Details der MCT wird wegen der Komplexität dieser Theorie auf die Literatur verwiesen [74, 201, 63].

Selbstdiffusion beim Glasübergang Wie bereits bei der Diskussion des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten angemerkt, kommt es mit zunehmendem Volumenbruch zu einer Abnahme des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten, da sich die Partikel gegenseitig in ihrer Bewegungsfreiheit einschränken. Die

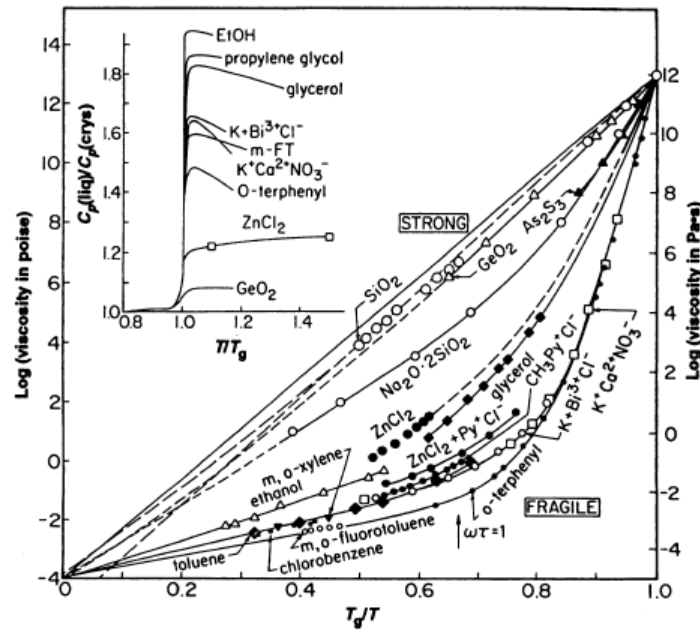


Abbildung 5.4.: Angell-Plot: Auftragung der logarithmierten Viskosität als Funktion der reduzierten Temperatur T_g/T [8].

Stabilität des Käfigs, der von den nächsten Nachbarn gebildet wird, nimmt mit steigender Partikelanzahldichte zu. Eine Veranschaulichung des Käfigeffekts zeigt Abbildung 5.5.

In einem verdünnten Fluid $\Phi \ll \Phi_g$ kann das Partikel annähernd ungehindert aus dem Käfig hinaus diffundieren, da dieser nicht stabil ist. Bei Annäherung an die Glasübergangspunkt werden die Käfige immer stabiler und das Verlassen des Käfigs wird zu einem kollektiven Prozess, da sich auch die umgebenden Partikel im Käfig der Nächsten-Nachbarn befinden. Der Käfigeffekt führt zu einer dramatischen Abnahme des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten bei Annäherung an den Glasübergangspunkt. Beim Erreichen bzw. Überschreiten des Glasübergangs sind schließlich alle Partikel im Käfig der Nächsten-Nachbarn gefangen und der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient D_s^{long} ist gleich null [141]. Damit einher geht auch die starke Zunahme der Viskosität η , die als makroskopische Größe den Glasübergang charakterisiert. Mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung der Viskosität gegenüber der Temperatur ($\log(\eta)$ vs $\log(\frac{T_g}{T})$), auch als Angell-Plot bekannt [8], können Glasbildner in zwei Kategorien, starke und fragile Glasbildnern, eingeteilt werden. Eine solchen Plot zeigt Abbildung 5.4. In einem fragilen Glas findet der Übergang von flüssig zu fest in einem kleineren Temperaturfenster statt. Der Verlauf kann durch ein Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{D \cdot T_{VFT}}{T - T_{VFT}}\right)$$

beschrieben werden. D wird als Stärkeparameter des Glasbildners bezeichnet.

Bei starken Glasbildnern kann der Verlauf der Viskosität in Arrhenius-Auftragung durch eine Gerade beschrieben werden. Im Angell-Plot weisen kolloidale HK-Gläser ein Super-Arrhenius-Verhalten auf und gehören daher der Kategorie der fragilen Gläser an [93].

Strukturelaxation bzw. kollektive Diffusion beim Glasübergang Die strukturellen Relaxationsprozesse in einem solchen System beschreiben, auf welchen Längen und Zeitskalen sich die Anordnung der Partikel verändert. Die korrespondierende Größe im Fourierraum ist der dynamische Strukturfaktor

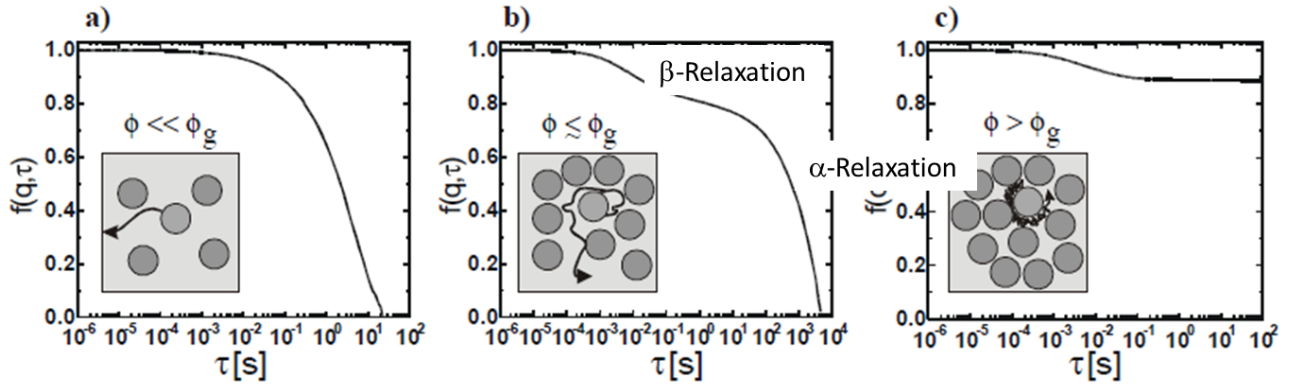


Abbildung 5.5.: Skizzierung der drei typischen Linienformen des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau)$ eines HK-Systems in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte bzw. vom Volumenbruch Φ [52].

- a) geringe Dichte ($\Phi \ll \Phi_{glas}$): ungehinderte Diffusion \rightarrow monoexponentieller Zerfall.
- b) mittlere Dichte ($\Phi < \Phi_{glas}$): gehinderte Diffusion (Käfigeffekt) \rightarrow Zweistufenzerfall.
- c) hohe Dichte ($\Phi > \Phi_{glas}$): eingefrorene Diffusion \rightarrow Zerfall nur auf einen endlichen Plateauwert.

$f(q, t)$ und dessen zeitlicher Abfall ist ein Maß für die Strukturrelaxation im System. Je stärker sich die Anordnung der Partikel in der (Korrelations-)Zeit τ verändert, desto schneller zerfällt $f(q, \tau)$. Abbildung 5.5 zeigt für drei exemplarische Anzahldichten die typischen Linienformen des dynamischen Strukturfaktors wie sie von der idealisierten MCT vorhergesagt werden.

Für hochverdünnte Systeme ($\Phi \ll \Phi_g$), dargestellt in Abbildung 5.5a), fällt die Korrelationsfunktion rein monoexponentiell ab.

Für Volumenbrüche unterhalb des Glasübergangs ($0 \ll \Phi < \Phi_g$) (Abbildung 5.5b)) ist ein zweistufiger Zerfall zu beobachten. Der erste Abfall wird als β -Relaxation oder β -Prozess und der zweite Abfall als α -Relaxation oder α -Prozess bezeichnet. Die β -Relaxation beschreibt anschaulich die Bewegung der Partikel innerhalb des Käfigs ihrer nächsten Nachbarn und den damit verbundenen Abfall des normierten dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau)$ auf einen Plateauwert $f_p(q)$. Der langsamere α -Prozess (\equiv Strukturrelaxation) beschreibt das Ausbrechen eines Partikels aus dem Käfig seiner nächsten Nachbarn und die Veränderung des Käfigs, die mit einer Änderung der Struktur einhergeht. Das Ausbrechen aus dem Käfig setzt eine strukturelle Umordnung von Nächsten-Nachbar-Partikeln voraus.

Bei Überschreitung des Glasübergangs ($\Phi > \Phi_g$) (Abbildung 5.5c)) tritt kein zweiter Abfall auf und die α -Relaxation kommt zum Erliegen. Die Partikel bleiben im Käfig ihrer nächsten Nachbarn gefangen und es tritt keine Strukturrelaxation mehr im System auf. Der Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty} f(q, \tau)$ ist für $\Phi \geq \Phi_f$ ungleich null. Das System ist demnach nichtergodisch.

Zur Analyse der Dynamik werden in der vorliegenden Arbeit einige charakteristische Größen benötigt. Um diese näher zu erläutern, sind in Abbildung 5.6 der β - und α -Prozess sowie die benötigten, charakteristischen Größen dargestellt. Diese sind die Wendepunktszeit τ_{ms} und der zugehörige Wert des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau_{ms}) = f_p(q)$, der auch als Plateauwert bezeichnet wird, sowie die charakteristische Zeit der α -Relaxation τ_α . Der Zeitpunkt τ_{ms} beschreibt dabei den Übergang von der β - zur α -Relaxation und wird auch als “point of maximum stretching” bezeichnet. Mit zunehmendem Volumenbruch nehmen der Plateauwert $f_p(q)$ sowie die charakteristischen Zeiten τ_{ms} und τ_α zu [143].

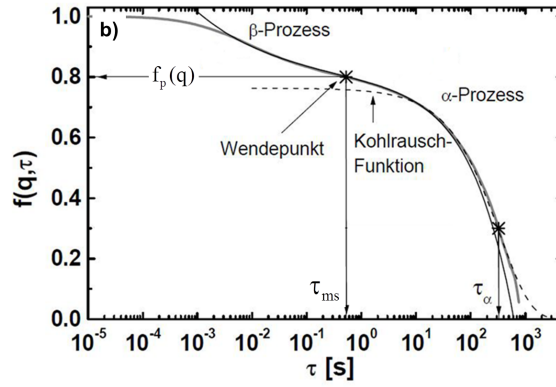


Abbildung 5.6.: Schematische Zusammenfassung der für die Beschreibung der Dynamik notwendigen Prozesse und charakteristischen Größen [52].

Die Zeit τ_{ms} ist dabei über die Position des Minimums der folgende Funktion definiert [130].

$$n(q, \tau) = \frac{d}{d \log(\tau)} \log(w(q, \tau)),$$

wobei

$$w(q, \tau) = -\frac{1}{q^2} \ln(f(q, \tau))$$

ist. Eine quantitative Analyse der Werte $f_p(q) = f(q, \tau_{ms})$ sowie $f_{LT}(q) = f(q, 25 \cdot \tau_{ms})$ als Funktion des Volumenbruchs erfolgt bei der Analyse der Erstarrungskinetik in Kapitel 10.

Die quantitative Analyse der charakteristischen Zeit τ_α als Funktion des Volumenbruchs Φ wird bei der Probencharakterisierung zur Bestimmung des Glasübergangspunkts in Kapitel 8.5.2 benötigt.

In kolloidalen HK-Gläsern kann eine zeitliche Entwicklung des dynamischen Struktur factors, das sogenannte Ageing, beobachtet werden. Das Ageing-Verhalten, auf das in Kapitel 10 noch näher eingegangen wird, kann nicht mit der MCT beschrieben werden und ist ein noch bis heute ungeklärtes Phänomen.

Teil II.

Experimentelle Methoden

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

Da kolloidale Systeme Strukturen im Größenbereich von einigen nm bis hin zu einigen μm oder gar mm aufweisen, können die strukturelle Eigenschaften zum Teil im Realraum untersucht werden. Dabei kommen unterschiedliche Mikroskopiemethoden zum Einsatz: Hellfeld-, Dunkelfeld-[98], Phasenkontrast-[247, 248], Differential Interference Contrast (DIC)-Mikroskopie [97, 149] sowie konfokale Mikroskopie [161] stellen dabei nur eine Auswahl der am häufigsten verwendeten Methoden dar. Da bei kolloidalen HK-Systemen eine gute Brechungsindexanpassung benötigt wird, sind konventionelle Mikroskopiemethoden auf Grund des geringen Kontrast nicht für die Untersuchung dieser Systeme geeignet.

Die Strukturen können auch im reziproken Raum mittels geeigneter Streumethoden untersucht. Am häufigsten wird dabei kohärenter Strahlung verwendet und die Streustrahlung winkelabhängig detektiert (vgl. Kapitel 6.1).

Streuexperimente haben den Vorteil, dass in kurzer Zeit ein großes Probenvolumen und somit ein repräsentatives Ensemble von Partikeln untersucht werden kann. Aus der winkelabhängigen Intensitätsverteilung kann auf die strukturelle Anordnung der Partikel im Streuvolumen geschlossen werden. Das Auflösungsvermögen bei Streuexperimenten variiert mit der verwendeten Wellenlänge. Eine Orientierung dazu gibt Abbildung 6.1.

Während bei atomaren Festkörpern und Flüssigkeiten (Strukturen typischerweise in der Größenordnung von einigen \AA) im Wesentlichen Röntgenstreuung zum Einsatz kommt, werden bei kolloidalen Suspensionen beispielsweise Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS und USAX), Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) sowie die statische Lichtstreuung (SLS) verwendet. Eine ausführliche Darstellung zu den in der Kolloidphysik verwendeten Streumethoden geben [120] und [36].

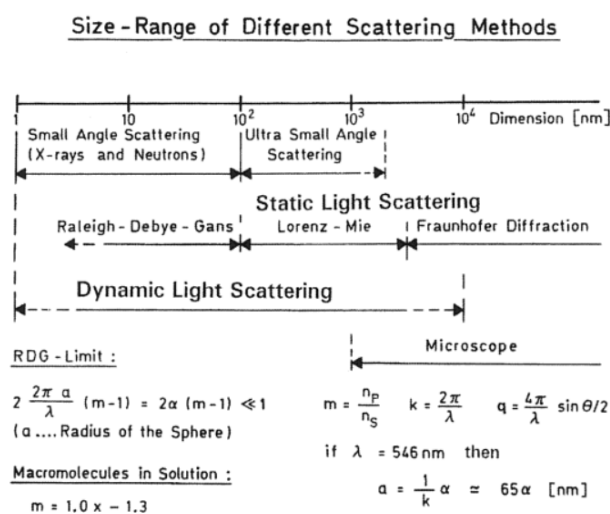


Abbildung 6.1.: Schematische Übersicht des Anwendungsbereichs unterschiedlicher Streumethoden [120].

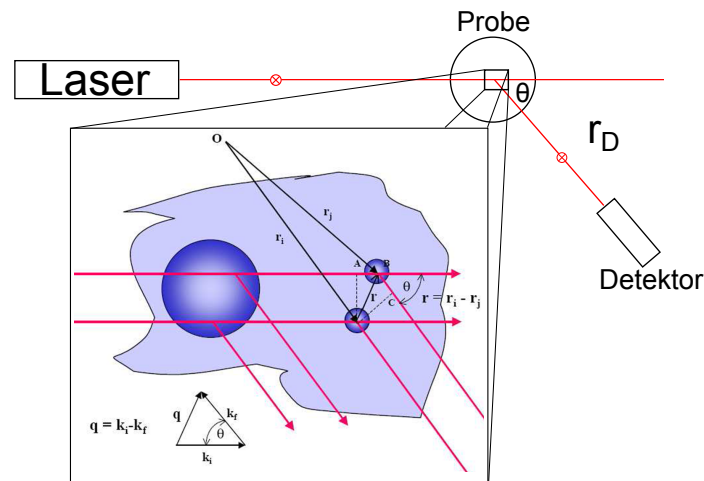


Abbildung 6.2.: Schematischer Aufbau eines Lichtstreuexperimentes. Der Einsatz illustriert die intra- und interpartikulären Interferenzen [229].

6.1. Prinzip der SLS

Auf Grund der guten Zugänglichkeit zu kohärenten, monochromatischen Lichtquellen (Laser) und der kompakten Bauweise eines solchen Streuexperimentes ist die SLS zu der Standardmethode bei der Untersuchung struktureller Eigenschaften in der Kolloidphysik geworden und wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Der Streukontrast beruht dabei auf den Fluktuationen des Dielektrizitätstensors $\hat{\epsilon}(\mathbf{r}, t)$, welche wiederum proportional zur Massenverteilung im Streuvolumen sind.

Bei der Beschreibung der Methode wird sich auf die für das Verständnis der Arbeit wesentlichen Formeln und Zusammenhänge der statischen Lichtstreuung beschränkt. Eine detaillierte Herleitung der Streutheorie elektromagnetischer Wellen findet sich in diversen Lehrbüchern [120, 103, 96, 165].

6.1.1. Experimenteller Aufbau

Abbildung 6.2 zeigt schematisch den Aufbau eines SLS-Experimentes und die Streuung des Lichts an den dispergierten Partikeln. Der Laser erzeugt einen kohärenten, monochromatischen, linear polarisierten Laserstrahl mit Wellenvektor \mathbf{k}_i in einem Medium mit Brechungsindex n . Das unter dem Winkel Θ gestreute Licht wird im Abstand r_D vom Probenmittelpunkt detektiert.

Zur weiteren Darstellung der statischen Lichtstreuung werden einige Annahmen getroffen:

- Die Lichtstreuung durch das Mediums ist vernachlässigbar klein gegenüber der Lichtstreuung durch die Partikel.
- Es finden keine Mehrfachprozesse in der Probe statt (1. Bornsche Näherung). Demnach propagieren ein- und ausfallender Strahl durch das Suspensionmedium mit mittlerem Brechungsindex n_S .
- Das einfallende Licht ist kohärent, parallel und senkrecht zur Streuebene polarisiert.
- Die Wellenlängen des einfallenden und des gestreuten Lichts sind identisch (elastische Streuung) und das gestreute Licht ist ebenfalls senkrecht zur Streuebene polarisiert.

6.1.2. Gestreutes Feld

Das einfallende Licht erzeugt am Ort \mathbf{r} ein elektrisches Feld \mathbf{E}_i mit

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \exp [i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (6.1)$$

Dem gestreuten Licht kann ein Wellenvektor \mathbf{k}_f zugewiesen werden. Die Differenz der Wellenvektoren zwischen einfallendem und gestreutem Strahl wird als Streuvektor

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (6.2)$$

bezeichnet. Zwischen dem Streuwinkel und dem Streuvektor besteht im Fall einer elastischen Streuung ($|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k = \frac{2\pi n_s}{\lambda}$) folgender Zusammenhang.

$$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi n_s}{\lambda} \sin \left(\frac{\Theta}{2} \right). \quad (6.3)$$

Das gestreute elektrische Feld setzt sich aus der Summe der an einzelnen Partikeln gestreuten Felder zusammen. Die individuellen Felder sind dabei bestimmt durch die individuelle Streulänge $b_j(\mathbf{q})$ des Partikels gepaart mit einem Phasenfaktor $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(t))$, der mit der Position \mathbf{R}_j des Partikels im Streuvolumen zusammenhängt.

Befinden sich zum Zeitpunkt t N Partikel an den Positionen $\mathbf{R}_j(t)$ im Streuvolumen V , kann das gestreute elektrische Feld in Fernfeldnäherung ($|\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)| \ll r_D$) geschrieben werden als

$$E_s(\mathbf{r}_D, t) = -\frac{E_0 \exp [i(qr_D - \omega t)]}{r_D} \cdot \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(t)).$$

6.1.3. Gestreute Intensität

In einem Streuexperiment wird üblicherweise nicht direkt das gestreute elektrische Feld, sondern die gestreute Intensität

$$I_s(\mathbf{q}, t) = |E_s(\mathbf{q}, t)|^2 = \frac{E_0^2}{r_D^2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)))$$

detektiert. Um Informationen über die Form der Partikel und der strukturellen Anordnung im Streuvolumen zu erhalten, wird in einem SLS-Experiment eine Ensemblemittelung durchgeführt und man erhält

$$\langle I_s(\mathbf{q}) \rangle = \frac{E_0^2}{r_D^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)) \right\rangle. \quad (6.4)$$

6.1.4. Streuung an identischen, optisch homogenen, sphärischen Partikeln

Bei einem idealen Streuexperiment an identischen

$$b_j(\mathbf{q}) = b(\mathbf{q}),$$

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

optisch homogenen und sphärischen Partikeln

$$b(\mathbf{q}) = b(q)$$

kann Gleichung 6.4 in mehrere Faktoren zerlegt werden.

$$\begin{aligned} \langle I_s(\mathbf{q}) \rangle &= \frac{E_0^2}{r_D^2} |b(q)|^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)) \right\rangle \\ &= \frac{E_0^2}{r_D^2} \cdot N \cdot |b(0)|^2 \cdot P(q) \cdot S(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (6.5)$$

$|b(0)|^2$ ist dabei der sogenannte Streuquerschnitt^I. $P(q)$ ist der Partikelformfaktor und beschreibt die intrapartikulären Interferenzen. Die Größe $S(q)$ ist der bereits in Kapitel 4.2 eingeführte statische Strukturfaktor, der die interpartikulären Interferenzen beschreibt.

$$P(q) = \frac{|b(q)|^2}{|b(0)|^2}$$

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)) \right\rangle$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Gleichungen 6.4 und 6.5 für alle Arten von kohärenter, monochromatischer Strahlung gültig sind. Der spezifische Streumechanismus geht dabei nur in die Streulänge $b_j(\mathbf{q})$ ein. Der Mechanismus und einige Spezialfälle der Lichtstreuung werden im folgenden Kapitel kurz beschrieben. Im Anschluss daran wird auf die Größen $|b(0)|^2$, $P(q)$ und $S(q)$ und ihre experimentelle Bestimmung mittels SLS eingegangen.

6.1.5. Grenzfälle bei der Lichtstreuung

Die Lichtstreuung in kolloidalen Suspensionen findet an räumlichen Fluktuationen der Dielektrizitätszahl bzw. des Brechungsindex im Streuvolumen statt. Die einfallende Lichtwelle induziert in den Partikeln momentane Dipole, deren Ausrichtung der Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwelle entspricht. Bei elastischer Streuung strahlen diese Dipole wiederum ein Lichtfeld mit winkelabhängiger Intensitätsverteilung der gleichen Frequenz ab.

Die Intensität des gestreuten Lichts ist unter anderem proportional zum Quadrat der Polarisierbarkeit α des Partikels. Die Polarisierbarkeit hängt von den Permittivitäts- bzw. Dielektrizitätszahlen der Partikel ϵ_P und des Mediums ϵ_m und somit von den jeweiligen Brechungsindices n_P bzw. n_m ab. Der Zusammenhang ist durch die Clausius-Mosotti-Formel gegeben

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_P - \epsilon_m}{\epsilon_P + 2\epsilon_m} = \frac{n_P^2 - n_m^2}{n_P^2 + 2n_m^2}, \quad (6.6)$$

wobei N die Partikelanzahl und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums sind. Für geringe Bre-

^IDie Definition der Streulänge bzw. des Streuquerschnitts ist in der Literatur nicht einheitlich. Um bei Lichtstreuexperimenten die Abhängigkeit der gestreuten Intensität von der verwendeten Wellenlänge und der Partikelgröße expliziter in Gleichung 6.5 darzustellen, findet man häufig

$$\langle I_s(q) \rangle = \frac{E_0^2}{r_D^2} \cdot N \cdot \frac{q^4}{16\pi^2} \cdot V_p^2 \cdot |\tilde{b}(0)|^2 \cdot P(q) \cdot S(q).$$

chungsindexunterschiede zwischen Partikel und Medium vereinfacht sich die Gleichung zu

$$N\alpha = 3\epsilon_0 \frac{2}{3} \frac{(n_P - n_m)}{n_m}.$$

Die Polarisierbarkeit ergibt sich daher aus der Brechungsindexdifferenz von Partikel und Dispersionsmedium, die auch als optischer Kontrast $\delta n = n_P - n_m$ bezeichnet wird.

Die grundlegenden Theorien der Lichtstreuung gehen auf Rayleigh, Debye und Mie zurück. Üblicherweise werden vier Szenarien der Lichtstreuung unterschieden:

- 1. Rayleigh-Streuung:** Für Partikeldurchmesser, die kleiner als die verwendete Wellenlänge ($2a \lesssim \frac{\lambda}{10}$) sind, kann das Licht innerhalb und außerhalb des Partikels als phasengleich angesehen werden. Daher treten keine intrapartikulären Interferenzen auf und der Partikelformfaktor ist gleich eins ($P(q) = 1$). Im Grenzfall niedriger Frequenzen gilt für die gestreute Intensität bzw. den Streuquerschnitt:

$$\frac{I}{I_0} \propto |b(0)|^2 \propto \frac{1}{\lambda^4}.$$

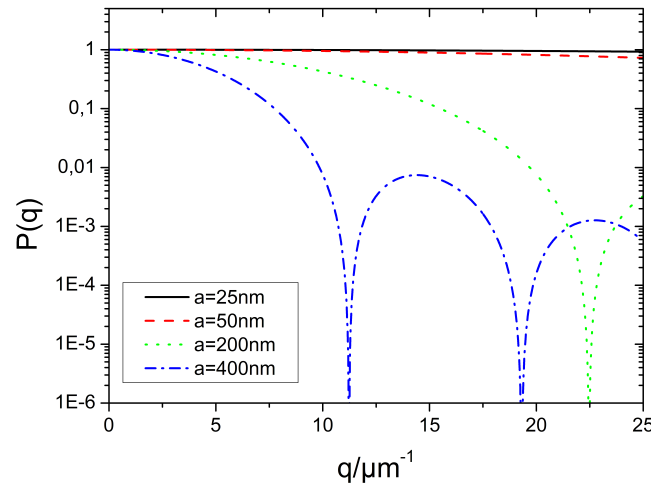
- 2. Debye-Streuung** (oder auch Rayleigh-Debye-Gans(RDG)-Streuung): Für Partikel in der Größenordnung der Wellenlänge ($\frac{\lambda}{10} \lesssim 2a \lesssim \frac{\lambda}{2}$) und geringem Brechungsindexunterschied zum umgebenden Medium ($\frac{4\pi a(n_P - n_m)}{\lambda} \ll 1$) kann in guter Näherung angenommen werden, dass Reflexionen an den Grenzflächen zwischen Partikel und Medium sowie die Absorption vernachlässigbar klein sind. Allerdings kann die Welle an verschiedenen Stellen innerhalb des Partikels gestreut werden. Daher treten intrapartikuläre Interferenzen auf. Für die gestreute Intensität bzw. den Streuquerschnitt eines sphärischen Partikels mit Radius a gilt in dieser Näherung:

$$\frac{I}{I_0} \propto |b(0)|^2 \propto \frac{a^6}{\lambda^4}.$$

- 3. Mie-Streuung oder Lorenz-Mie-Streuung:** Dies ist die allgemein gültige Theorie für die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an einem sphärischen Objekt. Sie schließt als Grenzfälle die Rayleigh- und Debye-Streuung sowie die Fraunhofer-Beugung mit ein. Bei der Berechnung werden die Brechung und die Reflexion des Lichts an den Grenzflächen zwischen Partikel und Medium sowie die Absorption berücksichtigt. Die Berechnung ist allerdings nur numerisch möglich.
- 4. Fraunhofer-Beugung:** Wenn das Objekt deutlich größer ist als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts (für Partikelgrößen ab mehreren Mikrometern) und der Brechungsindexunterschied hoch ist entstehen Streulichtmuster, die analog zur Beugung am Spalt behandelt werden können [34]. Dieser Fall wird durch die Fraunhofer-Theorie beschrieben und wird auch als Fraunhofer-Beugung bezeichnet.

6.1.6. Der Partikelformfaktor $P(q)$

Der Partikelformfaktor beschreibt die intrapartikulären Interferenzen. Dieser entstehen durch die Überlagerung von gestreutem Licht aus verschiedenen Volumenelementen innerhalb eines Partikels. Aus der resultierenden Intensitätsverteilung können Rückschlüsse auf die Größe und Form des Partikels gezogen werden.


 Abbildung 6.3.: Formfaktoren $P(q)$ in RDG-Näherung für verschiedene Partikelradien a .

RDG-Näherung

In der RDG-Näherung können einige wichtige Spezialfälle analytisch gelöst werden. Der für die vorliegende Arbeit wichtigste Fall ist der eines sphärischen Partikels mit Radius a und homogenem Brechungsindex n_p . Die Streulänge $b(q)$ berechnet sich in diesem Fall zu

$$\begin{aligned} b(q) &= b(0) \cdot \frac{1}{V_{Kugel}} \int_{V_{Kugel}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}(t)) d^3\mathbf{r} \\ &= b(0) \cdot \frac{3}{(qa)^3} (\sin(qa) - qa \cdot \cos(qa)). \end{aligned}$$

Der Streuquerschnitt $|b(0)|^2$ eines solchen Partikels ist gegeben durch

$$\begin{aligned} |b(0)|^2 &= \frac{q^4}{16\pi^2} V_p^2 \left[\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_s} \right]^2 \\ &= \frac{q^4}{4\pi^2 n_s^2} V_p^2 [n_p - n_m]^2. \end{aligned}$$

Für den Partikelformfaktor gemäß Gleichung 6.5 gilt

$$P(q) = \frac{9}{(qa)^6} (\sin(qa) - qa \cdot \cos(qa))^2. \quad (6.7)$$

Mit Hilfe von Gleichung 6.5 ergibt sich die Proportionalität der Rayleigh-Debye-Gans-Streuung eines sphärischen Partikel mit Radius a .

$$\langle I_s(q) \rangle \propto \frac{a^6}{\lambda^4}$$

Abbildung 6.3 zeigt die Formfaktoren von sphärischen Partikeln verschiedener Größe in Rayleigh-Debye-Gans-Näherung. Zu beachten ist, dass die Werte halblogarithmisch aufgetragen sind, da die Formfaktoren sehr stark abfallen. Deutlich zu erkennen ist, dass der Kurvenverlauf stark von der Größe der Partikel abhängt. Kleine Partikel streuen annähernd isotrop, während bei größeren Partikeln

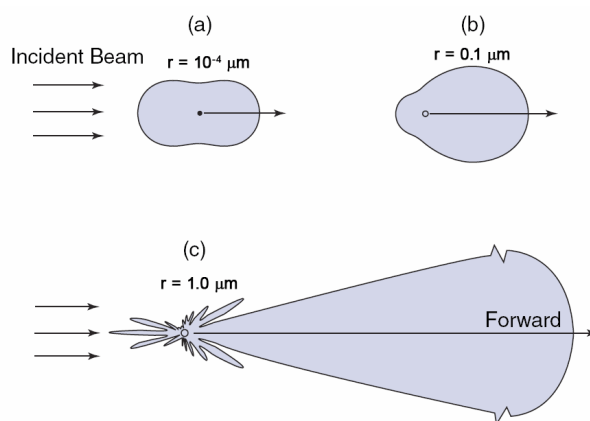


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung der winkelabhängig gestreuten Intensität für Partikel unterschiedlicher Größe bei Einstrahlung von kohärentem, monochromatischem, polarisiertem Licht ($\lambda \approx 500 \text{ nm}$) [122]. Die drei dargestellten Fälle korrespondieren zur

- Rayleigh-Streuung,
- RDG-Streuung,
- Mie-Streuung.

deutlich Minima und Maxima im hier aufgetragenen q -Bereich zu erkennen sind. Die nach RDG berechneten Formfaktoren weisen eine erste Nullstelle beim Wert $qa = 4,49$ auf, gefolgt von einem Maximum bei $qa = 5,76$ mit einer Höhe von $0,007$. Weitere Nullstellen finden sich bei $qa = 7,72$; $10,90$ und $14,07$. Abweichungen von der Kugelform (Ellipsoide, Stäbchen, Plättchen) führen zu charakteristischen Merkmalen in $P(q)$ [32]. Anhand von Formfaktormessungen können die Partikelgröße und -form in der vorliegenden Suspension bestimmt werden.

Die RDG-Näherung ist nicht auf Partikel mit einem homogenen Brechungsindex beschränkt. Ein bei sterisch stabilisierten Systemen häufig auftretender Effekt, der zu einem inhomogenen Brechungsindex führt, ist ein Kern-Schale-Effekt. Ursächlich dafür ist der Aufbau der Partikel aus einem festen Kern und einer zusätzlichen Polymerschicht zwecks Stabilisierung. Auch für solche Partikel kann unter bestimmten Voraussetzungen ein Formfaktor nach RDG berechnet werden [87, 88].

Mie-Streuung

Mit Hilfe der Mie-Theorie lassen sich die Partikelformfaktoren für beliebige Radien, Wellenlängen und Brechungsindexunterschiede berechnen. Weitere Details zur Mie-Streuung finden sich beispielsweise in [103]. Die Berechnung von Mie-Formfaktoren ist nur numerisch möglich. Diese kann beispielsweise mit dem frei erhältliche Programm MieTab^{II} erfolgen. Die Analyse der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Formfaktoren erfolgte gemäß Mie-Theorie.

Abbildung 6.4 zeigt schematisch die winkelabhängig gestreute Intensität für Partikel in den besprochenen Grenzfällen. Gut zu erkennen ist, dass mit zunehmendem Partikeldurchmesser die Streuung in Vorwärtsrichtung zunimmt und Maxima sowie Minima auftreten.

6.1.6.1. Experimentelle Bestimmung des Partikelformfaktors

Zur experimentellen Bestimmung des Partikelformfaktors werden stark verdünnte Proben verwendet, da ein solches System keine strukturelle Ordnung aufweist und somit für den Strukturfaktor in Gleichung 6.5 $S(q) = 1$ gilt. In diesem Fall ist die Mittelung in der Summe für zwei unterschiedliche Partikel

^{II}<http://amiller.nmsu.edu/mietab.html>

j und k in Gleichung 6.4 gleich Null und es gilt

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \frac{E_0^2}{r_D^2} \left(\sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j \neq k}^N \sum_{k=1}^N \langle b_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) \rangle \langle b_k^*(\mathbf{q}) \exp(+i\mathbf{q}\mathbf{R}_k) \rangle \right) \\
 &= \frac{E_0^2}{r_D^2} \sum_{j=1}^N \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \\
 &\propto P(q).
 \end{aligned} \tag{6.8}$$

Zudem ist eine hohe Verdünnung vorteilhaft, um den Effekt der Mehrfachstreuung zu minimieren.

6.1.6.2. Einfluss der Polydispersität

Die Annahme identischer Partikel wie in Gleichung 6.5 ist in experimentellen HK-Systemen jedoch nie gegeben. Daher ist im Streuexperiment mit Abweichungen von einem monodispersen Formfaktor zu rechnen. Polydispersität, Anisotropie und Mehrfachstreuung modifizieren den Kurvenverlauf des gemessenen Formfaktors.

Der Einfluss der Polydispersität und Anisotropie auf den Formfaktor ist analytisch erfassbar. Dafür müssen die Streuintensitäten verschiedener Partikelgrößen mit dem jeweiligen Anteil solcher Partikel in der Suspension gewichtet werden. Treten nur Variationen im Partikeldurchmesser und keine Abweichung von der sphärischen Gestalt auf, wird von einer Radienpolydispersität gesprochen. Die Radienpolydispersität ist als die Standardabweichung σ , die mittlere quadratische Abweichung der Radien a_i normiert auf den Mittelwert $\langle a \rangle$,

$$\sigma^2 = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i - a_i \right)^2}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i} = \frac{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}{\langle a \rangle^2},$$

definiert. Durch Messung des Partikelformfaktors $\overline{P(q)}$ lässt sich über einen Vergleich mit theoretisch berechneten Werten unter Annahme einer gewissen Größenverteilung (Gauß-, LogNormal-, etc.) die Polydispersität σ bestimmen.

$$\overline{P(q)} = P_{poly}(q) = \frac{I_{poly}(q, a_0, \sigma)}{I_{poly}(0, a_0, \sigma)} = \frac{\int_0^\infty I_{mono}(q, a) G(a, a_0, \sigma) da}{\int_0^\infty I_{mono}(0, a) da}. \tag{6.9}$$

Für unterschiedliche Partikelradien liegen die jeweiligen Minima und Maxima bei unterschiedlichen Wellenvektoren. Daher sind die Minima und Maxima des gemessenen Formfaktors eines polydispersen Systems im Vergleich zum monodispersen Fall schwächer ausgeprägt. In Abbildung 6.5 sind einige nach RDG-Näherung berechnete Partikelformfaktoren bei unterschiedlichen Polydispersitäten unter Annahme einer gaußförmigen Größenverteilung dargestellt.

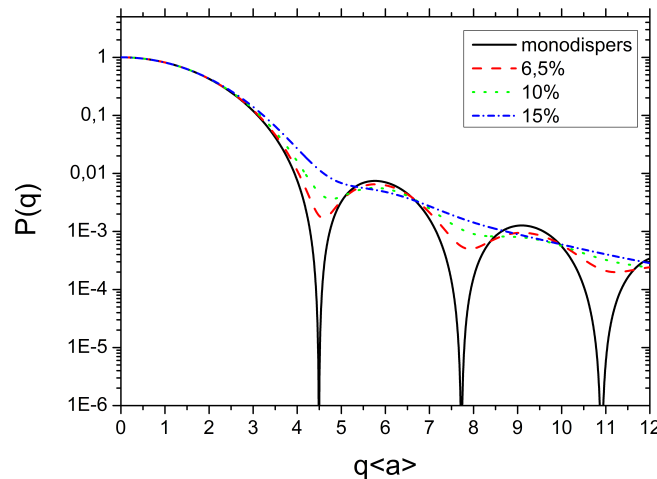


Abbildung 6.5.: In RDG-Näherung berechnete Formfaktoren für ein Ensemble von Partikeln mit einem mittleren Radius $\langle a \rangle$ und unterschiedlichen Polydispersitäten.

6.1.7. Der Strukturfaktor $S(q)$

Auf die Eigenschaften des fluiden sowie kristallinen Strukturfaktors in einem kolloidalen HK-System wurde bereits ausführlich in Kapitel 4 eingegangen. Dabei wurde der Spezialfall eines monodispersen HK-Systems betrachtet. Im Experiment liegt allerdings stets eine gewisse Größenverteilung von Partikeln vor. Zum einen wirkt sich die Polydispersität auf den theoretischen Strukturfaktor aus, da die PY-Näherung wie sie in Kapitel 4 verwendet wurde in einem polydispersen System nicht länger gültig. Zum anderen ergeben sich Konsequenzen für die experimentelle Bestimmung des Strukturfaktors aus den Lichtstreuendaten, da das Streuvermögen $b_j(q)$ eines Partikels von der jeweiligen Größe abhängig und somit nicht für alle Partikel identisch ist. Die gestreute Intensität kann daher nicht wie in Gleichung 6.5 in Form- und Strukturfaktor zerlegt werden und folglich ist es nicht möglich aus einem Lichtstreuungsexperiment den Strukturfaktor $S(q)$ zu erhalten. Zugänglich ist allerdings der sogenannte messbare Strukturfaktor (measurable structure factor) $S^M(q)$.

6.1.7.1. Experimentelle Bestimmung des Strukturfaktors

Aus Gleichung 6.5 ergibt sich, dass die experimentelle Bestimmung des Strukturfaktors einer kolloidalen Probe in einem mehrfachstreuungsfreien Experiment prinzipiell durch Normierung der gestreuten Lichtintensität einer strukturbehafteten Probe I_s auf die gestreute Lichtintensität einer strukturlosen Probe I_{sl} der gleichen Partikel möglich ist. Die Streuintensitäten müssen dabei mit der Partikelanzahldichte (n_s bzw. n_{sl}) gewichtet werden.

$$S(q) = \frac{n_{sl} I_s(q)}{n_s I_{sl}(q)} = \frac{\frac{N_{sl}}{V}}{\frac{N_s}{V}} \cdot \frac{N_s \cdot b(0)^2 P(q) \cdot S(q)}{N_{sl} \cdot b(0)^2 P(q) \cdot 1}. \quad (6.10)$$

Eine Gewichtung kann auch aus der Turbiditätsmessung der Proben erhalten werden. Aus der Abschwächung der Intensität eines Laserstrahls beim Durchgang durch ein Probenvolumen der Dicke d lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes der Absorptionskoeffizient τ berechnen. Dieser ist

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

wiederum proportional zur Partikelanzahldichte n_P .

$$I(d) = I_0 \exp(-\tau d), \text{ wobei } \tau \propto n_P.$$

Daher gilt

$$S(q) = \frac{\tau_{sl}}{\tau_s} \cdot \frac{I_s(q)}{I_{sl}(q)}.$$

Die Bestimmung des Strukturfaktors nach Gleichung 6.10 ist streng genommen nur im Fall monodisperser Systeme gültig. Dennoch werden fluide Strukturfaktoren polydisperser Systeme mit der gleichen Methode bestimmt. Daraus erhält man den sogenannten messbaren Strukturfaktor

$$S^M(q) = \left[\sum_{j=1}^N |b_j(q)|^2 \right]^{-1} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j(q) b_k^*(q) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)) \right\rangle. \quad (6.11)$$

Das Resultat kann anschließend mit einem theoretischen Strukturfaktor verglichen werden, auf den im Folgenden näher eingegangen wird.

6.1.7.2. Fluider Strukturfaktor eines polydispersen Systems harter Kugeln

Die Anwendung der PY-Näherung auf ein System von harten Kugeln unterschiedlicher Größe und die Berechnung einer polydispersen Paarverteilungsfunktion wurden von Lebowitz [112], Ashcroft und Langreth [9] und Baxter [25] durchgeführt. Vrij leitete auf der Grundlage der Arbeiten von Baxter einen analytischen Ausdruck für die Streuintensität einer Mischung harter Kugeln beliebiger Größenverteilung ab [226, 227, 31]. In einer Arbeit von Frenkel et al. [61] wurden MC-Simulationen mit den Vorhersagen der PY-Näherung nach Vrij verglichen. Lediglich bei hohen Polydispersitäten ($\sigma > 0,9$) und/oder Volumenbrüche ($\Phi \gtrsim 0,4$) zeigen sich Abweichungen von den Strukturfaktoren aus der Simulation.

Auch experimentell konnte die Gültigkeit der Näherung durch die Arbeit von Kruif et al. [107] bestätigt werden. Dabei wurden die Strukturfaktoren von Silica-Partikeln mit einem Radius von 19 nm und einer Polydispersität von $\sigma = 0,11$ bei verschiedenen Volumenbrüchen mit Hilfe von Kleinwinkelröntgenstreuung (SANS) gemessen.

Basierend auf den Arbeiten von Vrij wurde vom Autor der vorliegenden Arbeit ein Mathematica-Skript zur Berechnung von Strukturfaktoren $S(q)$, messbaren Strukturfaktor $S^M(q)$ und Streuintensitäten $I(q)$ eines Systems harter Kugeln beliebiger Größenverteilung geschrieben. Der Mathematica-Code findet sich in Anhang A.9. Die Resultate stimmen mit den Werten von van Beurten und Vrij überein.

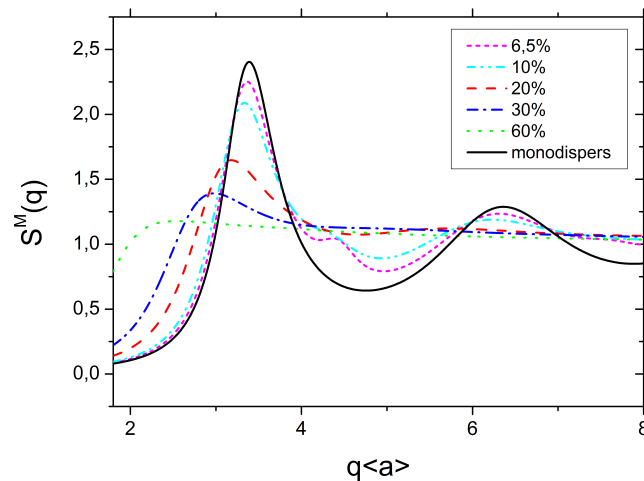


Abbildung 6.6.: Messbare Strukturformfaktoren $S^M(q)$ eines HK-Systems mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,44$ und den in der Legende angegebenen Polydispersitäten σ .

Abbildung 6.6 zeigt einige mit diesem Programm berechnete messbare Strukturformfaktoren $S^M(q)$ für ein System optisch homogener, sphärischer Partikel mit unterschiedlichen Polydispersitäten, aber gleichem Volumenbruch ($\Phi = 0,44$). Der Partikelgrößenverteilung (PSD) wurde eine Gaußverteilung der Radien zu Grunde gelegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Polydispersität die Ausprägung der Strukturformfaktormaxima und -minima schwächer wird. Schon bei kleinen Polydispersitäten ($\sigma = 10\%$) sind die Abweichungen vom monodispersen Fall ($\sigma = 0\%$) deutlich. Bei hohen Polydispersitäten ($\sigma = 60\%$) ist nahezu keine Struktur mehr vorhanden. Typischerweise besitzen kolloidale Suspensionen Polydispersitäten in Bereichen von $\sigma = 1\%$ bis 20% , so dass der Einfluss der Polydispersität auf fluide Strukturformfaktoren nicht vernachlässigbar ist.

6.1.8. Einfluss der Mehrfachstreuung

Bei allen bisherigen Ausführungen wurde stets angenommen, dass zur gemessenen Streuintensität nur Licht aus Einfachstreuungsprozessen beiträgt. Treten Mehrfachstreuungsprozesse auf, ergibt sich ein nichttrivialer, q -abhängiger Untergrund. Der quantitative Einfluss der Mehrfachstreuung auf die gemessene Streuintensität ist theoretisch nur schwer oder nicht erfassbar. Im Folgenden wird der Einfluss rein phänomenologisch betrachtet und ausschließlich auf die Konsequenzen für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente kurz eingegangen. Für weitere Ausführungen bezüglich der Mehrfachstreuung in Lichtstreuexperimenten an kolloidalen Suspensionen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [166, 193, 192, 47].

Bei Formfaktormessungen mit konventionellen Lichtstreuungsanlagen muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen einer ausreichend starken Streuintensität (hohe Anzahldichte) und einem geringen Anteil an Mehrfachstreuung (niedrige Anzahldichte). Bei mehrfachstreuenden Proben wird die Anwendung der Gleichung 6.10 bzw. 6.11 zur Bestimmung von $S(q)$ bzw. $S^M(q)$ problematisch. Insbesondere bei q -Werten, die einem Formfaktorminimum entsprechen, kommt es bei einer derartigen Berechnung zu einer Überhöhung des Strukturformfaktors an den Positionen der Formfaktorminima.

Experimentell wird daher häufig dazu übergegangen, bei der Formfaktorkorrektur Suspensionen zu verwenden, deren Mehrfachstreuanteil dem der strukturbehafteten Probe entspricht. Annähernd ist dies

erfüllt, wenn die Turbidität beider Proben identisch ist. Dazu erhöht man den Anteil der Mehrfachstreuung in der strukturlosen Probe durch Zugabe von geringen Anteilen eines anderen Lösungsmittels, dessen Brechungsindex sich vom dem des eigentlichen Dispersionsmediums unterscheidet. Dieses Vorgehen stellt für nur schwach mehrfachstreuende Proben, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, eine gute Näherung dar.

Eine andere Möglichkeit, um mehrfachstrefreie Intensitäten zu erhalten, ist die Verwendung der Kreuzkorrelations-Technik. Diese ermöglicht eine Unterscheidung von einfach und mehrfach gestreutem Licht bei turbiden Proben. Dafür stehen prinzipiell zwei unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Zum einen die 3D-Kreuzkorrelation und zum anderen die Zwei-Farben-Kreuzkorrelation. Auf die Details der Methoden soll hier nicht weiter eingegangen werden. Eine detaillierte Beschreibung findet sich beispielsweise in [193]. Eine Zwei-Farben-Kreuzkorrelationsanlage wurde von A. Lederer im Zuge seiner Diplomarbeit in unserer Arbeitsgruppe realisiert [115].

6.2. Bragg-Anlage: Apparatur und Messablauf

Die Messung der Erstarrungskinetik erfolgt über die Messung der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t)$ ^{III}. Bei der homogenen Kristallisation von kolloidalen Systemen liegen die Kristallite typischerweise fein verteilt in der Suspension vor. Daher bietet sich als Messmethode das aus der Röntgenstrukturanalyse bekannte Debye-Scherrer-Verfahren an. In Abbildung 6.7 ist schematisch der Aufbau eines Debye-Scherrer-Experiments dargestellt. Dabei liegen bei der zu untersuchende Probe die atomaren Kristalle in Pulverform vor. Ähnlich verhält es sich bei der Einstrahlung von kohärentem Licht auf eine polykristalline, kolloidale Suspension. Dabei erfüllen immer einige Kristallite im Streuvolumen die Bragg-Bedingung für bestimmte Streuebenen. Das resultierende Streumuster ist unter anderem von der Anzahl der Kristallite im Streuvolumen, der Kristallitgröße und der Kristallstruktur abhängig. Je größer die Anzahl der Kristallite im beobachteten Volumen ist, desto mehr Bragg-Reflexe (Spots) pro Netzebenenabstand können beobachtet werden. Bei einer sehr hohen Anzahl von Kristalliten im Streuvolumen bildet die Vielzahl der Reflexe geschlossene Ringe (Debye-Scherrer-Ringe). Die Breite dieser Ringe ist von der Anzahl der an der Streuung beteiligten Netzebenen pro Kristallit und somit von der Kristallitgröße abhängig. Je kleiner die Kristallite, desto breiter sind die Ringe. Anhand der räumlichen Ausdehnung des beobachteten Reflexes lassen sich Rückschlüsse auf die durchschnittliche Größe der streuenden Objekte ziehen. Eine Herleitung der Zusammenhänge findet sich beispielsweise in [96, 111]. Für die mittlerer Kristallitgröße ergibt sich

$$\Delta q = \frac{2\pi K_{hkl}}{L}. \quad (6.12)$$

Δq bezeichnet hierbei die volle Halbwertsbreite (full width at half maximum=FWHM) des Bragg-Peaks, K_{hkl} ist die entsprechende Scherrerkonstante des Reflexes. L ist eine charakteristische Länge der Kristallstruktur (Radius, Kantenlänge, etc.). Der Wert der Scherrerkonstante ist abhängig von der zu Grunde gelegten Kristallitform (sphärisch, kubisch, etc.) und von der beobachteten Netzebene. Diese ist durch die Millerschen Indices (hkl) definiert. Der Wert der Scherrerkonstante liegt in der Größenordnung von 1. Tabellierte Werte und die Herleitung für die Scherrerkonstante finden sich in [111].

^{III}Der Ausdruck $S(q, t)$ als zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors wird in der Literatur häufig gebraucht. Dieser Notation wird auch in den nachfolgenden Kapiteln gefolgt. $S(q, t)$ ist nicht zu verwechseln mit dem in Kapitel 5.2 eingeführten unnormierter dynamischer Strukturfaktor $S(q, t)$.

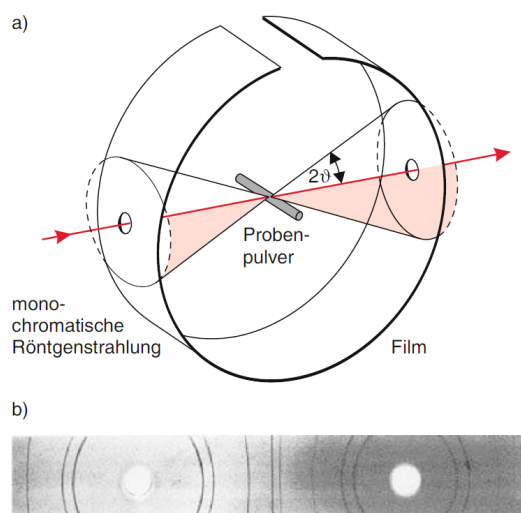


Abbildung 6.7.: Debye-Scherrer-Verfahren [46].

- a) Schematische Darstellung des Experiments.
- b) Typische Debye-Scherrer-Aufnahme.

6.2.1. Experimenteller Aufbau der Bragg-Anlage

Zur Untersuchung der Erstarrungskinetik kolloidalen Proben werden spezielle Ansprüche an die Lichtstreuungsanlage gestellt. Der statische Strukturfaktor muss zeitaufgelöst gemessen werden, um die Kristallisationskinetik zu verfolgen. Darüber hinaus muss ein ausreichend großes Ensemble detektiert werden. Die Messung des gesamten Azimutwinkelbereichs bietet eine gute Möglichkeit, um in kurzer Zeit ein gutes Ensemblemittel zu erhalten.

Abbildung 6.8 zeigt schematisch den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau (Bragg-Spektrometer). Eine detaillierte Beschreibung eines ähnlichen Bragg-Spektrometers findet sich bei [60]. Zur Beleuchtung wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl ein Helium-Neon-Laser ($\lambda_{rot} = 632,8 \text{ nm}$) als auch ein diodengepumpter Festkörperlaser ($\lambda_{grün} = 532,8 \text{ nm}$) verwendet. Der Beleuchtungsstrahl wird mit Hilfe einer Teleskopoptik aufgeweitet und durch die Apertur auf einen Strahldurchmesser von 8 mm begrenzt. Da die abgestrahlte Intensität bei linear polarisiertem Licht mit dem Azimutwinkel variiert, wird ein $\lambda/4$ -Plättchen in die Sendeoptik eingebracht, um eine zirkulare Polarisation des Laserlichts zu erreichen. Die Probenküvette befindet sich in einem Indexmatchbad, das mit 2-EN gefüllt ist, um Brechung und Reflexe an Grenzflächen zu minimieren. Das ausgeleuchtete Probenvolumen befindet sich im Zentrum der entspiegelten, hemisphärischen Linse (Durchmesser 110 mm) aus optischem Glas SK2 (Schott, Mainz). Der Brechungsindex von SK2-Glas liegt mit $n_{SK2} = 1,60513$ nur knapp oberhalb von 2-EN. Paralleles Streulicht, das aus dem ausgeleuchteten Streuvolumen stammt, wird auf einen Punkt in der Fokalebene der Kugellinse fokussiert. Diese ist konzentrisch mit der Kugellinse und hat einen Abstand von 150 mm zum Streuzentrum. Als Detektoren für das gestreute Licht dienen sechs linear charge coupled device (CCD) arrays^{IV} mit jeweils 2048 Pixel verteilt über eine Länge von 29 mm . Diese sind auf vier kreisförmigen, optischen Schienen, die konzentrisch zur Kugellinse liegen, angebracht. Die Detektoren liegen in der Fokalebene der Linse und decken einen Polarwinkelbereich von $14,69^\circ$ bis $73,16^\circ$ ab. Dabei besteht zwischen den detektierten Winkelbereichen jeweils eine Überlappung von etwa 130 Pixeln. Die optischen Schienen sind um die optische Achse, die durch den Laserstrahl definiert wird, drehbar. Um die Detektoren synchron auszulesen, wird eine spezielle Hardware^V verwendet. Die

^{IV}Ames Photonics Inc. (LARRY)

^VSAM8-Modul, Ames Photonics

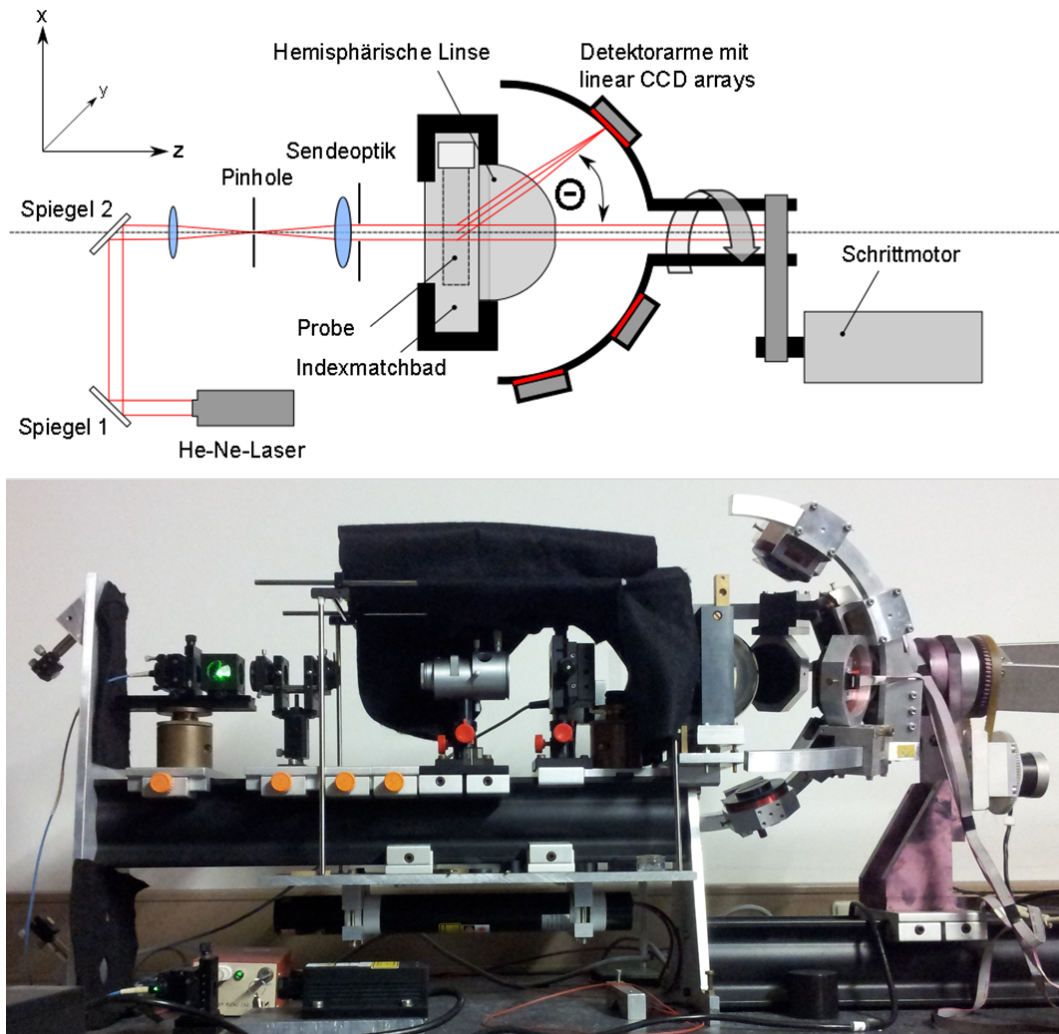


Abbildung 6.8.: Schematischer Aufbau und Fotografie der verwendeten Bragg-Anlage.

Rotation der Detektoranordnung erfolgt durch einen Zweiphasenschrittmotor mit zwischengeschaltetem Zahnradgetriebe und -riemen. Eine vollständige Rotation um die optische Achse wird in 6272 Schritten durchgeführt. Die Dauer eines Umlaufs der gesamten Detektoranordnung (Run) bestimmt die minimale Zeitaufösung des Experiments und beträgt 35 Sekunden. Diese Zeit ist kurz gegenüber den charakteristischen Zeiten der Kristallisationskinetik bei kolloidalen HK-Systemen. Die Justageanleitung und Winkeleichung finden sich im Anhang A.4.

6.2.2. Messung der Erstarrungskinetik

Die Pausenzeiten zwischen den einzelnen Runs können variiert werden, um einerseits den Kurzzeitbereich sehr fein aufzulösen und andererseits eine nicht zu große Datenmenge über den langen Messzeitraum zu produzieren. Zu Beginn werden Pausenzeiten von wenigen Minuten gewählt, spätere Runs haben Abstände von einigen Stunden. Eine gesamte Messung besteht typischerweise aus 200 bis 400 solcher Einzelmessungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Proben über den gesamten Volumenbruchbereich oberhalb des Gefriervolumenbruchs bis oberhalb des Glasübergangspunkts präpariert und die Erstarrungskinetik gemessen. Die Gesamtmesszeit lag dabei zwischen einigen Tagen für Proben nahe dem Schmelzvolumenbruch bis hin zu zwei Wochen für Proben im Glasbereich.

6.2.2.1. Ablauf einer Messung

Zur Messung der Erstarrungskinetik ist es notwendig, dass die Probe beim Start der Messung im Zustand einer metastabilen Schmelze vorliegt. Dies wird durch Scherschmelzen der Probe auf einem Rotator erreicht. Damit die Probe vollständig schergeschmolzen ist, sollte die Zeit, die die Probe auf dem Rotator verbracht hat, mehrere Tage betragen.

Anschließend wird die Probe vom Rotator genommen und in die Probenhalterung eingesetzt. Der Moment der Beendigung des Scherschmelzvorgangs definiert dabei den Zeitpunkt $t = 0$. Danach wird die Probe in das Indexmatchbad eingesetzt und anhand des Rückreflexes senkrecht zum Beleuchtungsstrahl ausgerichtet. Dieser Vorgang dauert ca. 20 Sekunden. Der Start der Messung erfolgt 30 Sekunden nach Beendigung des Scherschmelzvorgangs. Dadurch wird ein Einfluss durch unterschiedliche Wartezeiten auf die Messergebnisse vermieden.

6.3. Datenauswertung

Die Erstarrungskinetik der Proben wird aus der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t)$ bestimmt. Dieser ergibt sich in mehreren Bearbeitungsschritten aus den gemessenen Rohintensitäten $I_{roh}(\Theta, t)$ der Bragg-Messung. Das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Bestimmung des festen bzw. kristallinen Strukturfaktors und die weitere Datenanalyse zur Bestimmung der Kristallisationskinetik haben sich bei der Auswertung von zeitaufgelösten Streuexperimenten etabliert und bewährt [230, 82]. In Computersimulationen von Schilling et al. wurden HK-Systeme in Hinblick auf die Kristallisationskinetik untersucht [186]. Dabei wurden Realraumanalysen sowie Analysen im reziproken Raum nach folgendem Schema miteinander verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung.

6.3.1. Bestimmung der festen bzw. kristallinen Streuintensität $I_{solid}(q, t)$

Zur Auswertung der zeitaufgelösten SLS ist es notwendig, die Streuwinkel Θ in Streuvektoren q umzurechnen. Bei bekanntem Brechungsindex der Suspension n_s und bekannter Laserwellenlänge λ erfolgt dies über die Beziehung

$$q = \frac{4\pi n_s}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right).$$

Zu beachten ist, dass bei der Umrechnung der Winkel in Streuvektoren als Brechungsindex n_s der Brechungsindex von 2-Ethyl-naphthalin ($n_{2-EN}^{633nm} = 1,593$; $n_{2-EN}^{532nm} = 1,608$) verwendet wurde^{VI}.

Vor der Weiterverarbeitung wird eine 20-Punkt-Glättung der Daten zur Minimierung des statistischen Rauschens durchgeführt. Die geglätteten Rohintensitäten werden im Folgenden als $I(q, t)$ bezeichnet.

Während des Kristallisationsprozesses treten als streuende Objekte feste bzw. kristalline sowie fluide Bereiche auf. In den gemessenen Streuintensitäten $I(q, t)$ sind daher sowohl Streuintensitäten fester bzw. kristalliner Bereiche $I_{solid}(q, t)$ als auch Streuintensitäten fluider Bereiche $I_{fluid}(q, t)$ beinhaltet.

^{VI} Die Änderung des Brechungsindex der Suspension, der sich durch die Partikel ergibt ($n_P^{ungequollen} = 1,610$), ist vernachlässigbar klein. Bei einem Volumenbruch von $\Phi_{HS} = 0,59$ ergibt sich ein Volumenbruchanteil des ungequollenen Partikels von etwa 0,20. Mit der einfachen Annahme, dass der Brechungsindex der Mischung sich folgendermaßen berechnet [84]

$$n_{12} = \Phi_1 n_1 + \Phi_2 n_2, \quad (6.13)$$

ergibt sich ein Brechungsindex der Suspension von $n_S = 1,6$. Dieser Unterschied wirkt sich nur geringfügig auf die Streuvektoren aus und wird daher vernachlässigt.

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

Die Gesamtstreuintensität ergibt sich als Summe der fluiden und festen bzw. kristallinen Bereiche.

$$I(q, t) = I_{solid}(q, t) + I_{fluid}(q, t).$$

Für kleine Polydispersitäten kann die Streuintensität in guter Näherung durch

$$I(q, t) = I_0 NP(q) \cdot (\alpha(t) S_{solid}(q, t) + \beta(t) S_{fluid}(q, t))$$

beschrieben werden, wobei I_0 die eingestrahlte Intensität, N die Partikelanzahl im beleuchteten Volumen und $P(q)$ der Formfaktor sind. $\alpha(t)$ und $\beta(t)$ sind die entsprechenden Anteile der festen bzw. kristallinen sowie fluiden Phase. Der Streuteil der $\alpha(t) S_{solid}(q, t)$ ergibt sich formal durch Subtraktion des zeitabhängigen, fluiden Anteils von der Gesamtintensität.

$$\begin{aligned} I_{solid}(q, t) &= I_0 NP(q) \cdot \alpha(t) S_{solid}(q, t) \\ &= I(q, t) - I_{fluid}(q, t) \\ &= I(q, t) - I_0 NP(q) \beta(t) S_{fluid}(q, t) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Unter der Voraussetzung, dass sich der fluide Strukturfaktor $S_{fluid}(q, t)$ während der Kristallisation nicht oder nur wenig ändert, kann die zeitabhängige, fluide Streuintensität in Gleichung 6.14 durch einen zeitlich konstanten, fluide Streuintensität ersetzt werden. Dieser wird mit dem Streuintensität unmittelbar nach Beendigung des Scherschmelzens identifiziert ($I(q, 0) = I_{fluid}$)^{VII}. Der zeitabhängige, fluide Streuteil wird durch Skalierung der ersten Messung an spätere Messungen bestimmt.

$$I_{fluid}(q, t) = \beta(t) I(q, 0)$$

Der Skalierungsfaktor $\beta(t)$ wird durch Anskalierung des ersten Runs $I(q, 0)$ an die späteren Runs $t > 0$ erhalten. Der Skalierbereich wird anhand des ersten und des letzten Runs einer Messung festgelegt. Als Referenzpunkt wird die linksseitige Flanke des ersten Strukturfaktormaximums verwendet. Üblicherweise besteht dort die größte Diskrepanz in der Intensität zwischen dem ersten und den darauf folgenden Runs.

Es wird ein Bereich von Datenpunkten um die Flanke ausgewählt (siehe Abbildung 6.9a)), indem für jeden Run $t > 0$ der Datenpunkt mit der maximalen relativen Abweichung bestimmt wird. Um diesen Punkt wird symmetrisch ein Fenster mit einer festen Anzahl von Datenpunkten gewählt (u bis v). Die Summe der quadratischen Abweichungen der Datenpunkte des ersten Runs vom jeweiligen späteren Run wird innerhalb dieses Fensters durch Anpassung von $\beta(t)$ minimiert. Die Gleichung zur Bestimmung des Skalierungsfaktors $\beta(t)$ ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\beta} \sum_{i=u}^v (I_{last\ run}(q_i) - \beta(t) \cdot I_{first\ run}(q_i))^2 &= 0 \\ \Rightarrow \beta(t) &= \frac{\sum_{i=u}^v I_{last\ run}(q_i) \cdot I_{first\ run}(q_i)}{\sum_{i=u}^v I_{first\ run}^2(q_i)}. \end{aligned}$$

Als Minimierungsbereich wird eine Fensterbreite von 100-200 Datenpunkten gewählt. Mit Hilfe des auf diese Weise bestimmten Skalierungsfaktors $\beta(t)$ wird $I_{solid}(t)$ nach Gleichung 6.14 berechnet.

^{VII}Dabei wird angenommen, dass sich die Streuintensität in den 30 Sekunden seit Beenden des Scherschmelzens und dem Start der Messung nicht verändert.

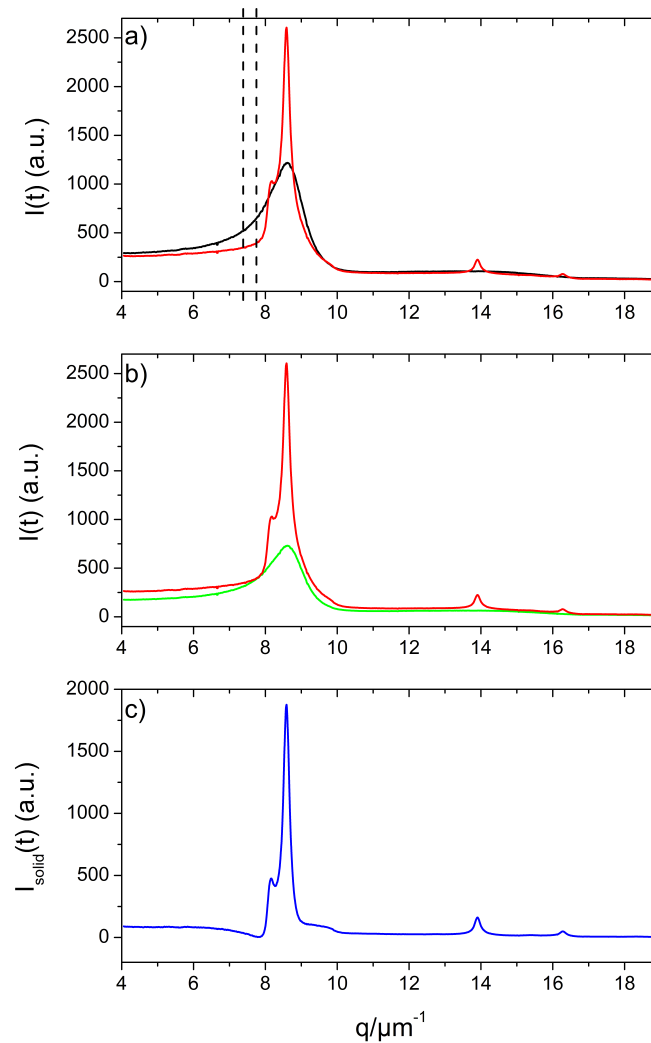


Abbildung 6.9.: Exemplarische Darstellung des Anskalierungsverfahrens für eine Probe der Partikel-sorte CA519 ($\Phi = 0,5636$)

a) Streuintensität zu Beginn ($t = 0 \text{ min}$, schwarz) und am Ende des Experiments ($t = 18483 \text{ min}$, rot). Die gestrichelten Linien markieren den Bereich der Flanke, der zur Bestimmung des Skalierungsfaktors $\beta(t)$ verwendet wurde.

b) Mit $\beta(t = 18483 \text{ min})$ korrigierte Streuintensität des ersten Runs (grün) und unkorrigierte Streuintensität des letzten Runs ($t = 18483 \text{ min}$, rot).

c) Resultierende Streuintensität des kristallinen Anteils des letzten Runs ($t = 18483 \text{ min}$, blau).

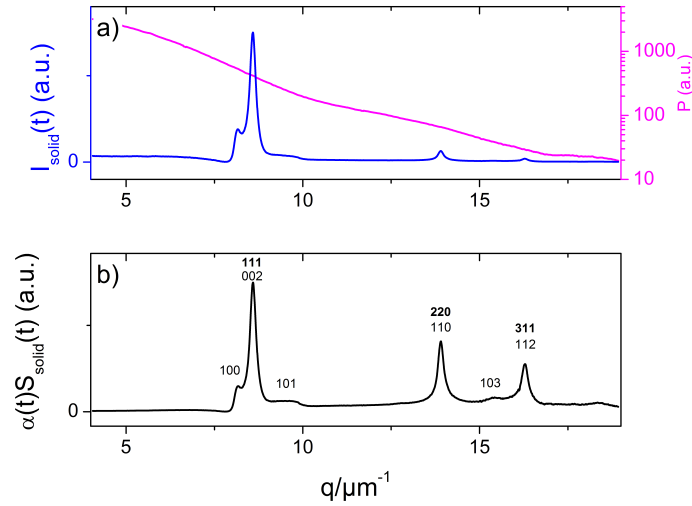


Abbildung 6.10.: a) Kristalline Streuintensität $I_{\text{solid}}(t = 18483 \text{ min})$ einer Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,5636$ (blau) und die Streuintensität der Formfaktormessung $P(q)$ bei gleicher Turbidität (rosa). Zu beachten ist die logarithmische Auftragung des Formfaktors.

b) Resultierender kristalliner Strukturfaktor $\alpha(t)S_{\text{solid}}(t = 18483 \text{ min})$. Die Peaks sind mit den entsprechenden Millerschen Indizes für eine fcc-Struktur (**sc-Notation**, **fett**) und eine hcp-Struktur (sh-Notation) versehen.

Abbildung 6.9a), b) und c) zeigen exemplarisch das Anskaliervverfahren und die daraus resultierende Streuintensität $I_{\text{solid}}(q, t)$. Durch den Abzug des fluiden Untergrunds sind die kristallinen Peaks deutlicher zu erkennen.

6.3.2. Bestimmung des Strukturfaktors $\alpha(t)S_{\text{solid}}(q, t)$

Diese Intensität setzt sich unter anderem aus $\alpha(t)S_{\text{solid}}(q, t)$ multipliziert mit dem Formfaktor der Partikel $P(q)$ zusammen. Für die Bestimmung des festen Strukturfaktors muss die Streuintensität durch den Partikelformfaktor geteilt werden.

$$\alpha(t)S_{\text{solid}}(q, t) \propto \frac{I_{\text{solid}}(q, t)}{I_0 P(q)}$$

Der skalierte Strukturfaktor der festen Phase $\alpha(t)S_{\text{solid}}(q, t)$ wird im Folgenden als fester Strukturfaktor bezeichnet. Auf Grund der Einflüsse von Mehrfachstreuung muss der Formfaktor an einer verdünnten Suspension mit gleicher Turbidität wie die zu korrigierende Probe gemessen werden (vgl. Kapitel 6.1.8). Abbildung 6.10a) zeigt die Streuintensität $I_{\text{solid}}(q, t)$ der Probe ($\Phi = 0,5636$) zusammen mit dem Formfaktor gleicher Turbidität. In Abbildung 6.10b) ist der daraus berechnete Strukturfaktor $\alpha(t)S_{\text{solid}}(q, t)$ dargestellt.

6.3.2.1. Zeitliche Entwicklung des Strukturfaktors

Abbildung 6.11 zeigt exemplarisch die zeitliche Entwicklung des Strukturfaktors $\alpha(t)S_{\text{solid}}(q, t)$ einer Probe mit Volumenbruch $\Phi = 0,5636$. Zu Beginn ist nur ein breiter Peak bei kleinen q -Werten ($q \approx 8,8 \mu\text{m}^{-1}$) zu erkennen. Diesem Peak kann der 111-fcc bzw. 002-hcp-Reflex einer rhcp-Struktur zugeordnet werden. Der Peak wird im Laufe der Zeit asymmetrisch, da neben dem 111-fcc-Reflex

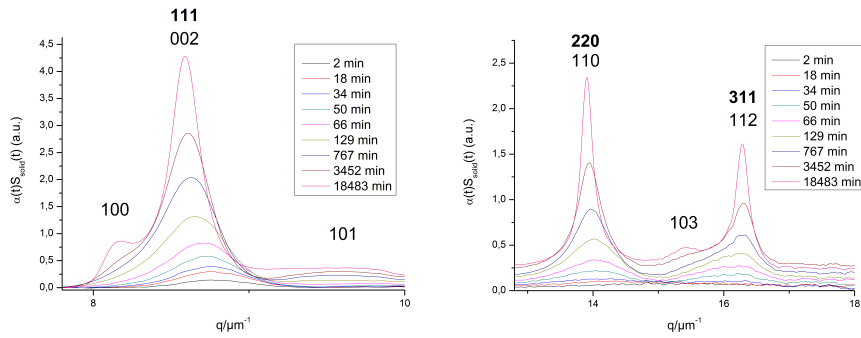


Abbildung 6.11.: Zeitentwicklung des festen Strukturfaktors $\alpha(t)S_{solid}(q,t)$ für eine Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,5636$. Die Peaks sind mit den entsprechenden Miller-Indizes für eine fcc-Struktur (**sc-Notation, fett**) und eine hcp-Struktur (**sh-Notation**) versehen.

nun auch deutlich die Intensität im 100-hcp-Reflex zunimmt, während die Peakbreiten abnehmen. Bei großen q -Werten (13 bis $17 \mu m^{-1}$) lassen sich zum gleichen Zeitpunkt der 220-fcc und der 311-fcc erstmals getrennt auflösen, was auf Objekte im Streuvolumen mit einer langreichweitigen (kristallinen) Ordnung zurückzuführen ist. Die Breite des Hauptpeaks (111-fcc-Reflex) nimmt mit zunehmender Zeit ab, und das Peakzentrum verschiebt sich in Richtung kleinerer Streuvektoren. Eine detaillierte Analyse der Zeitentwicklung erfolgt in Kapitel 9.

6.4. Bestimmung der Erstarrungskinetik

Zur Bestimmung der Kristallisationskinetik werden vorwiegend die Zeitentwicklungen des 111-fcc- bzw. 002-hcp- und des 220-fcc- bzw. 110-hcp-Peaks verwendet. Dazu wird an den Intensitätsverlauf der Bragg-Reflexe ein Pseudo-Voigt-Profil, ,

$$y(x) = y_0 + A \cdot \left\{ \mu \cdot \left[\frac{2}{\pi} \left(\frac{w}{4(x - xc)^2 + w^2} \right) \right] + (1 - \mu) \cdot \left[\frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{\sqrt{\pi} w} \exp \left(-\frac{4 \ln(2) \cdot (x - xc)^2}{w^2} \right) \right] \right\}$$

angepasst. Dieses ist eine Linearkombination aus einer Gauß- und Lorentzkurve. Der Parameter μ gibt dabei das Mischungsverhältnis an, wobei $0 < \mu < 1$ gilt. Durch einfache Rechnung ergibt sich, dass A die integrierte Fläche der Kurve $\int_{-\infty}^{\infty} y(x) - y_0 dx$ und w die Halbwertsbreite (full width at half maximum $FWHM = w$) sind.

Bei der Auswertung des 111-fcc bzw. 002-hcp Peaks ergibt sich das Problem, dass neben diesem Peak weitere hcp-Peaks (100 und 101) auftreten. Um die Pseudo-Voigt-Funktion an den Peak anzupassen, wird um diesen ein Fitbereich ausgewählt, in dem die Intensitäten der übrigen Reflexe so weit abgefallen sind, dass ihr Einfluss auf den Verlauf des Peaks vernachlässigbar ist. Da sich die Position und die Breite der Bragg-Reflexe im Verlauf einer Messung verändern, ist es notwendig, den Fitbereich anzupassen. Meist wird für mehrere aufeinander folgende Runs der gleiche Fitbereich verwendet. Zwischen den Runs der unterschiedlichen Fitbereiche wird eine gewisse Überlappung gewählt. Die resultierenden Fitdaten der unterschiedlichen Bereiche lassen sich dann zu einem Datensatz zusammenfügen.

Da die Intensität eines Peaks in einem Debye-Scherrer-Streuexperiment direkt proportional zum Volumenanteil der streuenden Objekte ist, kann aus der Fläche A des Fits der Anteil des kristallin geordneten Materials im beleuchteten Volumen bestimmt werden. Die Peakbreite hingegen ist mit

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

der mittleren Kristallitgröße verknüpft. Aus der Halbwertsbreite lässt sich die mittlere Ausdehnung der Kristallite bestimmen. Diese ist umgekehrt proportional zur Peakbreite. Anhand der Position der Peaks lässt sich die Anzahldichte der Partikel in der kristallinen Phase n_p bestimmen. Bei bekannter Partikelgröße lässt sich daraus der Volumenbruch der festen bzw. kristallinen Phase Φ_{solid} berechnen.

Die oben genannten Parameter lassen sich wie im Folgenden beschrieben aus den Fitresultaten berechnen [82]. Dabei sind h, k, l die Millerschen Indices der zugehörigen Streuebenen bzw. des bei der Auswertung verwendeten Reflexes:

1. Die Kristallinität, der Volumenanteil der festen bzw. kristallinen Phase am Gesamtvolumen der Suspension, $X(t)$ ergibt sich zu

$$X(t) = c \cdot A(t),$$

c ist dabei ein Normierungsfaktor. Auf diesen wird in Kapitel 6.4.3 näher eingegangen.

2. Die mittlere Größe der erstarrten Objekte bzw. Kristallite $L(t)$ ergibt sich zu

$$L_{hkl}(t) = \frac{2\pi K_{hkl}}{w(t)}.$$

K ist die entsprechende Scherrerkonstante für den betrachteten Reflex und liegt in der Größenordnung von eins. Tabellierte Werte finden sich bei [111].

3. Für die Anzahldichte der Partikel in der festen bzw. kristallinen Phase $n_p(t)$ gilt

$$n_p^{hcp} = \frac{4 \cdot q_{hkl}^3}{8\pi^3 \left(\sqrt{\frac{8}{3} \cdot (h^2 + k^2 + hk + \frac{9}{32}l^2)} \right)^3},$$

$$n_p^{fcc} = \frac{4 \cdot q_{hkl}^3}{8\pi^3 \left(\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \right)^3}.$$

Der Volumenbruch innerhalb der festen bzw. kristallinen Phase ist

$$\Phi_{solid}(t) = \frac{4}{3}\pi a^3 n_p(t),$$

wobei a der Radius der Partikel ist.

Aus diesen Größen lassen sich weitere charakteristische Parameter bestimmen.

1. Die Anzahldichte der festen Objekte bzw. Kristallite $n(t)$:

$$n(t) = \frac{X(t)}{\langle L^3(t) \rangle} = \frac{X(t)}{\alpha(L(t))^3},$$

wobei der Parameter α die mittlere lineare Ausdehnung der Kristallite mit ihrem mittleren Volumen in Verbindung setzt [188]. Im hier vorliegenden Fall gilt $\alpha = 1,25$.

2. Die Nukleationsratendichte $J(t)$ gibt die Anzahl der neu gebildeten Objekte bzw. Kristallite pro freiem (fluiden) Volumen pro Zeit an.

$$J(t) = \frac{1}{(1 - X(t))} \cdot \frac{d}{dt} n(t)$$

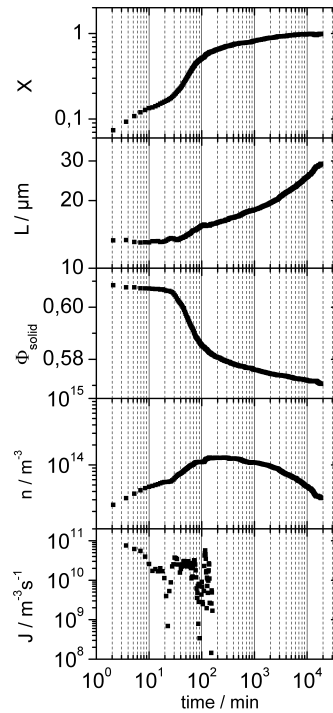


Abbildung 6.12.: Übersicht der Kristallisationsparameter aus der Analyse des 111-fcc-Peaks. Die dargestellte Probe liegt mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,5636$ im vollkristallinen Bereich. Die Messzeit betrug $1848 \text{ min} \approx 13$ Tage.

Die Nukleationsratendichte stellt eine wichtige Größe dar, um Aufschluss über die Verfestigungskinetik einer Probe zu erhalten. Bei diskreten Zeitschritten, wie sie im Experiment vorliegen, erhält man

$$J(t_n) = \frac{1}{(1 - X(t_n))} \cdot \frac{n(t_n) - n(t_{n-1})}{t_n - t_{n-1}}. \quad (6.15)$$

6.4.1. Erstarrungskinetik

Die so erhaltenen Kinetikdaten sind exemplarisch für eine Probe mit $\Phi = 0,5636$ in Abbildung 6.12 dargestellt. Für jeden Run resultieren aus dem Fit mit der Pseudo-Voigt-Funktion die Peakfläche A , die Peakbreite ω und das Peakzentrum q_c . Mit Hilfe der Fitdaten und der Zeitinformation lassen sich die übrigen Größen berechnen und ihre Zeitentwicklung bestimmen. Auf Grund der großen Zeitspanne, über die eine Messung erfolgt, wird die Zeit logarithmisch aufgetragen. Zudem wird eine stufenweise 5-Punkt-Glättung der Datenpunkte durchgeführt, d.h., dass der erste und der letzte Datenpunkt nicht geglättet werden, der zweite und der vorletzte Datenpunkt mit einer 2-Punkt-Glättung usw. Im obersten Graph von Abbildung 6.12 ist der zeitliche Verlauf der Kristallinität dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass die Kristallinität, wie es für Proben oberhalb von Φ_m zu erwarten ist, bei einem Wert von annähernd 100% in Sättigung läuft.

Im Folgenden wird kurz auf die einzelnen Größen eingegangen. Eine detaillierte Analyse der Erstarrungskinetik kristallisierender und verglasender Proben ist Inhalt von Kapitel 9 und 10.

6.4.1.1. Kristallinität $X(t)$

Die Kristallinität steigt zunächst nur langsam an. Für Proben kristallisierende Proben folgt ein steiler Anstieg. Dieser geht für lange Zeiten in Sättigung oder in einen flachen Anstieg über. Der starke An-

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

stieg der Kristallinität ist bei den Proben im Koexistenzbereich verglichen mit Proben oberhalb des Schmelzvolumenbruchs stärker ausgeprägt. Anhand des Verlaufs der Kristallinität lassen sich charakteristische Zeitbereiche bestimmen. Darauf wird in Kapitel 9 noch näher eingegangen.

6.4.1.2. Volumenbruch der festen bzw. kristallinen Phase $\Phi_{solid}(t)$

Die zeitliche Entwicklung von $\Phi_{solid}(t)$ ist annähernd reziprok zum Verlauf von $X(t)$. Etwa zeitgleich mit dem steilen Anstieg der Kristallinität nimmt die Gitterkonstante zu und der Volumenbruch Φ_{solid} entsprechend ab. Beim Übergang in den flacheren Anstieg bzw. der Sättigung von $X(t)$ läuft auch $\Phi_{solid}(t)$ in Sättigung.

6.4.1.3. Objektgröße bzw. Kristallitgröße $L(t)$

Bei allen untersuchten Proben ist die Kristallitgröße $L(t)$ zunächst konstant. Dabei liegt $L(t)$ bei kurzen Zeiten für alle Proben in einem Bereich von $10\mu m$ bis $15\mu m$, das entspricht etwa 12 bis 18 Partikeldurchmessern ($2a \approx 0,820\mu m$). Bei Proben deutlich unterhalb des Glasbereichs setzt etwa zeitgleich mit dem steilen Anstieg in Kristallinität ein Wachstum der mittleren Kristallitgröße ein. Dieses Anwachsen ist bei Proben im Koexistenzbereich deutlicher ausgeprägt als dies für Proben oberhalb von Φ_m der Fall ist. Bei Proben oberhalb von Φ_g dagegen ist kein signifikanter Anstieg in der mittleren Objektgröße erkennbar.

6.4.2. Einfluss der Korngrenzen

Auskristallisierte Proben sind polykristallin, was eine grundlegende Bedingung für ein Debye-Scherrer-Experiment ist. Die Anzahl der Kristallite liegt typischerweise in der Größenordnung von 10^{14} Kristalliten pro m^3 . Entsprechend groß ist auch der Volumenanteil, den die Korngrenzen zwischen den Kristalliten einnehmen. Korngrenzen entstehen, wenn Kristallite beim Wachstum mit unterschiedlicher Orientierung aneinander stoßen. In einer Korngrenze sind regelmäßige Abfolgen bestimmter Strukturen, amorphe Strukturen sowie eine hohe Anzahl von Defekten zu finden [187]. Daher haben diese Korngrenzen keine kristalline Ordnung und tragen somit nicht zur kristallinen Streuintensität bei.

6.4.3. Bestimmung des festen bzw. kristallinen Anteils

Um korrekte Werte für die Kristallinität und den davon abhängigen Größen zu erhalten, ist es notwendig, die aus dem Pseudo-Voigt-Fit resultierende Peakfläche entsprechend zu normieren. Proben, die sich oberhalb des Schmelzvolumenbruchs Φ_m befinden und somit zu 100% auskristallisieren und deren Peakfläche im Verlauf der Messung in Sättigung läuft, werden auf den Run mit der größten Peakfläche normiert. Bei Proben im Koexistenzbereich und Proben nahe am Glasübergang, die im Laufe der Messzeit auf Grund der langsamen Kinetik nicht zu 100% kristallisieren, kann die Normierung nicht in dieser Art erfolgen. Um die Kristallinität zu bestimmen werden solche Proben mit einer Eichprobe verglichen.

6.4.3.1. Streuintensität eines kristallinen Sediments

Eine Probe, die zu 100% auskristallisiert, lässt sich durch langsames Absedimentieren der Partikel in einer fluiden Probe erzeugen. Ein solches Sediment bildet im Idealfall eine dichtest mögliche Kugel-

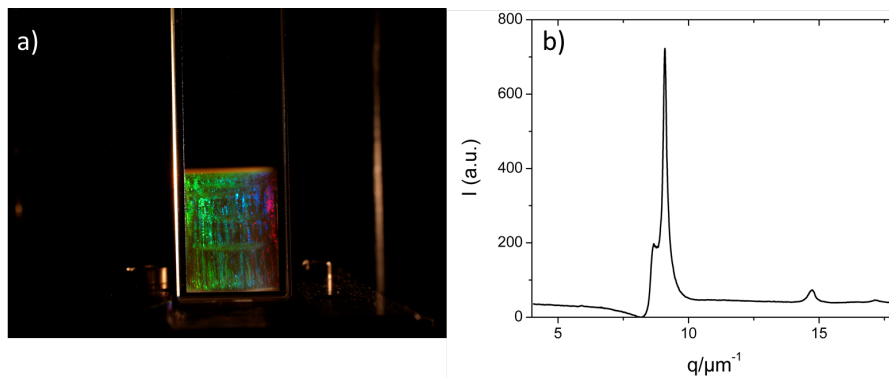


Abbildung 6.13.: a) Fotografie eines durch Sedimentation erzeugten kristallinen Sediments. Deutlich zu erkennen sind die für ein Sediment typischen kolumnaren Kristalle. Auf der Fotografie nicht zu erkennen ist der Überstand des Dispersionsmedium. Die horizontalen Grenzflächen zwischen den kolumnaren Kristallen sind dadurch entstanden, dass die Probe zur Kontrolle zwischenzeitlich aus der Zentrifuge herausgenommen und dann nicht in exakt gleicher Position wieder eingesetzt wurde. b) Zugehörige Streuintensität I_{solid} .

packung $\Phi_{cp} = 0,7405^{\text{VIII}}$. Da die Dichten von Dispersionsmedium und den verwendeten Mikrogel-Partikeln sehr ähnlich sind, benötigt die Herstellung eines rhcp-Sediments mit einer Höhe von 12 mm etwa 300 Tage Sedimentationszeit. Um den Vorgang der Sedimentation zu beschleunigen kann die Probe zentrifugiert werden. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die diffuse Bewegung der Partikel in lateraler Richtung im Verhältnis zur Sedimentation nicht zu gering ist, da sonst eine Anordnung in hexagonale dicht gepackte Lagen gestört wird und somit kein dicht gepacktes Sediment entsteht.

Zur Herstellung eines kristallinen Sediments wurde eine Probe mit einem Volumenbruch $\Phi = 0,2138$ und einem Volumen von $2,0 \text{ ml}$ präpariert. Die Probe wurde anschließend mit einer Beschleunigung von ca. $7g$ ($g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$) für 121 Tage zentrifugiert. Dieses wies die für Sedimentationskristalle typischen kolumnare Gefüge auf. Eine Fotografie der Probe zeigt Abbildung 6.13a). Die Streuintensität des Sediments wurde wie die übrigen Proben in der Bragg-Anlage gemessen.

Auch bei einem durch Sedimentation erzeugten Kristall liegen Korngrenzen zwischen den kolumnaren Kristalliten vor, die dem kristallinen Streusignal überlagert sind. Ein fluider Untergrund zur Anskalierung wurde durch Redispergierung die Sedimentationsprobe und anschließender Sedimentation bei einer Beschleunigung von etwa $80g$ erreicht. Das resultierende Sediment hat ein rcp-Struktur und dient als fluider Untergrund für das rhcp-Sediment. Die daraus erhaltene kristalline Streuintensität der Sedimentationsprobe zeigt Abbildung 6.13b).

6.4.3.2. Vergleich der Streuintensitäten und Peakflächennormierung

Da in unterschiedlichen Proben unterschiedliche Stapelparameter (vgl. Kapitel 4.3.2.1) auftreten und die Verteilung der Gesamtintensität auf die hcp- der fcc-Peaks abhängig vom Stapelparameter ist, kann die Kristallinität unterschiedlicher Proben nicht anhand des 111-fcc-Peaks verglichen werden.

Allerdings ergibt die Integration der Strukturparameter über die ersten vier Peaks (100-hcp, 002-hcp, 101-hcp, 200-hcp) bei Proben mit unterschiedlichem Stapelparameter aber gleichem Volumenbruch (und somit gleicher Kristallinität) annähernd gleiche Werte. Dies wurde anhand von berechneten Strukturparametern überprüft (siehe Abbildung 6.14). Die Abweichungen in den so bestimmten Gesam-

^{VIII}Im Experiment treten kolumnare Kristalle und Korngrenzen auf und ein Volumenbruch von Φ_{cp} wird nicht erreicht.

6. Statische Lichtstreuung (SLS)

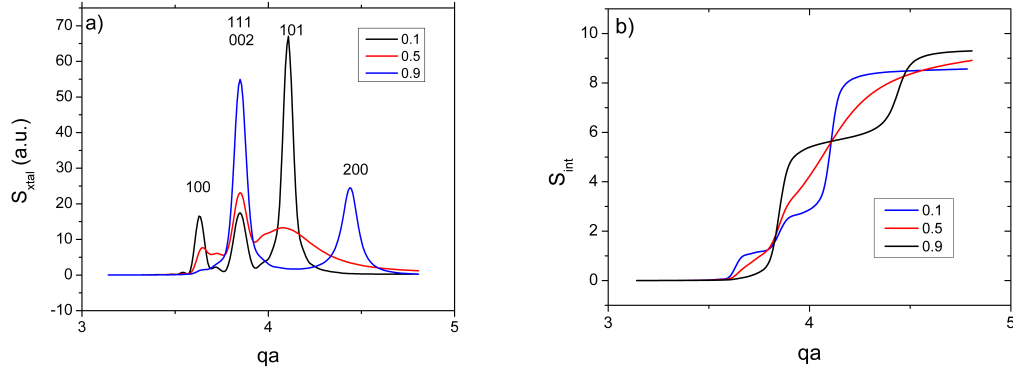


Abbildung 6.14.: a) Strukturfaktoren und b) integrierte Peakflächen von Proben mit gleichem Volumenbruch aber unterschiedlichem Stapelparameter.

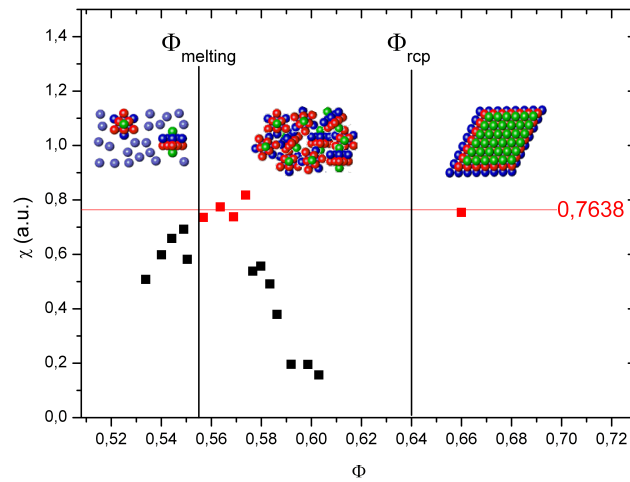


Abbildung 6.15.: Normierte, integrierte Peakfläche χ (Gleichung 6.16) in Abhängigkeit vom Volumenbruch für unterschiedliche Proben.
 rot: Proben, die zu 100% auskristallisiert sind.
 schwarz: Proben, die nicht zu 100% auskristallisieren

tintensitäten betragen weniger als 10% bei einer Variation des Stapelparameters α im Bereich von 0, 1 (vorwiegend hcp) bis 0, 9 (vorwiegend fcc). Daher wird zum Vergleich der kristallinen Struktur­faktoren die integrierte Peakfläche der vier Hauptpeaks verwendet. Diese wird im folgenden als S_{int} bezeichnet. Da die Peakfläche proportional zur eingestrahlten Intensität I_0 und zur Anzahl der kristallin geordneten Objekte ist, muss die ermittelte Streuintensität noch auf I_0 und Volumenbruch Φ_{solid} bzw. die Anzahl­dichte n_p normiert werden. Zum Vergleich der Peakflächen muss die folgende Größe betrachtet werden.

$$\chi = \frac{S_{\text{int}}}{I_0} \frac{1}{\Phi_{\text{solid}}}. \quad (6.16)$$

Diese Größe ist für Proben, die sich oberhalb des Schmelzvolumenbruchs befinden und zu 100% auskristallisiert sind, und für die Sedimentprobe in Abbildung 6.15 dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Werte für die zu 100% auskristallisierten Proben und das kristalline Sediment zeigen, dass dieses

Verfahren zur Peakflächennormierung geeignet ist. Der Mittelwert der vollkristallinen Proben beträgt

$$\bar{\chi}=0,764 \pm 0,015$$

und wird mit dem Wert einer zu 100% auskristallisierten Probe gleichgesetzt. Den übrigen Proben, die nicht zu 100% auskristallisieren, kann durch folgende Normierung eine Kristallinität zugeordnet werden.

$$X(t_{last}) = \frac{\chi(t_{last})}{\bar{\chi}} = \frac{1}{\bar{\chi}} \cdot \frac{S_{int}(t_{last})}{I_0 \Phi_{solid}(t_{last})}$$

7. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Messung der Dynamik in einem System kann entweder im Realraum mittels unterschiedlicher Mikroskopiemethoden oder im Impulsraum mittels unterschiedlicher Streumethoden erfolgen. In der vorliegenden Arbeit kamen nur Streumethoden zum Einsatz.

Bei der Untersuchung der Dynamik in atomaren und molekularen Systemen kommt meist die Rayleigh-Brillouin-Spektroskopie zum Einsatz. Dabei geben die Halbwertsbreite der Rayleighlinie und die Lage und Halbwertsbreiten der Brillouinlinien Aufschluss über die Dynamik im untersuchten System. Allerdings sind die charakteristischen Zeiten, die in kolloidalen Systemen auftreten, sehr viel größer als in molekularen oder atomaren Systemen, wodurch die Frequenzverbreiterungen und die Linienverschiebung unter das Auflösungsvermögen von gebräuchlichen Spektrometern fällt. Daher ist die Bestimmung der Partikeldynamik in kolloidalen Suspensionen mit interferometrischen Methoden schwer bzw. nicht möglich.

Einen anderen Zugang zur Dynamik in mesoskopischen Systemen bietet die dynamische Lichtstreuung (DLS). Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren wird nicht die spektrale Dichte $S(\omega)$, sondern die zeitlichen Intensitätsfluktuationen des gestreuten Lichts in Form der Intensitätsautokorrelationsfunktion $G^{(2)}(q, \tau)$ gemessen. Beide Messgrößen sind äquivalent und über eine Fouriertransformation miteinander verknüpft. Der Vorteil der DLS gegenüber spektroskopischen Methoden ergibt sich aus der Betrachtung der Fouriertransformation einer typischen Rayleigh-Linie (Lorentzkurve).

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta\omega}{\omega^2 + (\delta\omega)^2} \exp(-i\omega t) d\omega \propto \exp(-\delta\omega \cdot t)$$
$$\delta\omega = \frac{1}{\tau_c}$$

Eine schmale Linienbreite $\delta\omega$ korrespondiert zu einem langsamen zeitlichen Abfall bzw. einer größeren Zeitkonstante τ_c der Autokorrelationsfunktion (siehe Abbildung 7.1) und umgekehrt. Dieser zeitliche Abfall wird bei der DLS gemessen.

7.1. Prinzip der DLS

DLS mit kohärentem Licht im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts ist eine etablierte Methode bei der Untersuchung von dynamischen Eigenschaften in kolloidalen Suspensionen (Polymerlösung, Mikroemulsionströpfchen, etc.) [191, 29, 165, 154]. Sie wird in der Literatur auch häufig als Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS) bezeichnet. Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Daher soll im Folgenden kurz auf die wesentlichen Eigenschaften und die zur Auswertung benötigten Formeln eingegangen werden. Eine allgemeine theoretische Betrachtung findet sich in diversen Lehrbüchern [36, 120, 48, 165, 29, 154].

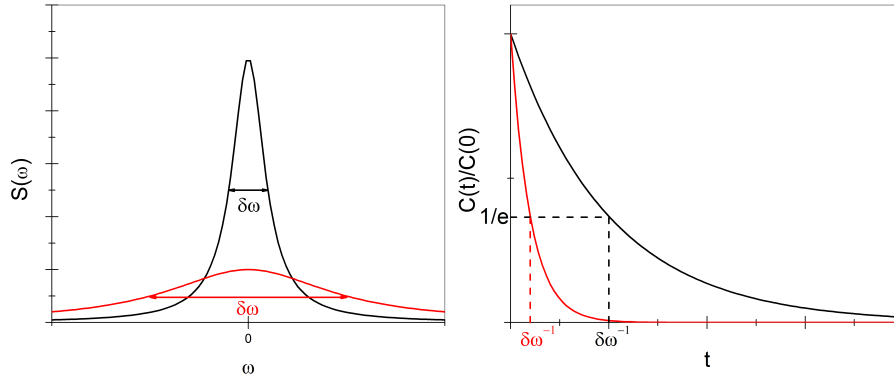


Abbildung 7.1.: Spektrallinie bzw. dynamische Strukturfaktor $S(q, \omega)$ und zugehörige Autokorrelationsfunktion $C(t)$ für zwei unterschiedliche Linienbreiten.

7.1.1. Experimenteller Aufbau

Abbildung 7.2 zeigt schematisch den Aufbau eines DLS-Experiments, wie es auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Er ist ähnlich dem Aufbau eines SLS-Experiments, wobei im Unterschied zu diesem ein möglichst kleines Probenvolumen ausgeleuchtet und detektiert wird. Darauf wird in Kapitel 7.1.2 noch näher eingegangen.

Bei der kohärenten Beleuchtung einer kolloidalen Suspension kommt es auf Grund der dynamischen Prozesse in der Probe (Brownsche Bewegung) zu einer zeitlichen Fluktuation der Partikelkonfiguration im beleuchteten Volumen. Dadurch ändert sich die Phasenbeziehung der von den Partikeln gestreuten, elektromagnetischen Welle (Änderung der Interferenzbedingung), was zu einer zeitlichen Fluktuation des gestreuten, elektrischen Feldes $E(q, t)$ bzw. der Streuintensität $I(q, t)$ führt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der homodynen Lichtstreuung verwendet, bei der die zeitlichen Fluktuationen der Intensität miteinander korreliert werden. Diese Größe wird als Intensitätsautokorrelationsfunktion (IAKF) $G^{(2)}(q, t, \tau)$ bezeichnet und es gilt

$$G^{(2)}(q, t, \tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t+t')I^*(t+t'+\tau)dt' = \langle I(q, t)I^*(q, t+\tau) \rangle_T. \quad (7.1)$$

t ist die Einstiegszeit für die Berechnung der Korrelation und τ die Korrelationszeit. Für ergodische Proben ist die Dynamik per Definition unabhängig vom Zeitpunkt t . Im Folgenden wird daher auf die Angabe der Variablen t in den Autokorrelationsfunktion (AKF) verzichtet und $t = 0$ gesetzt. Relevant wird die Zeit t bei der Betrachtung der zeitlichen Veränderung der Dynamik in nichtergodischen Proben. Darauf wird am Ende des Kapitels eingegangen.

Die Messung der Intensität erfolgt mittels eines Photomultipliers im photon counting mode. Dabei wird die Anzahl der Photonen n_i , die in einem gewissen Zeitintervall den Detektor erreichen, gezählt und anschließend die IAKF mit einem nachgeschalteten digitalen Hardwarekorrelator berechnet [192]. Daher wird diese Methode auch als PCS bezeichnet. Die IAKF $G^{(2)}$ für unterschiedliche, diskrete Korrelationszeiten ($k \cdot \Delta t$) berechnet sich zu

$$G^{(2)}(k \cdot \Delta t) = \sum_{i=1}^N n_i n_{i-k}, \quad k, i \in \mathbb{N},$$

wobei i und $i - k$ die Korrelationszeit $\tau = k \cdot \Delta t$ bestimmt. Die kürzeste Korrelationszeit Δt liegt

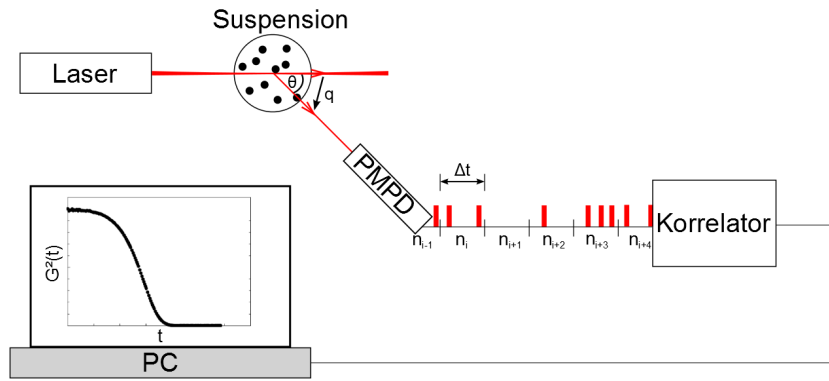


Abbildung 7.2.: Schematische Skizze eines DLS-Experiments mit Photomultiplier und Hardwarekorrelator.

typischerweise im Bereich von $25ns$.

Bei weiteren Datenanalyse von DLS-Experimenten werden meist normierte AKF betrachtet. Die normierte IAKF ist gegeben durch

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{G^{(2)}(q, \tau)}{G^{(2)}(q, \tau \rightarrow \infty)} = \frac{\langle I(q, 0)I^*(q, \tau) \rangle}{\langle I(q) \rangle^2}.$$

Ist die Probe ergodisch, d.h. das Ensemblemittel ist gleich dem Zeitmittel, durchlaufen die Partikel während der Messzeit den kompletten Phasenraum. Unter dieser Bedingung ist die normierte IAKF, die sich im DLS-Experiment aus einer Zeitmittelung

$$\langle g^{(2)}(q, \tau) \rangle_T = g_T^{(2)}(q, \tau)$$

ergibt identisch mit der ensemblemittelten IAKF

$$\langle g^{(2)}(q, \tau) \rangle_E = g_E^{(2)}(q, \tau).$$

Mit Hilfe der Siegert-Relation lässt sich $g_T^{(2)}(q, \tau)$ in die normierte Feld-AKF $g^{(1)}(q, \tau)$ überführen [29]. $g^{(1)}(q, \tau)$ ist identisch mit dem in Kapitel 5.2 bereits eingeführten, normierten dynamischen Strukturfaktor $f(q, \tau)$, der die Partikeldynamik im reziproken Raum beschreibt.

$$\begin{aligned} g_{T,E}^{(2)}(q, \tau) &= 1 + \beta |g^{(1)}(q, \tau)|^2 = 1 + \beta |f(q, \tau)|^2 \\ \Rightarrow f(q, \tau) &= \sqrt{\left(\frac{g^{(2)}(q, \tau) - 1}{\beta} \right)} \end{aligned} \quad (7.2)$$

β wird als Kohärenzfaktor, dynamischer Signalkontrast oder Intercept bezeichnet.

7.1.2. Kohärenzfaktor β und Specklemuster

Der Kohärenzfaktor β in Gleichung 7.2 ist im Idealfall umgekehrt proportional zur Anzahl der detektierten Kohärenzflächen bzw. Speckles. Ein Speckle bzw. Specklemuster entsteht, wenn kohärentes Licht auf Strukturen trifft, die Inhomogenitäten in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichts aufweisen. Im Fernfeld lässt sich ein Streumuster von hellen und dunklen Flecken beobachten. Diese entstehen, wenn gestreute Felder mit idealer Kohärenzbeziehung unter gleichem q -Vektor überlagert werden. Ein Speckle stellt somit selbst eine Fläche idealer räumlicher Kohärenz dar. In Ab-

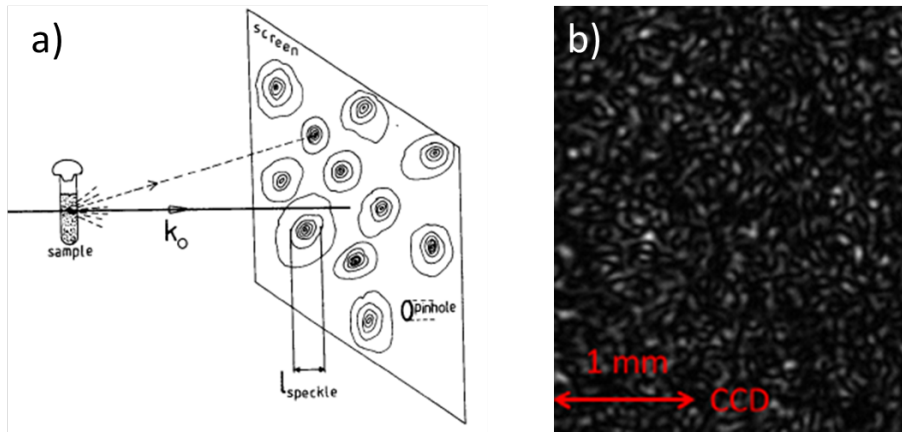


Abbildung 7.3.: a) Schematische Darstellung des Specklemusters bei einem Streuexperiment [48].
 b) CCD-Aufnahme eines Specklemusters [69].

Abbildung 7.3a) ist schematisch das Specklemuster einer kolloidalen Suspension dargestellt. 7.3b) zeigt die CCD-Aufnahme eines Specklemusters im Experiment. Dunkle Flächen entstehen durch eine überwiegend destruktive und helle Flächen durch eine überwiegend konstruktive Überlagerung. Weist das beleuchtete Objekt keine periodischen Strukturen auf, so ist das Specklemuster vollkommen zufällig. Die Größe der Kohärenzfläche bzw. eines Speckles kann grob abgeschätzt werden [48].

$$l_{\text{speckle}} \approx \frac{2\pi r_D}{V_s^{1/3} q_0} \left| \frac{1}{\sin\Theta_S} \right| \quad (7.3)$$

Dabei sind $q_0 = \frac{4\pi n_s}{\lambda}$, λ die Wellenlänge, n_s Brechungsindex der Suspension, r_D der Abstand des Streuschirms vom Streuvolumen und a der Radius des Streuvolumens. Bei typischen DLS-Experimenten liegt die Ausdehnung eines Speckles bei ca. $10\text{-}100 \mu\text{m}^2$.

Die Partikelbewegungen in der Suspension führen zu zeitlichen Fluktuationen des Specklemusters, die bei einem DLS-Experiment detektiert werden. Im Idealfall werden bei einem DLS-Experiment nur die Intensitätsfluktuationen eines Speckles gemessen. Der Kohärenzfaktor wäre in diesem Fall gleich eins.

$$\beta_{\text{ideal}} = 1$$

Bei Detektion mehrerer Speckles sinkt die Amplitude der Intensitätsfluktuationen und der Kohärenzfaktor β wird kleiner eins, da eine Korrelation der zeitlichen Intensitätsfluktuationen einzelner Speckles untereinander nicht gegeben ist. Im Grenzfall vieler Speckles würde man wie bei einem SLS-Experiment zu jedem Korrelationszeitpunkt τ nur die ensemblegemittelte Intensität messen.

Bei DLS-Experimenten wird ein kleines Streuvolumen bzw. ein kleiner Laserstrahldurchmesser verwendet. Dadurch wird gemäß Gleichung 7.3 eine große Ausdehnung der Speckles erreicht und somit die Selektion nur eines Speckles über zwei Pinholes erleichtert sowie die detektierbare Lichtintensität maximiert.

Ein anderer Zugang ergibt sich durch die Verwendung von Singlemode-Fasern. In einer solchen Faser kann nur die fundamentale Grundmode (TEM_{00}) propagieren, wodurch eine kohärente Detektion erreicht wird. Neben der Anzahl der detektierten Speckles reduziert sich der Wert von β durch Justagefehler, mangelnde Kohärenz des eingestrahnten Laserlichts etc. β ist daher ein apparativer Faktor und kleiner eins.

7.1.3. Diffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien

Mit Hilfe von DLS-Messungen lassen sich aus der ISF $f(q, t)$ die dynamischen Eigenschaften der kolloidalen Suspension wie z.B. Diffusionskoeffizienten bestimmen (vgl. Kapitel 5.2). Die Messung an hochverdünnten Suspensionen zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten der dispergierten Phase ist eine Standardmethode, um hydrodynamische Radien von Makromolekülen wie z.B. Proteinen in relativ kurzer Messzeit (wenige Minuten) zu bestimmen [154]. Neben der kurzen Messzeit liegt ein weiterer Vorteil in der Tatsache, dass bei der Analyse nur wenige Eigenschaften des Dispersionsmediums bzw. der Suspension (Viskosität des Dispersionsmediums η und Brechungsindex der Suspension n_s) bekannt sein müssen.

7.1.3.1. Kumulantenanalyse

Die Diffusionskoeffizienten werden in der vorliegenden Arbeit mit der Methode der Kumulantenanalyse bestimmt und ist eine Standardmethode bei der Auswertung von DLS-Experimenten [29, 154]. Bei dieser Analyse wird an die logarithmierte, normierte IAKF ein Polynom (beliebiger) Ordnung angepasst.

$$\ln(g^{(2)}(q, \tau) - 1) = \ln\beta - K_1\tau + \frac{1}{2}K_2\tau^2 + \dots$$

In der Praxis hat sich die Verwendung eines Polynoms zweiter Ordnung bewährt.

Im Kurzzeitbereich besteht zwischen dem Koeffizient K_1 und dem kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten aus Kapitel 5.2.1 der folgende funktionale Zusammenhang.

$$K_1 = 2 \cdot q^2 D_c^{short}(q).$$

Als Einstieg für den Kurzzeitbereich wurde in der vorliegenden Arbeit in Wert von $\tau_s = 2,4 \mu s$ gewählt. Unterhalb dieser Zeit kommen charakteristische Eigenschaften der Detektionseinheit (beispielsweise Totzeiteffekte, Nachpulsen, etc.) zum tragen, die den eigentlichen Verlauf der Autokorrelationsfunktion verfälschen [115]. Als Kriterium für die obere Grenze wurde festgelegt, dass bei dieser Zeit der Korrelationswert auf 90% des Startwertes $0,9 \cdot \ln(g^{(2)}(q, \tau_s) - 1)$ abgefallen ist.

Für sphärische Partikel lassen sich mit Hilfe der DLS an hochverdünnten Suspensionen sowohl der mittlere hydrodynamische Radius als auch die Radienpolydispersität bestimmen. Zudem erhält man den Kohärenzfaktor β , der zur Berechnung der dynamischen Strukturformfaktoren nach Gleichung 7.2 benötigt wird. Auf das Verfahren zur Bestimmung der Radien und Radienpolydispersität, das bei der Probencharakterisierung in Kapitel 8 verwendet wurde, wird im Folgenden näher eingegangen.

7.1.3.2. Radienpolydispersität

Die Bestimmung des hydrodynamischen Radius kann bei einem monodispersen System prinzipiell bei jedem beliebigen Streuvektor q erfolgen. Liegt allerdings eine gewisse Radienpolydispersität vor, variiert die gestreute Intensität mit dem Partikelformfaktor $I(q) \propto P(q)$ (vgl. Kapitel 6.1.6). Daher ist der Beitrag von Partikeln mit einem bestimmten Radius a_i zur Gesamtstreuintensität vom betrachteten Streuvektor q und ihrer Anzahl N_i im Streuvolumen abhängig. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten $D_m(q)$ bzw. hydrodynamischen Radien a zeigen eine für die Partikelgrößenverteilung charakteristische Variation mit dem betrachteten Streuvektor q . Die Variation kann analytisch erfasst werden und

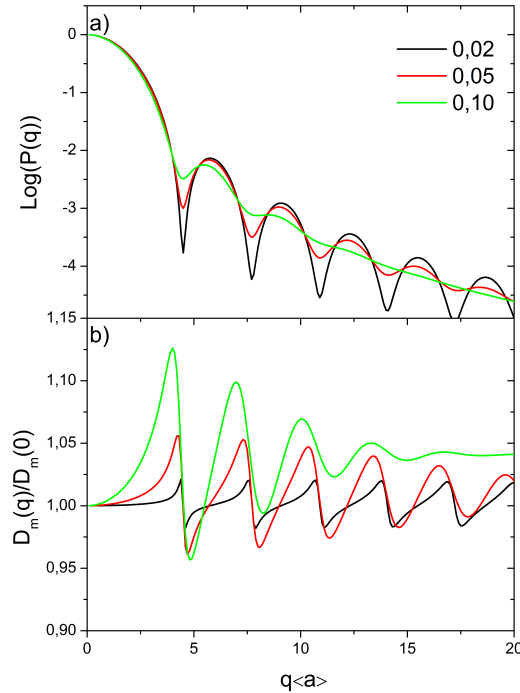


Abbildung 7.4.: a) Polydisperse Formfaktoren $P(q)$ und
 b) Diffusionskoeffizienten $D_m(q)/D_m(0)$ berechnet nach Gleichung 7.4
 für die in der Legende angegebenen Polydispersitäten.

berechnet sich unter Annahme einer gewissen Größenverteilung $G(a, a_0, \sigma)$ zu

$$D_m(q) = \frac{\int_0^\infty |b(0, a)|^2 P(q, a) D(a) G(a, a_0, \sigma) da}{\int_0^\infty |b(0, a)|^2 P(q, a) G(a, a_0, \sigma) da} = \frac{\int_0^\infty a^6 P(q, a) \frac{k_B T}{6\pi\eta a} G(a, a_0, \sigma) da}{\int_0^\infty a^6 P(q, a) G(a, a_0, \sigma) da}. \quad (7.4)$$

Abbildung 7.4a) zeigt die polydispersen Formfaktoren $P(q)$ für Systeme mit unterschiedlicher Polydispersität σ , aber gleichem mittleren Radius $\langle a \rangle$. Die korrespondierenden Diffusionskoeffizienten $D_m(q)/D_m(0)$ berechnet nach Gleichung 7.4 zeigt Abbildung 7.4b). Bereits kleine Radienpolydispersitäten ($\sigma \approx 0,01$) führen zu einer signifikanten Variation der gemessenen hydrodynamischen Radien [168]. Dabei ist gut zu erkennen, dass bei q -Werten links des Formfaktorminimums größere Diffusionskoeffizienten und somit kleinere hydrodynamische Radien und bei q -Werten rechts des Formfaktorminimums kleinere Diffusionskoeffizienten und daher größere hydrodynamische Radien gemessen werden.

Zur Bestimmung des mittleren Radius und der Partikelgrößenverteilung werden die gemessenen hydrodynamischen Radien unter Annahme einer Verteilungsfunktion gefittet. Eine solche Analyse wird in Kapitel 8.5.1 bei der Charakterisierung des Probensystems durchgeführt.

7.1.4. Einfluss der Mehrfachstreuung

Die genannten Zusammenhänge zwischen der IAKF und den dynamischen Eigenschaften des Systems sind nur gültig für Einfachstreuungsprozesse. Eine wichtige Voraussetzung für konventionelle DLS-Experimente ist daher, dass Effekte durch Mehrfachstreuung vernachlässigt werden können, das System also möglichst transparent ist. Mehrfachstreuungsprozesse führen unter anderem zu einem schnelleren Abfall der Autokorrelationsfunktion im Kurzzeitbereich [166, 193, 47, 48]. Alle in dieser Arbeit verwendeten

Proben zeigen nur sehr schwache Mehrfachstreuung, so dass der Einfluss vernachlässigbar klein ist.

7.2. Nichtergodische Proben

In der vorliegenden Arbeit wurde neben der Dynamik von ergodischen Systemen (stabiles Fluid) auch die Dynamik von nichtergodischen Systemen (metastabiles Fluid, Kristall, Glas) untersucht. Wie bereits erwähnt, ist es bei nichtergodischen Proben nicht ohne weiteres möglich, mit Hilfe der Siegert-Relation aus der in einem konventionellen DLS-Experiment gemessenen IAKF den für die Dynamik relevanten dynamischen Strukturfaktor zu erhalten.

Eine nichtergodische Probe besteht aus vielen Subensembles mit unterschiedlicher Partikeldynamik. Wird an verschiedenen Orten der Probe gemessen, ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse für die IAKF. Da die Partikel nicht mehr den gesamten Phasenraum erkunden können, erhält man aus einer solchen Messung lediglich eine zeitgemittelte IAKF $g_{j,T}^{(2)}(q, \tau)$ für das betrachtete Subensemble j . Zeitmittelung und Ensemblemittelung sind somit nicht identisch und die Voraussetzung für die Anwendung der Siegert-Relation ist nicht länger gegeben.

Aus der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung einer ensemblegemittelten IAKF bekannt, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

Die brute force-Methode [170, 143]:

Wie bereits erwähnt, ist es möglich, die IAKF für einzelne Subensembles j zu bestimmen, indem der betrachtete Probenort und somit das Ensemble variiert wird. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, viele unterschiedliche Subensembles j zu messen und darüber eine ensemblegemittelte IAKF zu erhalten.

$$g_{E(N)}^{(2)}(q, \tau) = \frac{N \sum_{j=1}^N \langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle_{j,T}}{\left| \sum_{j=1}^N \langle I(q, t) \rangle_T^{(j)} \right|^2} = \frac{1}{N} \frac{\sum_{j=1}^N \langle I(q) \rangle_{j,T}^2 \cdot g_{j,T}^{(2)}(q, \tau)}{\langle I(q) \rangle_E^2} \quad (7.5)$$

Für einen hinreichend genauen Wert für das Ensemblemittel sind viele Einzelmessungen notwendig. Die Methode ist sehr zeitaufwendig und daher nur für Proben geeignet, die im Zeitraum der Messung keine Veränderung der Dynamik zeigen.

Interleaved Sampling-Methode [144]

Bei der Interleaved Sampling-Methode wird eine Probe in einer zylindrischen Küvette präpariert. Die Probe wird während der Messung schrittweise rotiert, so dass sie nach einer festen Anzahl von Schritten wieder in die Ausgangsposition gelangt. Bei der Probenrotation werden in äquidistanten Zeitschritten äquidistante Winkelschritte durchfahren. Zu jedem eingestellten Winkel wird parallel und unabhängig eine Korrelationsfunktion mit einem speziellen Hardwarekorrelator bestimmt. Das betrachtete Partikelensemble ist für jeden eingestellten Winkel unterschiedlich. Auf diese Art können viele Korrelationsfunktionen unterschiedlicher Ensembles aufgenommen werden.

Eine experimentelle Schwierigkeit besteht darin, dass pro Umlauf immer genau derselbe Speckle bzw. Probenort vom Detektor erfasst werden muss, damit die IAKF für dieses Subensemble bestimmt werden kann. Zudem sind bei dieser Methode die detektierbaren Korrelationszeiten durch die Rotationsgeschwindigkeit auf ein ganzzahliges Vielfaches der Periodendauer beschränkt. Die untere Grenze liegt bei ungefähr einer Sekunde.

7. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Das Interleaved Sampling stellt eine elegante Lösung der brute force-Methode dar. Allerdings werden hohe Anforderungen an Justage, Hard- und Software gestellt.

Echo-Methode [157]

Die Echo-Methode ist ähnlich der Interleaved Sampling-Methode. Die Probe wird gedreht und der Intensitätsverlauf mit hoher Zeitaufösung detektiert. Nach der Messung wird mit Hilfe eines Softwarekorrelators die IAKF berechnet. Bei Zeiten, die einer vollen Umdrehung entsprechen, wird der selbe Speckle detektiert. Daher treten in der IAKF Peaks (Echos) mit der Periodizität der Umlaufzeit auf. Aus der Höhe und der Fläche der Peaks lässt sich anschließend die IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau)$ für ganzzahlige Vielfache der Umlaufzeit T berechnen.

Pusey-van Megen(PvM)-Verfahren [143, 170]

Für strikt nichtergodische Systeme wurde von Pusey und van Megen ein Mittelungsverfahren entwickelt, welches erlaubt, aus einer einzelnen DLS-Messung und der daraus resultierenden IAKF den dynamischen Strukturfaktor zu berechnen. Voraussetzung dafür ist, dass die ensemblemittelte Streuintensität $\langle I(q, \tau) \rangle_E$ bekannt ist.

In der Praxis werden jedoch häufig mehrere IAKF an verschiedenen Probenpositionen gemessen, um die Statistik zu verbessern. Der dynamische Strukturfaktor berechnet sich im PvM-Verfahren wie folgt [141].

$$g^{(1)}(q, \tau) = 1 + \frac{\langle I(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_E} \left(\sqrt{1 + g_T^{(2)}(q, \tau) - \frac{\langle I(q, 0)^2 \rangle_T}{\langle I(q, \tau) \rangle_T^2}} - 1 \right). \quad (7.6)$$

Der Ausdruck $\frac{\langle I(q, 0)^2 \rangle_T}{\langle I(q, t) \rangle_T^2} = g_T^{(2)}(q, 0)$ ist identisch mit dem Intercept.

Die ensemblemittelte Zählrate ergibt sich über eine Messung der Intensität bei Rotation oder Translation der Probe vor und nach der Messung. Voraussetzung für die Anwendung des PvM-Verfahrens ist ein hoher Kohärenzfaktor nahe dem Wert 1 während der Korrelationsmessung und eine große Zahl an Subensembles bei der Bestimmung der gemittelten Streuintensität.

Multi-Speckle-Korrelationsspektroskopie (MSCS) [105, 23]

Die Grundidee dieser Methode beruht darauf, durch die Verwendung eines Flächendetektors (CCD-Kamera) die zeitlichen Intensitätsfluktuationen einer großen Anzahl unabhängiger Speckles simultan zu messen. Die IAKF wird für jeden Speckle mit Hilfe eines Softwarekorrelators berechnet und die Ergebnisse nach der brute force-Methode gemittelt. Anschließend wird über der Siegert-Relation der dynamische Strukturfaktor bestimmt.

Zur Messung der Dynamik nichtergodischer Proben und dynamischer Heterogenitäten wurde in unserer Arbeitsgruppe von S. Golde im Rahmen seiner Diplomarbeit eine solche MSCS-Anlage aufgebaut [69]. Die in dieser Arbeit verwendeten Messungen der Erstarrungsdynamik wurden von S. Golde an dieser Anlage durchgeführt.

7.3. Weitere Ausführungen zur MSCS

Abbildung 7.5 zeigt eine Schemazeichnung des verwendeten, kombinierten MSCS- und SLS-Experiments. Eine detaillierte Beschreibung gibt [69]. Da in der vorliegenden Arbeit für die zeitaufgelösten SLS-

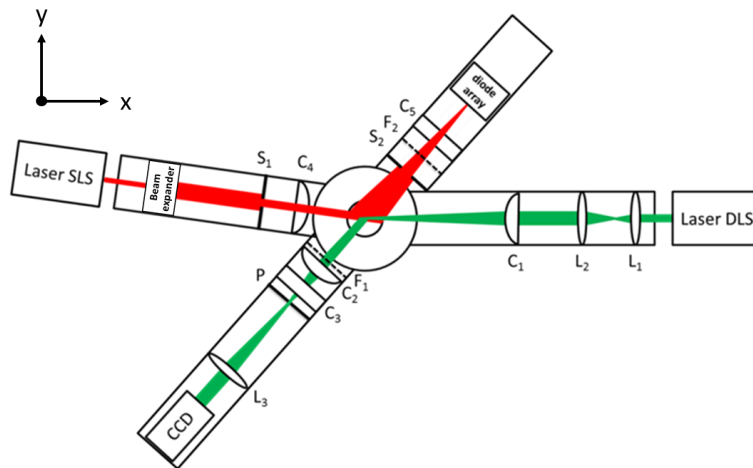


Abbildung 7.5.: Schemazeichnung des kombinierten Multispeckle- und SLS-Experiments [69].

Messungen die in Kapitel 6.2 beschriebene Bragg-Anlage verwendet wurde, wird im Folgenden nur auf das Prinzip der MSCS eingegangen.

Für die DLS-Messung wird die Probe mit einem Laser der Wellenlänge 532 nm beleuchtet. Der Strahl wird durch die Linsenanordnung in der y -Richtung sehr fein fokussiert, so dass die Strahltaile in der Mitte der Probe eine Ausdehnung von ca. $40\text{ }\mu\text{m}$ hat. In der z -Richtung dagegen ist der Beleuchtungsstrahl im Gegensatz zu konventionellen DLS-Experimenten nicht fokussiert, sondern weist eine Ausdehnung von etwa 5 mm auf. Durch Verwendung eines Pinholes und einer entsprechenden Anordnung von Empfangslinsen ist gewährleistet, dass sowohl eine Streuvektorselektion als auch eine räumliche Abbildung des beleuchteten Probenvolumens auf den CCD erreicht wird.

Die Datenaufnahme erfolgt mit einem Kamerasystem der Stemmer Imaging GmbH. Die kleinstmögliche Korrelationszeit ist durch die maximale Aufnahmegeschwindigkeit der Kamera (200 frames per second) auf 5 ms beschränkt. Im Anschluss an die Datenaufnahme werden Subensembles anhand der Einzelaufnahmen identifiziert. Typischerweise liegt die Anzahl der verwendeten Subensembles bei ≈ 1000 . Anschließend wird mittels Software-Correlation (SC) für jedes einzelne Subensemble die IAKF $g_{j,T}^{(2)}(q, \tau)$ berechnet. Aus diesen werden gemäß der brute force-Methode die ensembledgemittelte IAKF und über die Siegert-Relation der dynamische Strukturfaktor bestimmt.

Messablauf

Für die Messung der Dynamik an der MSCS werden wie bei der konventionellen DLS-Messung zylindrische Quarzküvetten mit einem Außen- bzw. Innendurchmesser von 10 mm bzw. 8 mm verwendet. Vor dem Start der Messung werden die Proben durch Scherschmelzen auf einem Rotationsmischer ($f \approx 0,5\text{ Hz}$) in den Zustand einer metastabilen Schmelze gebracht. Um zu gewährleisten, dass auf Grund der hohen Viskosität der Suspension keine Artefakte bzw. Strömungen auf Grund von am Küvettenrand herunterlaufendem Lösungsmittel entstehen, wurde in die Proben zusätzlich ein Magnetrührer eingebracht. Nach Beendigung des Scherschmelzvorgangs auf dem Rotationsmischer werden die Proben für etwa drei Stunden senkrecht aufgestellt und mittels Magnetrührer ($f \approx 4\text{ Hz}$) im metastabilen Zustand gehalten. Nach Stoppen des Magnetrührers wird die Küvette in das Indexmatchbad eingesetzt und zwei Minuten nach Beendigung des Scherschmelzvorgangs die Messung gestartet.

Die DLS-Messungen in dieser Arbeit wurden bei einem festen Streuwinkel von $\Theta_{DLS} = 26,95^\circ$ durchgeführt. Der zugehörige Streuvektor von $q_{max} = 8,8\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ korrespondiert dabei mit dem ersten

Strukturfaktormaximum von hochkonzentrierten Proben der hier verwendeten Partikelsorte CA519. Gemessen wurde bei einer Raumtemperatur von $T = 23,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

7.3.1. Zeitaufgelöster dynamischer Strukturfaktor $f(q, t_w, \tau)$

In Kapitel 10 wird die zeitliche Veränderung der Dynamik beim Erstarrungsvorgang quantitativ untersucht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Korrelationen von Struktur- und Dynamikentwicklung bei Kristallisation und Verglasung eines kolloidalen HK-Systems sowie auf einem Vergleich dieser beiden Erstarrungsvorgänge. Für diese Analyse wird ein wartezeitabhängiger dynamischer Strukturfaktor benötigt.

In ergodischen Proben ist der Einstiegzeitpunkt t bei der Berechnung der IAKF (Gleichung 7.1) irrelevant. Für nichtergodische Systeme hingegen kann eine Zeitabhängigkeit des dynamischen Strukturfaktors auftreten. Anhand einer kristallisierenden Probe kann dies gut erläutert werden. Zu Beginn liegt eine metastabile Schmelze vor und es ist zu erwarten, dass die Dynamik der eines Fluids ähnelt. Mit zunehmender Wartezeit werden die Bereiche mit kristallin geordneten Partikeln zunehmen und die Bereiche mit fluid geordneten Partikeln abnehmen. Die gemessene Dynamik wird sich daher ebenfalls verändern, bis bei vollauskristallisierten Proben das gesamte Volumen von kristallin geordneten Partikeln belegt ist und die Dynamik stationär wird.

Im Folgenden müssen daher zwei Zeiten unterschieden werden. Zum einen die Wartezeit t_w , die seit Beendigung des Scherschmelzvorgangs vergangen ist. Diese Zeit erstreckt sich von einigen Minuten (Start der Messung nach Beendigung des Scherschmelzvorgangs) bis hin zu mehreren Tagen (Ende des Experiments). Zum anderen die Korrelationszeit τ . Diese liegt im Fall der MSCS typischerweise in der Größenordnung von einigen Millisekunden bis zu einigen Minuten.

Durch die MSCS-Anlage und der Auswertung mittels SC kann aus einer Einzelmessung die IAKF zu unterschiedlichen Wartezeiten t_w berechnet werden. Das ist bei konventionellen DLS-Experimenten mit einem Hardwarekorrelator nicht möglich. Durch die SC kann die zeitliche Veränderung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, t_w, \tau)$ untersucht und mit der zeitlichen Veränderung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$ aus den SLS-Messungen verglichen werden.

Abbildung 7.6a) zeigt den dynamischen Strukturfaktor $f(q_{max}, t_w, \tau)$ einer verglasenden Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,602$ für unterschiedliche Wartezeiten t_w . Deutlich zu erkennen ist, dass die Dynamik nicht stationär ist, sondern eine Wartezeitabhängigkeit aufweist. Die Werte von $f(q_{max}, t_w, \tau)$ steigen mit zunehmender Wartezeit für Korrelationszeiten $\tau \gtrsim 1\text{ s}$ (Langzeitbereich) monoton an, wohingegen die Werte $\tau < 1\text{ s}$ (Kurzzeitbereich) annähernd konstant bleiben. Dieses Verhalten ist typisch für kolloidale HK-Gläser und wird als Ageing bezeichnet. Auf dieses Phänomen wird in den Kapiteln 10.1.1 näher eingegangen.

7.3.2. Time-Resolved-Correlation (TRC)

Da alle Dynamikmessungen am gleichen Streuvektor q_{max} durchgeführt wurden, wird aus Gründen der Übersicht auf die explizite Angabe der Variable $q = q_{max}$ verzichtet. Zur quantitativen Analyse der zeitlichen Veränderung der dynamischen Eigenschaften im Kurz- und Langzeitbereich werden für die weitere Datenanalyse der Plateauwert f_P und der Langzeitwert f_{LT} der Korrelationsfunktion bestimmt. Der Plateauwert ist dabei definiert als der Wert der ISF beim Wendepunkt τ_{ms} (siehe Kapitel 5.2.3)

$$f_P = f(t_w, \tau_{ms}).$$

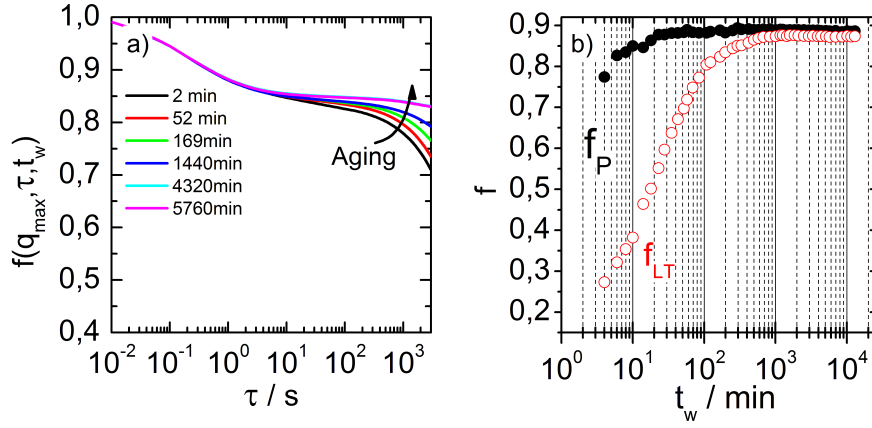


Abbildung 7.6.: a) Dynamischer Strukturfaktor $f(q_{\max}, t_w, \tau)$ bei den in der Legende angegebenen Wartezeiten t_w und

b) Plateau $f_P = f(t_w, \tau_{ms})$ und Langzeitwert $f_{LT} = f(t_w, 25\tau_{ms})$ für eine verglasende Probe mit $\Phi = 0,602 > \Phi_g$.

f_{LT} ist definiert als

$$f_{LT} = f(t_w, 25\tau_{ms})$$

und liegt somit im Bereich der α -Relaxation.

Die Berechnung der wartezeitabhängigen Korrelationswerte $f_P = f(t_w, \tau_{ms})$ und $f_{LT} = f(t_w, 25\tau_{ms})$ erfolgte nach dem Verfahren der TRC, die erstmals von Cipelletti et al. für die MSCS eingeführt wurde [43]. Bei diesem Verfahren werden stets Paare von Bildern, die von der CCD-Kamera aufgenommen wurden, miteinander korreliert. Die miteinander korrelierten Bilder haben einen festen Zeitabstand, der mit der Korrelationszeit τ identisch ist. Im Gegensatz zu einem konventionellen DLS-Experiment, bei dem die Korrelationszeit τ die unabhängige Variable ist (vgl. Abbildung 7.6a)), wird bei der TRC-Methode die Korrelationszeit τ bzw. der Zeitabstand der Bildpaare als fester Parameter gewählt und die Wartezeit t_w als unabhängige Variable verwendet. Die Korrelationsfunktion nach der TRC-Methode $c_I(t_w, \tau)$ berechnet sich gemäß

$$c_I(t_w, \tau) = \frac{\langle I_p(t_w)I_p(t_w + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t_w) \rangle_p \langle I_p(t_w + \tau) \rangle_p} - 1. \quad (7.7)$$

Dabei ist $I_p(t)$ die Intensität die zum Zeitpunkt t von Pixel p der CCD-Kamera detektiert wird und $\langle \rangle_p$ die Mittelung über alle Pixel^I. Weitere Details zur TRC und deren Anwendungsmöglichkeiten finden sich in [43, 132].

Nach der Methode der TRC werden für eine Wartezeit t_w zwei Bilder miteinander korreliert. Um die Statistik zu erhöhen, wurden in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung von f_P und f_{LT} mehrere Paare von Bildern mit festem (Korrelations-)Zeitabstand in einem Zeitfenster von $t_w - 0,5s$ bis $t_w + 0,5s$ ($\cong 10$ Bildpaaren) korreliert und die resultierenden $c_I(t_w, \tau)$ anschließend gemittelt.

Die so berechneten Plateau und Langzeitwerte einer Probe mit $\Phi = 0,602$ zeigt Abbildung 7.6b)^{II}.

^IAus einer Mittelung der nach Gleichung 7.7 berechneten Korrelationsfunktion $c_I(t_w, \tau)$ über die Wartezeit t_w resultiert die bekannte IAKF $g_2(\tau) - 1$ [43].

$$\langle c_I(t_w, \tau) \rangle_{t_w} = g_2(\tau) - 1$$

^{II}Die TRC wurde für kleine Wartezeiten eingesetzt. Bei langen Wartezeiten kann auch die klassische Methode verwendet werden. Durch die Berechnung der Plateau- und Langzeitwerte bei längeren Wartezeiten konnte eine Überlappung

7. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Man erkennt das bereits in Abbildung 7.6a) qualitativ beobachtete Verhalten, dass sich die Korrelationswerte im Langzeitbereich f_{LT} mit zunehmender Wartezeit t_w dem Plateauwert f_P annähern. Eine ausführliche Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Dynamik in kristallisierenden und verglasenden Proben ist Inhalt von Kapitel 10.

zwischen den Datenpunkten aus der TRC und der klassischen Methode erreicht werden. Die Verläufe der Datenpunkte aus beiden Methoden stimmen dabei gut überein.

Teil III.

Messergebnisse und Diskussion

8. Nachweis eines kolloidalen HK-Modellsystems

In einem HK-System ist das Phasenverhalten durch nur eine Variable, den Volumenbruch Φ , bestimmt. Es ist das einfachste Modellsystem, das sowohl einen Phasenübergang 1. Ordnung von fluid zu kristallin ($\Phi_f = 0,494$) als auch einen Glasübergang ($\Phi_g \approx 0,58$) aufweist. Inhalt dieser Arbeit ist es diese Phasenübergänge in HK-Systemen und somit Nicht-Gleichgewichtsphänomene zu untersuchen. Inhalt der Arbeit sind dabei im Einzelnen

- die Erstarrung einer metastabilen Schmelze und im Speziellen der Vorgang der Kristallisation und Verglasung (siehe Kapitel 9 und 10).
- die Dynamik stabiler und metastabiler Schmelzen und damit verbunden die Frage nach einem dynamischen Gefrierkriterium (siehe Kapitel 11).
- die homogene und heterogene Nukleation in schwach unterkühlten Schmelzen (siehe Kapitel 12).

8.1. Harte Kugeln im Experiment

Während in Simulation und Theorie eine HK-WW gefordert werden kann, ist die experimentelle Realisierung schwierig bzw. gar nicht möglich. Trotz dieser Einschränkung konnten sterisch stabilisierte Kolloidpartikel in der Vergangenheit mit großem Erfolg als Modellsysteme für harte Kugeln verwendet werden [216, 143, 124, 169, 24]. Doch gerade in den letzten Jahren kamen Zweifel an der Verwendung von kolloidalen Partikeln mit sterischer Stabilisierung als HK-Modellsystem auf [159, 177, 37]. Diese Zweifel sind insofern berechtigt, dass es auf Grund des Wirkungsprinzips der sterischen Stabilisierung (vgl. Kapitel 2.2.1) faktisch nicht möglich ist, ein unendlich scharfes und hartes WW-Potential zwischen den einzelnen Kolloidpartikeln zu erreichen. In kolloidalen Systemen liegt zudem immer eine gewisse Größenverteilung der Partikel vor. Ferner ist ein absolut ladungsfreies kolloidales System nur sehr schwer zu realisieren [159, 177, 37].

Jedoch ist die Experimentalphysik wie auch analytische Theorie und Simulation immer gewissen Limitierungen, Randbedingungen und Näherungen unterworfen, die den Gültigkeitsbereich einschränken. Viel wesentlicher ist es daher, die unterschiedlichen Eigenschaften des verwendeten kolloidalen Systems zu untersuchen und mit Ergebnissen aus Simulation und analytischer Theorie zu vergleichen, um auf diese Weise den Gültigkeitsbereich zu bestimmen. Die ausgiebige Charakterisierung des verwendeten Systems bildet die Grundlage, um belastbare Aussagen aus den Messungen treffen zu können.

8.2. Ziel der Charakterisierung

Die genaue Kenntnis des Gleichgewichtsphasendiagramms und somit die Lage der Phasenübergangspunkte ist eine wesentliche Voraussetzung, um gesicherte Aussagen über die Kristallisation via homogene Nukleation (Kapitel 9) und heterogene Nukleation (Kapitel 12), die Verglasung ($\Phi > \Phi_g$) (Kapitel

10) sowie die Unterschiede der Partikeldynamik in stabilen ($\Phi < \Phi_f$) und metastabilen Schmelzen ($\Phi > \Phi_f$) (Kapitel 11) zu treffen.

Daher wurden unterschiedliche systemspezifische Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Systeme bzw. Partikel ausgiebig bestimmt. Am ausgiebigsten wurde die Partikelsorte CA519 charakterisiert, da dieses Probensystem in allen Teilbereichen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Bei den Partikelsorten KS62 und MS118 wurde sich im Wesentlichen auf die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms beschränkt. Weiterführende Charakterisierungen bezüglich der Partikelsorte KS62 und MS118 wurden in der Arbeitsgruppe von Eckhard Bartsch durchgeführt.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst auf die für sterisch stabilisierte Systeme wesentlichen Gleichgewichtsphasendiagramme eingegangen. Anschließend wird das in dieser Arbeit verwendete kolloidale Modellsystem System (Polystyrol-Mikrogel-Partikel) vorgestellt und mit dem in der Kolloidphysik etablierten System (PMMA-PHSA-Partikel) verglichen. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Probenpräparation eingegangen. Danach erfolgt die Untersuchung der Einzelpartikeleigenschaften (Radius und Radienpolydispersität), die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms, die Untersuchung der Gleichgewichtsstruktur sowie der kollektiven Dynamik.

8.3. Gleichgewichtsphasendiagramme nicht idealer HK-Systeme

In sterisch stabilisierten kolloidalen Systemen treten im Wesentlichen zwei Abweichungen von idealen HK-Systemen auf. Zum einen kann durch die sterisch Stabilisierung per se keine perfekte HK-WW zwischen den Partikeln erreicht werden. Zum anderen liegt stets eine gewisse Größenverteilung der Partikel vor. Beide Abweichungen haben Einfluss auf das Gleichgewichtsphasendiagramm, der im Folgenden diskutiert wird. Dabei wird zunächst auf das Phasenverhalten von Systemen mit einem weichen WW-Potential und den Einfluss des weichen Potentials auf die Gleichgewichtsstruktur und -dynamik im Vergleich zu HK-Systemen eingegangen werden. Daran anschließend werden unterschiedliche Phasendiagramme für polydisperse HK-Systeme vorgestellt und diskutiert. Diese werden für die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms der in dieser Arbeit verwendeten Partikelsorten benötigt.

8.3.1. Phasendiagramm für WK-Systeme

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 angesprochen, wird bei der mathematischen Beschreibung des WW-Potentials eines sterisch stabilisierten Systems häufig ein inverses Potenzgesetz verwendet.

$$U_{WK}(r) = \epsilon \left(\frac{r}{2a} \right)^{-n} \propto \frac{1}{r^{1/s}}. \quad (8.1)$$

a entspricht dabei dem Partikelradius. Der Exponent n steigt mit zunehmender Härte an. Der Kehrwert des Exponenten $s = 1/n$ wird als Weichheit oder softness bezeichnet. Im Grenzfall $s \rightarrow 0$ ergibt sich das HK-Potential, der Grenzfall $s = 1$ korrespondiert zu einer reinen Coulomb-WW.

Das WW-Potential hat einen großen Einfluss auf das Gleichgewichtsphasendiagramm. Je nach Weichheit des WW-Potentials verschieben sich die Lage des Gefrier- (Φ_f) und Schmelzvolumenbruchs (Φ_m). In Arbeiten von Agrawal und Kofke [5] wurde gezeigt, dass sich mit Zunahme der Weichheit Φ_f und Φ_m zunächst zu kleineren Werten verschieben (siehe Abbildung 8.1). Die Breite des Koexistenzbereichs variiert für kleine Werte von s dagegen nur schwach. Mit zunehmender Weichheit verändert sich zudem die favorisierte kristalline Gleichgewichtsstruktur. Während für harte Kugeln die bevorzugte Kristallstruktur eine dichteste Kugelpackung ist, geht die Gleichgewichtsstruktur mit zunehmender

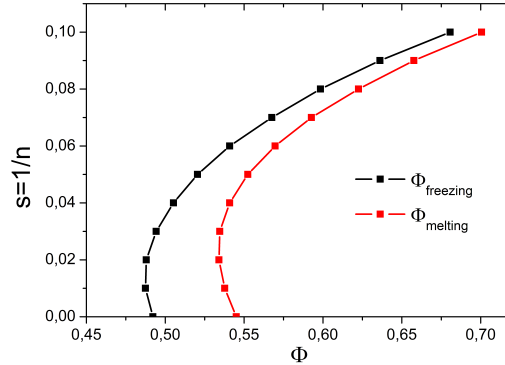


Abbildung 8.1.: Gefrier- und Schmelzvolumenbruch für unterschiedlich weiche WW-Potentiale. Berechnet aus Daten von Agrawal und Kofke [5].

Weichheit in eine bcc-Struktur über, wie sie auch bei ladungsstabilisierten Kolloiden beobachtet wird. Für $s > 0,16$ wird am Gefrierpunkt die bcc-Struktur die stabile Kristallstruktur [5].

Bezüglich der Dynamik und Struktur in WK-Systemen zeigen die Arbeiten von Lange et al. [110], dass sowohl die strukturellen Eigenschaften einer Schmelze als auch die Kurz- und Langzeitselbstdiffusion durch Skalierung des Volumenbruchs auf den korrespondierenden Gefriervolumenbruch ($\Phi_{scaled} = \frac{\Phi}{\Phi_f}$) für alle WK-Potentiale mit Werten von $n \geq 18$ (strukturelle Eigenschaften) bzw. $n \geq 24$ (dynamische Eigenschaften) auf die Werte des idealen HK-Potentials fallen. Abweichungen der Struktur treten einzig bei sehr kleinen Abständen in der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ auf.

Über die Kombination eines weichen WW-Potentials gepaart mit einer Partikelgrößenverteilung existieren nur wenige Arbeiten. In Arbeiten von Yiannourakou et al. [239, 240] wurde das Phasenverhalten polydisperser Kugeln, die über ein inverses Potenzgesetz wechselwirken simuliert. Für geringe Weichheit ($s \leq 0,02$) werden dabei keine signifikanten Abweichungen zum polydispersen HK-System beobachtet.

8.3.2. Phasendiagramme für polydisperse HK-Systeme

Die theoretische Vorhersage eines Phasendiagramms für polydisperse, harte Kugeln ist ein noch bis heute viel diskutiertes und noch nicht vollständig gelöstes Problem in der theoretischen Physik. Eine ausführliche Diskussion ist nicht Inhalt der vorliegenden Arbeit. Eine gute Übersicht zu den Problematiken bei der theoretischen Vorhersage findet sich im Review-Artikel von Peter Sollich [202]. Resultate aus Simulationen bilden die Grundlage zur Bestimmung der Phasenübergangspunkte Φ_f und Φ_m kolloidaler HK-Systeme. Daher wird im Folgenden auf die drei in der Literatur am häufigsten verwendeten Phasendiagramme eingegangen. Dieses sind die Phasendiagramme von Bolhuis & Kofke [35], Bartlett [21, 22] sowie Sollich & Wilding [203]. Zum Vergleich sind alle drei Phasendiagramme in Abbildung 8.2 gemeinsam dargestellt.

Bolhuis & Kofke [35]: Der Einfluß der Partikelgrößenverteilung auf das Gleichgewichtsphasendiagramm wurde erstmals von Bolhuis & Kofke mit MC-Simulationen untersucht [35]. Dabei wurde eine gaußförmige Partikelgrößenverteilung zu Grunde gelegt. Das daraus resultierende Phasendiagramm zeigt Abbildung 8.2a). Für kleine Polydispersitäten ($\sigma \lesssim 3\%$) sind die Abweichungen des Gefrier- und Schmelzvolumenbruchs sehr gering und auch der Koexistenzbereich ist ähnlich breit wie der eines

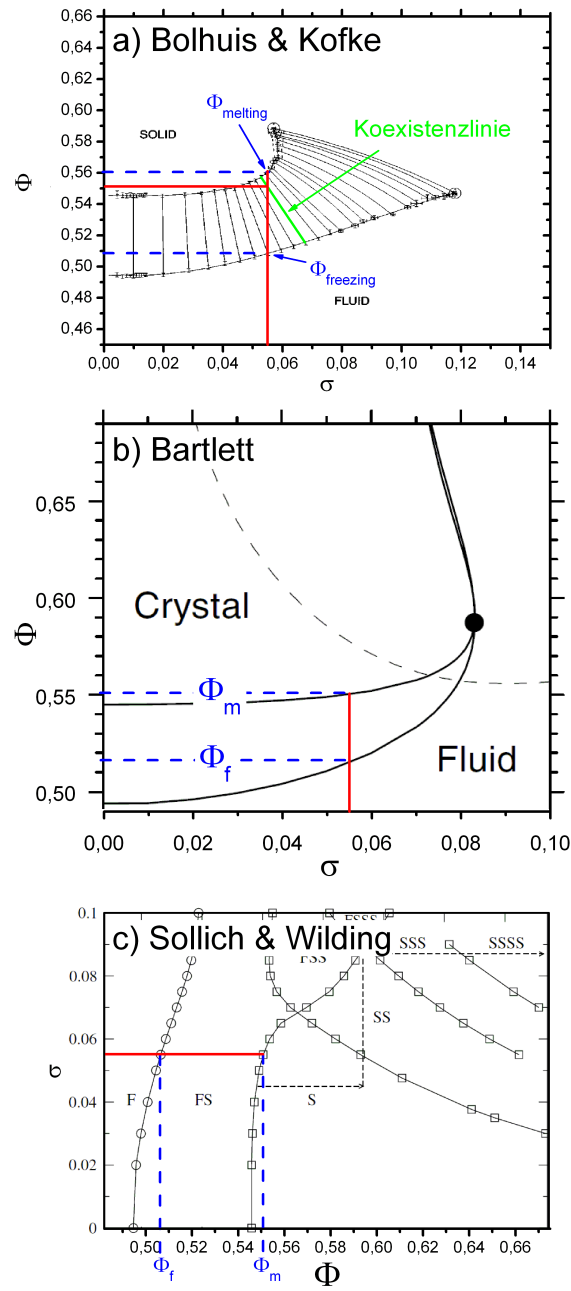


Abbildung 8.2.: Phasendiagramme polydisperser HK-Systeme.

a) Bolhuis & Kofke (Gauß-Verteilung, einfache Fraktionierung) [35] .

b) Bartlett (Schulz-Verteilung, multiple Fraktionierung) [22].

c) Sollich & Wilding (top-hat-Verteilung, multiple Fraktionierung) [203].

Die roten Linien korrespondieren zu einer Polydispersität von $\sigma = 5,5\%$. Anhand der gestrichelten blauen Linien können der zugehörige Gefrier- und der Schmelzvolumenbruch abgelesen werden.

monodispersen HK-Systems. Oberhalb einer Polydispersität von 3% verschieben sich sowohl der Wert für den Gefrier- als auch der Wert für den Schmelzvolumenbruch zu größeren Werten. In den Simulationen konnte gezeigt werden, dass oberhalb einer Polydispersität von 5,7% kein stabiler Einkristall existieren kann. Dennoch kristallisieren auch Proben oberhalb dieses Werts durch den Mechanismus der Fraktionierung. Dabei bilden sich innerhalb des Probenvolumens lokal begrenzte Bereiche mit einer höheren und Bereiche mit einer niedrigeren Polydispersität verglichen mit der Gesamtpolydispersität. In den Bereichen mit einer Polydispersität unterhalb der kritischen Polydispersität ist die stabile Phase die kristalline Phase und Bereiche mit einer höheren lokalen Polydispersität verbleiben in der fluiden Phase. Oberhalb einer Polydispersität des Gesamtsystems von 12% tritt keine Kristallisation auf. Eine vollständige Kristallisation eines Systems mit einer Polydispersität $\sigma \gtrsim 5,7\%$ ist nach dem Phasendiagramm von Bolhuis & Kofke nicht möglich. Jedoch werden dabei lediglich zwei Fraktionen (eine kristalline und eine fluide Phase) berücksichtigt. Neuere Arbeiten hingegen berücksichtigen auch drei und mehr Fraktionen (siehe Abbildung 8.2c)).

Fraktionierung tritt aber auch schon unterhalb des kritischen Werts auf, da es energetisch günstiger ist, eine kristalline Phase mit niedrigerer Polydispersität und eine fluide Phase mit höherer Polydispersität zu bilden. Dabei ist der mittlere Radius der Partikel in der kristallinen Phase stets größer als in der fluiden Phase.

Der Werte für den Volumenbruch und die Polydispersität der kristallinen sowie der fluiden Phase kann aus dem Phasendiagramm von Bolhuis & Kofke bestimmt werden. Dazu muss der entsprechenden Koexistenzlinie bis zu ihren Endpunkten gefolgt und die Endwerte abgelesen werden. Zur Veranschaulichung dieses Vorgehens ist in Abbildung 8.2a) exemplarisch eine Probe mit $\sigma = 5,5\%$ und $\Phi = 0,547$ eingezeichnet. Die grüne Linie kennzeichnet die zugehörige Koexistenzlinie und es ergeben sich eine kristalline Phase ($\Phi_{xtal} = 0,557$, $\sigma_{xtal} = 5,3\%$) und eine fluide Phase ($\Phi_{fluid} = 0,516$, $\sigma_{fluid} = 6,8\%$).

Im Phasendiagramm nach Bolhuis & Kofke bleibt der Volumenbruch der kristallinen Phase bei Durchschreiten des Koexistenzbereichs nicht konstant wie es für monodisperse HK-Systeme der Fall ist, sondern nimmt zu.

Bartlett und Sollich & Wilding[21, 22, 203]: Arbeiten von Bartlett [21, 22] und Sollich & Wilding [203] zeigen, dass der Effekt der Fraktionierung zu einem sehr komplexen Phasenverhalten polydisperser HK-Systeme führt. Im Gegensatz zum Phasendiagramm von Bolhuis und Kofke wird dabei berücksichtigt, dass es bei der Fraktionierung auch zur Bildung von mehr als zwei Fraktionen kommen kann. Unabhängig von der spezifischen Partikelgrößenverteilung (schulzförmig, top-hat, triangulär) treten oberhalb eines kritischen Werts der Polydispersität mehrere unterschiedliche kristalline und fluide Phasen in Koexistenz auf. Mit zunehmender Polydispersität bilden sich aus der Mutterpopulation dabei in ihrer Anzahl zunehmende Tochterpopulationen aus. Die kristallinen Phasen weisen dabei unterschiedliche mittlere Partikeldurchmesser und schmalere Partikelgrößenverteilungen als die Mutterpopulation auf. Die beobachteten kristallinen Strukturen sind dabei stets rhcp-Strukturen. Eine Zunahme des kristallinen Volumenbruchs bei Durchschreiten des Koexistenzbereichs wird bei Bartlett und Sollich & Wilding nicht beobachtet.

Beim Vergleich der Phasendiagramme von Bolhuis & Kofke, Sollich & Wilding und Bartlett (Abbildung 8.2) fällt auf, dass der Verlauf der Gefrierlinie in allen drei Fällen sehr ähnlich ist. Deutliche Abweichungen zeigen sich dagegen beim Verlauf der Schmelzlinie und der daraus resultierenden Breite des Koexistenzbereichs. Im Fall von Bolhuis & Kofke nimmt die Breite des Koexistenzbereichs zu,

	Φ_f	Φ_m	Form der Verteilung
Monodispers [91]	0,494	0,545	-
Bolhuis & Kofke [35]	0,509	0,560	Gauß
Bartlett [22]	0,515	0,551	Schulz
Sollich & Wilding [203]	0,508	0,552	top-hat

Tabelle 8.1.: Gefrier- (Φ_f) und Schmelzvolumenbrüche (Φ_m) für ein monodisperses HK-System und polydisperse HK-Systeme mit $\sigma \approx 5,5\%$.

wohingegen sie sowohl bei den Untersuchungen von Bartlett als auch Sollich & Wilding zunächst leicht abnimmt. Für kleine Polydispersitäten $\sigma < 6,0\%$ zeigen die unterschiedlichen Phasendiagramme lediglich geringe Abweichungen. Zum Vergleich sind die Werte für Φ_f und Φ_m bei einer Polydispersität von $\sigma \approx 5,5\%$ für die hier vorgestellten Phasendiagramme in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Einfluss der Polydispersität auf die Kristallisationskinetik Gemäß den theoretischen Phasendiagrammen kommt es bis zu Polydispersitäten von ca. 14% zu Kristallisation in mehreren unterschiedlichen kristallinen Phasen. Eine Fraktionierung und anschließende Kristallisation konnte auch experimentell nachgewiesen werden [128, 85]. Allerdings kann für Proben oberhalb von 12% Polydispersität keine Kristallisation im Rahmen der Messzeit beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist die starke Zunahme der Nukleationsbarriere auf Grund der Oberflächenspannung bei der Bildung eines kritischen Keims [14].

In Arbeiten von Schöpe et al. [189] wurde systematisch der Einfluss der Polydispersität auf die Kristallisationskinetik untersucht. Im Wesentlichen nimmt die Induktionszeit für den Kristallisationsprozess mit ansteigender Polydispersität zu. Dabei wird der Vorgang der Fraktionierung mit ansteigender Polydispersität langsamer, wodurch die Konvertierung in langreichweitig geordnete Strukturen immer stärker behindert wird. Das mehrstufige Kristallisationsszenario (Precursornukleation, Konvertierung & Wachstum, Reifung), auf das in Kapitel 9 noch näher eingegangen wird, bleibt hingegen für alle untersuchten Polydispersitäten gleich.

8.3.3. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der Polydispersität auf das Gleichgewichtsphasendiagramm für moderate Werte von $\sigma < 6\%$ gering ist. Für Werte unterhalb von 6% treten keine zusätzlich koexistierenden, kristallinen Phasen auf und das System kann zu 100% auskristallisieren. Am deutlichsten zeigt sich der Effekt der Polydispersität in der Kristallisationskinetik. Der Vorgang der Fraktionierung, der zur Konvertierung notwendig ist, verlangsamt sich mit ansteigender Polydispersität. Das mehrstufige Kristallisationsszenario bleibt hingegen von der Polydispersität unbeeinflusst.

8.4. Mikrogel-Partikel

Bei dem in der Kolloidphysik etablierten experimentellen HK-System handelt es sich um Plexiglas (Polymethylmethacrylat (PMMA))-Partikel, auf denen eine Schicht von Polyhydroxystearinsäure (PHSA) als sterische Stabilisierung aufgebracht ist. Häufig findet sich in der Literatur für dieses System die Bezeichnung PMMA-PHSA. Als Dispersionsmedium dient dabei ein schlechtes Lösungsmittel. Die Güte eines Lösungsmittels ist durch seine Affinität zum gelösten Stoff bestimmt, die in der Verdünnungsarbeit zum Ausdruck kommt. In einem guten Lösungsmittel ist eine möglichst große Kontaktfläche

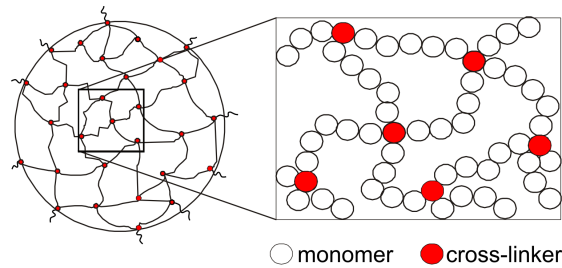


Abbildung 8.3.: Schematischer Aufbau eines PS-Mikrogel-Partikel mit einem Vernetzungsgrad von 1:5.

zwischen dem dispergierten Stoff und dem Lösungsmittel energetisch günstiger. Bei PMMA-PHSA-Systemen wird üblicherweise eine Mischung von cis- bzw. trans-Dekalin und Tetralin verwendet. Die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs ist notwendig, um eine gute Brechungsindexanpassung zu gewährleisten. Für eine gute Dichteanpassung von Partikeln und Dispersionsmedium muss im Fall des PMMA-PHSA-Systems ein drittes Lösungsmittel, beispielsweise Tetrachlorethen, verwendet werden.

Die Verwendung von Lösungsmittelgemischen ist stets mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Insbesondere die unterschiedlichen Abdampfzeiten der verwendeten Lösungsmittel erschweren die Handhabung und führen zu Fehlern bei der Bestimmung des Volumenbruchs, der Dichte und des Brechungsindex.

Ein anderer Zugang zu einem sterisch stabilisierten, kolloidalen System ergibt sich durch die Verwendung von hochvernetzten Polystyrol(PS)-Partikeln, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Arbeiten von Bartsch et al. zeigen, dass sich solche Systeme als Modellsysteme mit HK-WW eignen [24]. Im Gegensatz zu klassischen Latexpartikeln, in denen das Polymer innerhalb der Partikel in Form einzelner Polymerketten vorliegt, bilden sie bei den sogenannten PS-Mikrogel-Partikeln ein durchgehendes Netzwerk. Abbildung 8.3 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Partikels. Die Vernetzung wird durch Copolymerisation des Styrols mit dem bifunktionellen Monomer 1,3-Diisopropenylbenzol (DIPB) erreicht. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese findet sich in [104, und darin enthaltene Referenzen] sowie [52].

Der charakteristische Parameter eines solchen Partikels ist neben dem Radius der Vernetzungsgrad bzw. die Anzahl von Monomerbausteinen zwischen zwei Vernetzungspunkten $N_{mu/x}$. Ein Vernetzungsgrad von 1:5 bedeutet, dass sich zwischen zwei Vernetzungspunkten, in Abbildung 8.3 rot dargestellt, ein Polymersegment von durchschnittlich fünf Monomereinheiten ($N_{mu/x} = 5$), weiß dargestellt, befindet. Jedes Vernetzungsmonomer stellt zwei Vernetzungspunkte dar.

Im Gegensatz zu PMMA-Systemen werden solche Partikel in einem guten Lösungsmittel dispergiert. Wegen der internen Vernetzung zerfällt das Partikel nicht in Einzelketten, sondern quillt unter Aufnahme von Lösungsmittel auf, wobei es seine Kugelgestalt beibehält. Der Quellungsgrad bzw. Quellfaktor ist dabei das Verhältnis des Volumens des gequollenen zum Volumen des ungequollenen Partikels.

$$S = \frac{V_{gequollen}}{V_{ungequollen}}. \quad (8.2)$$

Je stärker der Vernetzungsgrad ist, desto geringer ist der Quellungsgrad eines solchen Partikels. Die Polymerketten an der Oberfläche des Partikels ragen auf Grund der hohen Affinität zum Lösungsmittel radial vom Partikel ab. Daraus resultiert die sterische Stabilisierung der Partikel.

Aus den speziellen Eigenschaften des Systems resultieren praktische und konzeptionelle Vorteile

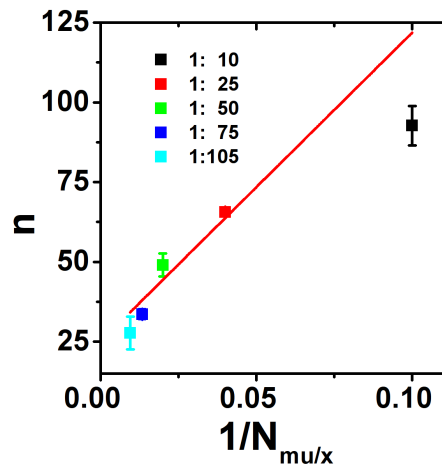


Abbildung 8.4.: WW-Exponent n aufgetragen gegen die inverse Anzahl an Monomereinheiten $N_{\mu/x}^{-1}$ zwischen zwei Vernetzungspunkten 8.4.

gegenüber dem PMMA-PHSA-System:

- Die Brechungsindexanpassung von Partikel und Dispersionsmedium verbessert sich durch die Aufnahme von Lösungsmittel beim Quellvorgang. Dadurch werden störende Mehrfachstreuungseffekte und die vdW-WW minimiert. Die gute Anpassung der Brechungsindices von gequollenem Partikel und Dispersionsmedium führt zu vernachlässigbaren Mehrfachstreuungseffekten selbst bei konzentrierten Proben - Brechungsindexmatch.
- Die Dichteanpassung von Partikel und Dispersionsmedium verbessert sich durch das Quellen der Partikel. Sedimentationseffekte werden dadurch minimiert - Gravitations- bzw. Dichtematch.
- Über die Variation des Vernetzungsgrades kann das WW-Potential gezielt verändert werden (vgl. Abbildung 8.4). Ein hoher Vernetzungsgrad resultiert in einem härteren, eine niedrigere Vernetzung in einem weicherem Potential.
- Die Stabilisierungsschicht aus einem anderen Material entfällt, wodurch ein Kern-Schale-Effekt im Brechungsindexverlauf der Partikel vermieden wird. Somit kann der Brechungsindex von Kolloidpartikel und Dispersionsmedium optimal angepasst werden kann.

Die zusätzliche Anpassung von Brechungsindex und Dichte durch das Quellen der Partikel im Dispersionsmedium erlaubt es, ein einziges Lösungsmittel als Dispersionsmedium zu verwenden und dennoch eine sehr gute Dichte- und Brechungsindexanpassung zu erhalten. Dadurch ergeben sich eine deutlich leichtere Handhabung und kleinere Präparationsfehler dieses Probensystems im Vergleich zu klassischen PMMA-PHSA-Systemen.

8.4.1. Einfluss des Vernetzungsgrades auf das WW-Potential

Der Einfluss des Vernetzungsgrades auf das WW-Potential wurde von M. Wiemann in der Arbeitsgruppe von E. Bartsch systematisch untersucht [233]. Die wesentlichen Resultate sind in Abbildung 8.4. zusammengefasst. Bei einem Vernetzungsgrad von 1:10 entspricht das WW-Potential einem inversen Potenzgesetz mit einem Exponenten von $n \approx 80$. Aus dem Graph lässt sich schließen, dass Mikrogel-Partikel mit einem Vernetzungsgrad von 1:50 sich höher in guter Näherung wie HK-Systeme verhalten.

Trivialname	chemische Formel	Dampfdruck in kPa		
		50°C	100°C	125°C
Decalin	$C_{10}H_{18}$	k.A.	5,56	14,0
Kohlenstoffdisulfid	CS_2	114	k.A.	k.A.
Tetrahydrofuran (THF)	C_4H_8O	58,6	135	272
Tetralin	$C_{10}H_{12}$	0,289	3,48	9,21
2-Ethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$	k.A.	k.A.	1,73
1-Ethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$	k.A.	k.A.	1,67

Tabelle 8.2.: Dampfdruck einiger Substanzen, die typischerweise bei der Präparation von kolloidalen HK-Systemen verwendet werden [117].

8.4.2. Präparation

Als Dispersionsmedium für die PS-Mikrogele wurden in dieser Arbeit im Fall der Partikelorte KS62 1-Ethyl-naphthalin (1-EN) und im Fall der Partikelorten CA519 und MS118 2-Ethyl-naphthalin (2-EN) verwendet. Diese gewährleisteten eine gute Brechungsindex- sowie Dichteanpassung von Partikel und Dispersionsmedium. Die Werte der Brechungsindizes der verwendeten Dispersionsmedien wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wellenlänge bestimmt und finden sich in Anhang A.7. Dort finden sich auch weitere physikalische Größen der verwendeten Lösungsmittel.

Die Dichten der verwendeten Dispersionsmedien liegen sehr nahe bei der Dichte des ungequollenen Polystyrolnetzwerks ($\rho_p^{ungequollen} = 1,05 \frac{g}{cm^3}$, $\rho_{2-EN} = 0,992 \frac{g}{cm^3}$, $\rho_{1-EN} = 1,008 \frac{g}{cm^3}$). Auf Grund des Quellvorgangs wird der Dichteunterschied zwischen gequollenem Partikel und Dispersionsmedium zusätzlich verringert.

Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von 1-EN bzw. 2-EN als Dispersionsmedien ist, dass sie im Gegensatz zu anderen in der Kolloidphysik verwendeten organischen Dispersionsmedien nur langsam verdampfen. Der Siedepunkt liegt für beide bei $T_s = 251 - 252^\circ C$ (2-EN) bzw. $T_s = 258 - 260^\circ C$ (1-EN) und der Dampfdruck beträgt $125^\circ C$ $1,73 kPa$ (2-EN) bzw. $1,67 kPa$ (1-EN) [117]. Ein Dampfdruck bei Raumtemperatur konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Als Vergleich dienen daher die Werte für Lösungsmittel, die typischerweise in der Kolloidphysik als Dispersionsmedien bei HK-Systemen Verwendung finden. Die Daten finden sich in Tabelle 8.2.

Lichtstreckküvetten

Die bei der SLS verwendeten Küvetten der Firma Starna sind aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von $5 mm$ gefertigt. Die Innenabmessungen der Küvetten betragen $5 \times 10 \times 38 mm^3$. Als Verschluss dient ein Teflonschraubdeckel.

Für die DLS wurden zylindrische Quarzküvetten mit einem Außen- bzw. Innendurchmesser von $10 mm$ bzw. $8 mm$ verwendet. Diese wurden mit einem eigens in der institutsinternen Feinmechaniker-Werkstatt gefertigten Stopfen aus VA-Stahl in Kombination mit Teflon-O-Ringen verschlossen, um die Abdampftrate zu minimieren. Auch nach Standzeiten von über zwölf Monaten konnte keine signifikante Abnahme des Probengewichts beobachtet werden.

Reinigungsprozedur

Damit keine Verunreinigungen, die den Küvettenwänden anhaften könnten, in die Suspension gelangen, müssen die Küvetten vorher eine Reinigungsprozedur durchlaufen. Zunächst werden diese für einige

Stunden in eine basische Reinigungsflüssigkeit^I gelegt. Danach werden sie gründlich mit Reinstwasser ausgespült. Um das verbliebene Wasser und eventuelle Tensidrückstände vollständig zu entfernen, werden die Küvetten etwa eine Stunde mit heißem Acetondampf durchspült. Anschließend werden die Küvetten bei 100°C im Ofen getrocknet.

8.4.2.1. Probenpräparation

Um Staubeintrag aus der Luft zu vermeiden, findet die gesamte Präparation in einer Horizontal-Laminar-Flow-Werkbank statt. Die PS-Mikrogele lagen in Pulverform vor. Dieses wird durch ein Gefriertrocknungsverfahren der in wässriger Lösung synthetisierten Partikel erhalten, das in der Arbeitsgruppe von E. Bartsch durchgeführt wurde. Der Volumenbruch der Probe ergibt sich aus den Massen der eingewogenen Komponenten und deren Dichten unter Beachtung des Quellungsgrads S zu

$$\Phi = S \frac{\frac{m_P}{\rho_P}}{\frac{m_P}{\rho_P} + \frac{m_S}{\rho_S}} = S\Phi_{core}, \quad (8.3)$$

wobei m_P die Gesamtmasse der eingewogenen Partikel bzw. des Pulvers und ρ_P die Dichte der Partikel ist. m_S und ρ_S sind die entsprechenden Werte des Dispersionsmedium. Als Dichte der Partikel wird dabei die Dichte von PS angenommen, da die Vernetzungsmonomere die Dichte nur geringfügig ändern. Als Φ_{core} wird der Volumenbruch der Suspension bei ungequollen Partikeln bezeichnet. Der Quellungsgrad S kann anhand der Synthese nur vage abgeschätzt werden. Ein geringerer Vernetzungsgrad resultiert typischerweise in einem höheren Quellungsgrad. Die experimentelle Bestimmung des Quellungsgrads erfolgt über die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms (siehe Kapitel 8.5.2).

Präparation der CA519 Mikrogelpartikel (direktes Einwiegen)

Die Einwaage der Partikel und des Dispersionsmediums erfolgt im Fall der Partikelsorte CA519 direkt in den Lichtstreueküvetten. Das Pulver wird mit einem Spatel in die Küvetten eingefüllt und das Dispersionsmedium mit Hilfe einer Glasspritze mit Spritzenvorsatzfilter ($0,2\mu m$), um eventuell vorhandene Verunreinigungen im Lösungsmittel zurückzuhalten, zugegeben. Zur Massenbestimmung wird eine Präzisionswaage^{II} mit einer Anzeigenauigkeit von zehn Mikrogramm ($10^{-5}g$) verwendet. Die Kontrolle mit Eichgewichten ergab eine Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Gramm. Um statistische Ungenauigkeiten zu verringern, wird vor und nach jedem Präparationsvorgang das Gewicht des Deckels und das Gewicht der Küvette sowohl mit als auch ohne Deckel dreimal bestimmt und aus den jeweiligen Einzelmessungen der Mittelwert gebildet.

Die Proben werden nach der Präparation auf einem Radmischer gelagert ($0,5 Hz$), um eine homogene Quellung der Partikel zu erreichen^{III}. Während des Quellvorgangs werden die Proben mehrmals in einem Ultraschallbad behandelt, um eventuell vorhandenes Koagulat zu lösen. Der Quellvorgang der Partikel benötigt ca. ein bis zwei Wochen.

Zum Verdünnen der Proben werden diese zunächst bei einer Beschleunigung von etwa $80g$ ($g = 9,81 \frac{m}{s^2}$) für drei Minuten zentrifugiert, um Suspensionsrückstände im Küvettendeckel zu vermeiden.

^IHellmanex oder Deconex

^{II}Shimadzu AYW220D

^{III}Um eine Kristallisation bei bereits gequollenen Proben zu verhindern, werden diese ebenfalls auf einem Probenrad gelagert. Durch die Bewegung der Suspension treten Scherkräfte auf, die dafür sorgen, dass sich keine Kristallite bilden und die Probe im Zustand einer metastabilen Schmelze verbleibt.

Vor dem Verdünnen wird der Gewichtsverlust der Probe bestimmt, um die Menge des abgedampften Dispersionsmediums und daraus die Veränderung des Volumenbruchs zu ermitteln. Anschließend wird das Dispersionsmedium über eine Spritze mit Spritzenvorsatzfilter tropfenweise zugegeben. Anhand des resultierenden Küvettengewichts lässt sich der Volumenbruch bestimmen.

Zum Aufkonzentrieren der Probe muss ein Teil des Dispersionsmediums aus der Probe entfernt werden. Dazu wird die Probe bei ca. 80g über mehrere Tage zentrifugiert. Da die Partikel geringfügig dichter sind als das Dispersionsmedium sedimentieren sie langsam ab und man erhält einen Überstand von Lösungsmittel, der mit einer Spritze abgezogen werden kann. Über die bekannte Masse von Partikeln und Lösungsmittel kann wiederum der resultierende Volumenbruch berechnet werden.

Zu Beginn der Arbeit wurden Proben in verschiedenen Bereichen des Phasendiagramms präpariert. Durch sukzessives Verdünnen und Aufkonzentrieren wurden Proben mit Volumenbrüchen von $\Phi \approx 0,01$ (Fluid) bis $\Phi \approx 0,61$ oberhalb des Glasübergangs präpariert und untersucht.

Präparation der KS62 und MS118 Mikrogelpartikel (Stammsuspension)

In der Arbeitsgruppe von Eckhard Bartsch kam es bei der Partikelsorte KS62 zu Problemen bei der Präparation nach obiger Anleitung. Innerhalb des Probenvolumens traten große Bereiche mit einer polykristallinen Struktur und Bereiche mit einer amorphen Struktur auf. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in Teilen der Probe eine nicht vollständige Quellung der Partikel auftrat. Die genaue Ursache dafür ist noch ungeklärt. Daher wurde für die Präparation der Partikelsorte KS62 und MS118 ein anderes Präparationsverfahren gewählt.

Ähnlich wie bei der Präparation von PMMA-PHSA-Systemen wurde zunächst eine Stammsuspension in einem großen Probengefäß^{IV} nach obigem Schema präpariert. Um zu gewährleisten, dass sich die Partikel beim Quellvorgang nicht gegenseitig behindern, wurde ein Volumenbruch unterhalb des Gefriervolumenbruchs angesetzt. Diese Stammsuspension wurde für zwei Wochen auf dem Rotationsmischer gelagert und mehrmals im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Suspension mit Hilfe einer Glasspritze in die Lichtstreu Küvetten überführt und durch Abzentrifugieren der Partikel und Abziehen des Lösungsmittelüberstands aufkonzentriert. Die weitere Präparation der Volumenbrüche erfolgte analog zu obigen Ausführungen.

Zu Testzwecken wurden auch Proben nach dem Schema des direkten Einwiegens präpariert. Dabei konnte das in der Arbeitsgruppe Bartsch beobachtet Phänomen reproduziert werden. Durch häufige Behandlung im Ultraschallbad und lange Zeiten auf dem Rotationsmischer konnte auch bei diesen Proben eine vollständige und homogene Quellung erreicht werden. Dieser Vorgang ist jedoch sehr zeitaufwendig (vier bis sechs Wochen). Zudem ist die mechanische Belastung durch die Behandlung mit Ultraschall schädlich für die Antireflexbeschichtung der Lichtstreu Küvetten, so dass die Präparation über eine Stammsuspension geeigneter ist.

Präparationsfehler

Die statistischen Fehler bei der Massenbestimmung der Küvetten, des Pulvers und des Lösungsmittels führen zu statistischen Fehlern des resultierenden Corevolumenbruchs $\Delta\Phi_{core}$, die bei ca. 2% des Wertes von Φ_{core} liegt.

$$\Delta\Phi_{core} = 0,02 \cdot \Phi_{core}$$

^{IV}Supelco (20 ml), Sigma-Aldrich

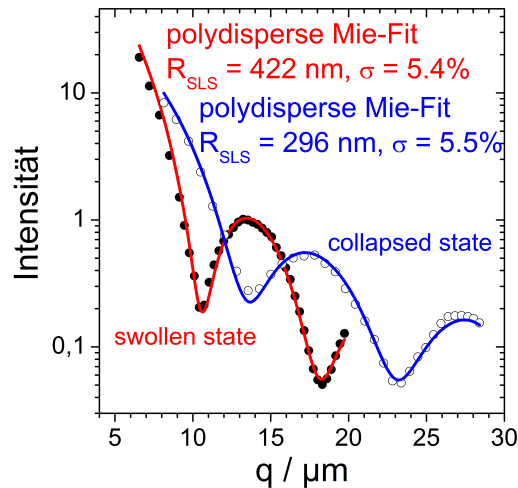


Abbildung 8.5.: Gemessene Formfaktoren im kollabierten (blau) und gequollenen Zustand (rot) sowie die Fitkurven unter Annahme einer Weibull-Verteilung.

8.5. Charakterisierung CA519

In den folgenden Kapiteln wird auf die durchgeführten Charakterisierungsmethoden eingegangen. Dabei werden die Resultate mit Vorhersagen aus Simulation und analytischer Theorie verglichen. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Systemdaten und eine Diskussion finden sich in Kapitel 8.5.6.

8.5.1. Radien- und Polydispersitätsbestimmung

Für die Bestimmung des mittleren Partikelradius und der Radienpolydispersität stehen zwei unterschiedliche Streumethoden zur Verfügung, zum einen die SLS und zum anderen die DLS an einer hochverdünnten Probe. Dabei muss allerdings unterschieden werden, dass im Fall der SLS Formfaktoren bzw. Lichtstreuradien und im Fall der DLS Diffusionskoeffizienten bzw. hydrodynamische Radien gemessen werden. Ein Vergleich und eine Diskussion dieser beiden Radien erfolgt in der Zusammenfassung am Ende des Kapitels.

SLS, Partikelformfaktor und Lichtstreuradius a_{SLS}

Wie in Kapitel 6.1.6.2 diskutiert, wird der gemessene Formfaktor durch die Partikelgrößenverteilung beeinflusst. Die gemessenen Streuintensitäten können unter Annahme einer spezifischen Verteilungsfunktion gefittet werden. Dabei werden bei vorgegebener Verteilungsfunktion Radius und Radienpolydispersität als freie Parameter variiert. Dafür steht der Arbeitsgruppe ein von G. Bryant bereitgestelltes Programm zur Verfügung. Details zu dieser Methode finden sich beispielsweise in [190].

Zur Charakterisierung der Partikelsorte CA519 wurden sowohl Formfaktormessungen an gequollenen (dispergiert in 2-EN) als auch an ungequollenen (dispergiert in H_2O) Partikeln von A. Lederer durchgeführt. Die Messdaten und Fitkurven sind in Abbildung 8.5 dargestellt.

Im Fall des kollabierten bzw. ungequollenen Zustandes ergibt sich ein Lichtstreuradius von

$$a_{SLS}^{ungequollen} = 296 \pm 4 \text{ nm}$$

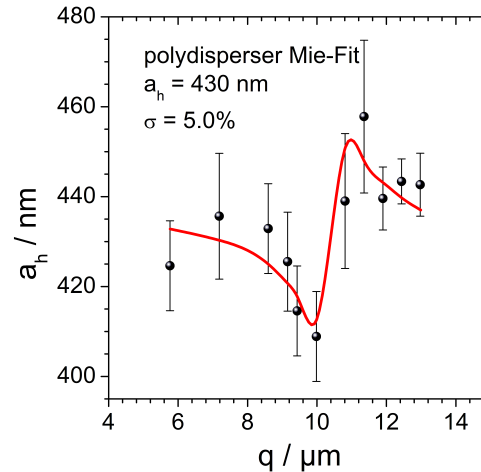


Abbildung 8.6.: Mittels DLS gemessener scheinbarer hydrodynamischer Radius a_h als Funktion des Streuvektors. Der Fit wurde mit einem von Prof. Gary Bryant zur Verfügung gestellten Programm durchgeführt. Dabei wurde eine Weibull-Verteilung der Partikelradien zu Grunde gelegt.

und eine Radienpolydispersität von $\sigma^{un\text{gequollen}} = 5,5 \pm 0,3\%$.

Für den gequollenen Zustand ergibt sich ein Lichtstreuradius von

$$a_{SLS}^{gequollen} = 422 \pm 4 \text{ nm}$$

und eine Radienpolydispersität von $\sigma^{gequollen} = 5,4 \pm 0,3\%$.

Der systematische Fehler bei dieser Mess- und Auswertemethode liegt bei ca. 10 nm. Darauf wird bei der Diskussion am Ende des Kapitels noch näher eingegangen.

Aus den beiden Radien lässt sich darüber hinaus noch der Quellfaktor gemäß Gleichung 8.2 berechnen.

$$S = \left(\frac{a_{SLS}^{gequollen}}{a_{SLS}^{un\text{gequollen}}} \right)^3.$$

Aus den gemessenen Lichtstreuradien ergibt sich ein Quellfaktor von

$$S = 2,898 \pm 0,002.$$

DLS, Diffusionskoeffizient und hydrodynamischer Radius a_h

Bei dieser Methode werden mit Hilfe der DLS an einer stark verdünnten Probe die winkelabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Partikel und daraus die hydrodynamischen Radien sowie die Polydispersität bestimmt. Details dazu finden sich in Kapitel 7.1.3.2.

Der Verlauf der scheinbaren, hydrodynamischen Radien wird dazu unter Annahme einer spezifischen Größenverteilung mit einem von G. Bryant zur Verfügung gestellten Programm gefittet. Daraus ergeben sich der mittlere hydrodynamischen Radius $\langle a_h \rangle$ und die Radienpolydispersität σ .

Die gemessenen hydrodynamischen Radien der Partikelorte CA519 mit den entsprechenden Fitwerten sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Aus dem Fit ergibt sich unter Annahme einer Weibull-Verteilung

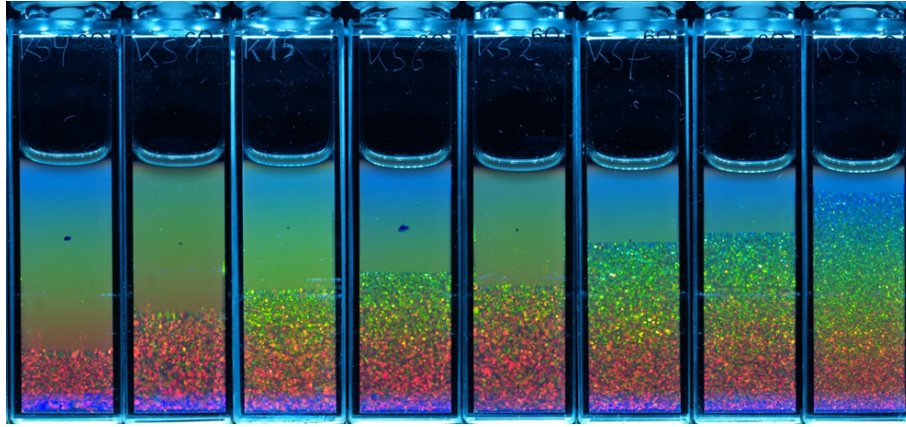


Abbildung 8.7.: Phasendiagrammsproben der Partikelorte KS62 nach 83 Tagen Standzeit. Der Volumenbruch nimmt von links nach rechts zu. Das resultierende Phasendiagramm findet sich in Anhang A.3.

ein mittlerer hydrodynamischer Radius von

$$a_h = 430 \pm 6 \text{ nm}$$

und eine Radienpolydispersität von $\sigma = 5,0 \pm 0,7\%$. Der systematische Fehler bei dieser Mess- und Auswertemethode liegt bei ca. 10 nm .

Im Weiteren wird für die Partikel eine Radienpolydispersität von $\sigma = 5,5\%$ angenommen.

8.5.2. Experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms

Die genaue Kenntnis des Gleichgewichtsphasendiagramms des verwendeten kolloidalen Systems und der Vergleich mit theoretischen bzw. simulierten Phasendiagrammen ist essenziell, um die Eignung als HK-Modellsystem zu prüfen [159, 177].

Trägt man den Anteil der kristallinen Phase gegenüber dem Volumenbruch auf, erhält man das Gleichgewichtsphasendiagramm und kann anhand dessen die Phasenübergangspunkte bestimmen. Aus der lever-rule ist bekannt, dass der Anteil der kristallinen Phase im Koexistenzbereich von 0% bei Φ_f bis 100% bei Φ_m linear mit dem präparierten Volumenbruch zunimmt. Im experimentell bestimmten Gleichgewichtsphasendiagramm kann daher im Koexistenzbereich der kristalline Anteil mit einer Geraden beschrieben werden. Aus der Extrapolation dieser Geraden lassen sich sowohl der Gefrier- Φ_f als auch der Schmelzvolumenbruch Φ_m bestimmen.

Um das Gleichgewichtsphasendiagramm zu bestimmen wurden mehrere Proben, die einen Volumenbruchbereich von knapp unterhalb Φ_f bis knapp oberhalb Φ_m abdecken, mit bekanntem Φ_{core} präpariert und der jeweilige Anteil der kristallinen Phase nach dem von Paulin und Ackerson entwickelten Verfahren ermittelt [153]. Das Verfahren ist sehr zeitaufwendig, da die Bestimmung der Kristallinität anhand des Sedimentationsverhalten der Kristallite bzw. der Höhe des kristallinen Sediments erfolgt. Da für die Mikrogelsysteme der Dichteunterschied von gequollenem Partikel und Dispersionsmedium sehr gering ist, werden Standzeiten von 100-150 Tagen benötigt, um gesicherte Aussagen über den Anteil der kristallinen Phase zu machen. Abbildung 8.7 zeigt exemplarisch Fotografien der Phasendiagrammsproben der Partikelorte KS62 nach einer Standzeit von 83 Tagen.

Ein anderer Zugang zur Bestimmung der Kristallinität einer Probe ergibt sich aus der Verwendung der SLS. Dabei wird nach einem vom Autor der Arbeit entwickelten Verfahren die gestreute Intensität

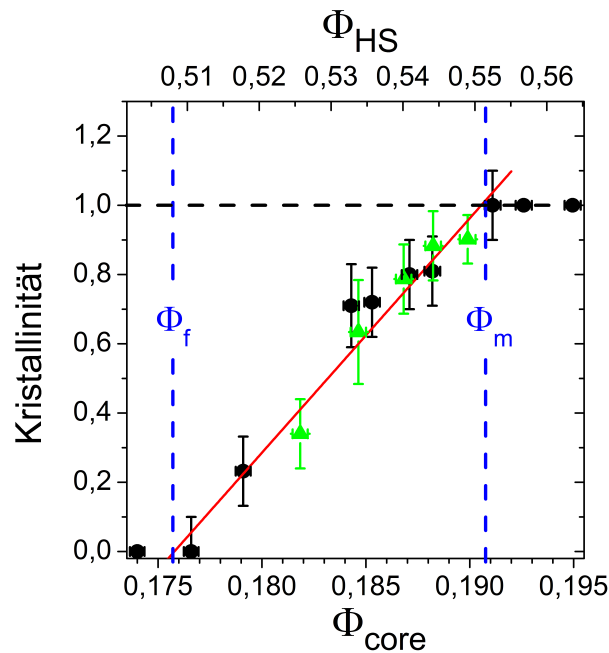


Abbildung 8.8.: Gleichgewichtsphasendiagramm: Volumenanteil der kristallinen Phase aufgetragen gegen den Core-Volumenbruch (untere Skala). Den korrespondierenden Volumenbruch nach vollständiger Quellung der Partikel ($S = 2,891$) zeigt die obere Skala. Schwarze Kreise: Kristallinitäten bestimmt nach dem Verfahren von Paulin und Ackerson [153]. Grüne Dreiecke: Kristallinitäten bestimmt nach dem Verfahren der Peakflächennormierung (siehe Kapitel 6.4.3).

der ersten vier Bragg-Reflexe aufintegriert und mit einer Referenzprobe verglichen. Das Verfahren ist in Kapitel 6.4.3 ausführlich beschrieben.

Bestimmung des Gefriervolumenbruchs Φ_f In Abbildung 8.8 sind die experimentell ermittelten Kristallinitäten der untersuchten Proben gegen den Core-Volumenbruch Φ_{core} aufgetragen. Aus den Werten der linearen Regression lässt sich der Core-Volumenbruch bei 0% kristalliner Phase bestimmen. Aus dem Fit ergibt sich ein Wert von

$$\Phi_f^{core} = 0,1757 \pm 0,03.$$

Dieser Core-Volumenbruch muss dem Gefriervolumenbruch Φ_f für die gequollenen Partikel entsprechen. Aus dem Phasendiagramm für polydisperse harte Kugeln lassen sich die theoretischen Werte für den Gefriervolumenbruch des Systems ablesen. Die anhand von Abbildung 8.2 bestimmten Werte bei einer Polydispersität von $\sigma = 5,5\%$ sind in der Tabelle 8.1 aufgeführt. Für den Gefriervolumenbruch ergeben sich Werte von $\Phi_f = 0,508$ gemäß Sollich & Wilding sowie Bolhuis & Kofke und $\Phi_f = 0,515$ gemäß Bartlett. Für die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms der Partikelorte CA519 wurde $\Phi_f = 0,508$ verwendet. Gemäß Gleichung 8.3 beträgt der Quellungsgrad

$$S = 2,891 \pm 0,087.$$

Ein in 2-EN dispergiertes Partikel des Probensystems CA519 besteht demnach zu ca. 65% aus Lösungsmittel.

Bestimmung des Schmelzvolumenbruchs Φ_m Für den Schmelzvolumenbruch würde sich anhand des Phasendiagramms von Bolhuis & Kofke ein Wert von $\Phi_m^{BK} = 0,560$ ergeben, im Phasendiagramm von Bartlett bzw. Sollich & Wilding dagegen nur ein Wert von $\Phi_m^B = 0,551$ bzw. $\Phi_m^{SW} = 0,552$. Experimentell ergibt sich der Schmelzvolumenbruch in Abbildung 8.8 zu $\Phi_m = 0,552$ und stimmt gut mit dem von Bartlett und Sollich & Wilding angegebenen Werten überein.

Die gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Breite des Koexistenzbereichs mit den Breiten aus den Simulationsarbeiten zeigt, dass es sich bei dem verwendeten Mikrogelsystem in guter Näherung um ein HK-System handelt.

Reskalierung Um die Daten unterschiedlicher, kolloidaler HK-Systeme und Daten aus Simulationen zu vergleichen, werden üblicherweise reskalierte Volumenbrüche angegeben. Diese erhält man durch Skalierung der Volumenbrüche auf den Gefriervolumenbruch monodisperser, harter Kugeln ($\Phi_f^{mono} = 0,494$).

$$\Phi_{skaliert} = \frac{0,494}{\Phi_f^{core}} \Phi_{core} = \frac{0,494}{\Phi_f} \Phi.$$

An den Stellen einigen Stellen der Arbeit wird eine solche Reskalierung vorgenommen. Dies wird dann explizit im Text erwähnt oder durch Verwendung des Ausdrucks $\Phi_{skaliert}$ kenntlich gemacht.

Glasübergangspunkt Die genaue Lage des Glasübergangspunkts ist von grundlegender Bedeutung für die vorliegende Arbeit. Dieser wurde nach dem Verfahren von Götze und Sjögren bestimmt [76]. Dort findet sich auch detaillierte Herleitung, sowie ein Vergleich mit experimentellen Daten. Daher werden an dieser Stelle nur die für die Bestimmung wesentliche Punkte und Formeln präsentiert.

Für den α -Relaxationsprozess sagt die MCT ein Skalierungsverhalten voraus. Die charakteristischen Relaxationszeiten τ_α unterschiedlicher Volumenbrüche unterhalb des Glasübergangs ($\Phi < \Phi_g$) sind nach MCT über ein Potenzgesetz miteinander verknüpft. Demnach gilt für das Skalierungsverhalten der charakteristischen Zeiten τ_α innerhalb der α -Relaxation

$$\tau_\alpha(\Phi) = t_0 / \left(\frac{\Phi}{\Phi_{glas}} - 1 \right)^\gamma, \quad (8.4)$$

wobei für ein HK-Potential $\gamma = 2,55$ ist [76]. Experimentell wird die charakteristische Zeit $\tau_\alpha(\Phi)$ für die unterschiedlichen Volumenbrüche anhand der ISF bestimmt. Dabei wird ein fixer Wert c für die ISF $f(q, t)$ gewählt. Die zugehörige Korrelationszeit, bei der der $f(q, \tau)$ auf diesen Wert abgefallen ist, wird mit der charakteristischen Zeit τ_α identifiziert.

$$f(q, \tau_\alpha) = c.$$

Die Wahl des Werts c ist für das Skalierungsverhalten (Gleichung 8.4) nicht von Bedeutung, so lange dieser Wert im Zeitbereich der α -Relaxation erreicht wird.

Die entsprechenden Messungen wurden von S. Golde im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt. Zur Bestimmung des Glasübergangspunktes werden die Werte in folgender Form gegenüber dem Volumenbruch aufgetragen.

$$\tau_\alpha^{-1/\gamma} \propto \left(\frac{\Phi}{\Phi_g} - 1 \right).$$

Die Werte der charakteristischen Zeit τ_α bei zwei unterschiedlichen Werten von $c = 0,65$ und $0,60$ zeigt Abbildung 8.9.

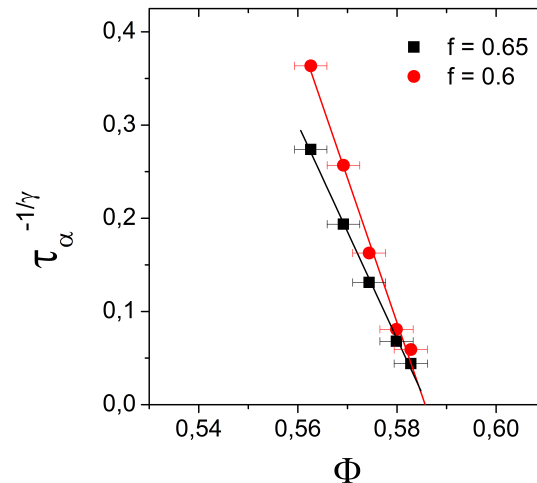


Abbildung 8.9.: Skalierte charakteristische Zeit $\tau_\alpha^{-1/\gamma}$ aufgetragen gegenüber dem Volumenbruch Φ . Die eingezeichneten Geraden sind die Fitkurven aus der linearen Regression. Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen der Symbolgröße.

In dieser Auftragsung lässt sich durch lineare Regression der Glasübergangspunkt Φ_g bestimmen. Aus der Analyse ergibt sich ein Glasübergangspunkt von

$$\Phi_g = 0,586 \pm 0,003.$$

Dieser Wert stimmt gut mit den Ergebnissen aus den Kristallisationskinetikmessungen überein, bei denen oberhalb eines Volumenbruchs von $\Phi = 0,584$ im Rahmen der Messzeit keine Kristallisation mehr beobachtet werden konnte.

8.5.3. Gleichgewichtsstruktur

Zur weiteren Charakterisierung des verwendeten Probensystems wurden die Gleichgewichtsstrukturen der fluiden und kristallinen Gleichgewichtsphasen untersucht. Der Vergleich mit Vorhersagen aus Theorie und Simulation erfolgt anhand der statischen Struktur Faktoren. Wie in Kapitel 6 bereits diskutiert, ist die exakte Messung von statischen Struktur Faktoren kolloidaler HK-Systeme mittels SLS nicht ohne Weiteres möglich. Auf Grund von Mehrfachstreuungen, optischer Polydispersität sowie Form- und Radienpolydispersität ist es experimentell sehr schwierig aus Streuexperiment den statischen Strukturfaktor zu bestimmen.

Eine andere Möglichkeit, um dennoch die Gleichgewichtsstrukturen mit der Theorie zu vergleichen, ergibt sich durch die Bestimmung der Lage des ersten Strukturformmaximums im Fall einer fluiden Gleichgewichtsstruktur bzw. der Lage des 111-fcc- bzw. 002-hcp-Bragg-Reflexes im Fall einer kristallinen Gleichgewichtsstruktur. Diese bleiben durch Effekte der Mehrfachstreuung und Fehler auf Grund der Formfaktorkorrektur weitgehend unbeeinflusst.

Kristalline Gleichgewichtsstruktur Die Bestimmung der kristallinen Gleichgewichtsstrukturen erfolgte anhand der SLS-Messungen an der Bragganlage. Dazu wurde am Ende des Kristallisationsprozesses die Position des 111-fcc-Reflexes bestimmt. Aus den simulierten Phasendiagrammen ist bekannt, dass

für Proben im Koexistenzbereich der Volumenbruch der kristallinen Phase Φ_{xtal} identisch mit dem Schmelzvolumenbruch Φ_m ist. Oberhalb des Schmelzvolumenbruchs entspricht der Volumenbruch der kristallinen Phase dem präparierten Volumenbruch Φ . Demnach sollte die Peakposition bzw. Φ_{xtal} für Proben im Koexistenzbereich ($\Phi_f \leq \Phi \leq \Phi_m$) eine Konstante sein und oberhalb von Φ_m kubisch bzw. linear mit dem präparierten Volumenbruch zunehmen. Der Volumenbruch der kristallinen Phase Φ_{xtal} ist in Abbildung 8.10 in Abhängigkeit des eingewogenen Volumenbruchs Φ aufgetragen. Gut zu erkennen sind die zwei angesprochenen Bereiche:

$\Phi_f < \Phi < \Phi_m$: Im Koexistenzbereich ist keine signifikante Variation des Volumenbruchs der kristallinen Phase zu beobachten. Im Rahmen der Fehler ist er konstant wie es von Bartlett und Sollich & Wilding prognostiziert wird. Der Volumenbruch der kristallinen Phase sollte dabei dem Schmelzvolumenbruch Φ_m entsprechen. Ein Fit mit einer Konstanten an die Datenpunkte $\Phi \leq \Phi_m$ ergibt einen Volumenbruch von $\Phi = 0,549 \pm 0,002$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert von $\Phi_m^B = 0,551$ bzw. $\Phi_m^{SW} = 0,552$ aus den theoretischen Phasendiagrammen überein.

$\Phi > \Phi_m$: Für Proben oberhalb von Φ_m steigt der Volumenbruch der kristallinen Phase in Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus den Simulationen linear an. Erst für Volumenbrüche in der Nähe des Glasübergangs $\Phi_g \approx 0,586$ kommt es zu Abweichungen vom linearen Verhalten. Diese Abweichungen liegen darin begründet, dass innerhalb der Messzeit der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde. Daher liegen die Kristallite noch in einem komprimierten Zustand, was zu einem erhöhten Volumenbruch führt.

Sowohl die Werte für den Koexistenzbereich als auch die Werte oberhalb von Φ_m stimmen sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen von Sollich & Wilding überein.

Zusätzlich lässt sich aus den Daten der WW-Radius a_{HK} bestimmen. Dazu wurde eine lineare Regression im Bereich von $\Phi_m \lesssim \Phi < 0,583$ durchgeführt. Daraus ergibt sich ein WW-Radius von

$$a_{HK} = 410,5 \pm 1,8 \text{ nm}.$$

Mit diesem Radius wurden auch die Zahlenwerte der kristallinen Volumenbrüche in Abbildung 8.10 berechnet.

Fluide Gleichgewichtsstruktur Die fluiden Strukturfaktoren wurden an der arbeitsgruppeneigenen Zwei-Farben-Anlage gemessen. Details zum Aufbau und der Funktionsweise der Anlage finden sich in [115]. Da auf Grund der guten Brechungsindexanpassung von Partikel und Dispersionsmedium der Einfluss der Mehrfachstreuung auf die Lage des Strukturformfaktormaximums nur sehr gering ist, kann auf eine zeitaufwendige, mehrfachstreuungsfreie Messung verzichtet werden.

Die Messungen erfolgten bei Laserwellenlängen von $\lambda = 488 \text{ nm}$ und $\lambda = 532 \text{ nm}$. Dabei wurden die Streuwinkel der unterschiedlichen Detektoreinheiten so gewählt, dass für beide Wellenlängen der Betrag des Streuvektors gleich war. Die so ermittelten Streuintensitäten wurden für beide Wellenlängen gemittelt und anschließend mit einem experimentell ermittelten Formfaktor korrigiert, um den Strukturfaktor zu erhalten^V. Die Messungen decken einen Bereich von $2 < qa_{HK} < 4$ ab. Als Radius wurde der WW-Radius ($a_{HK} = 410,5 \text{ nm}$) verwendet.

^VZu beachten ist hierbei, dass keine absoluten Strukturfaktoren bestimmt wurden. Um dem Einfluss der Mehrfachstreuung Rechnung zu tragen, wurde vor der Division ($S(q) \propto \frac{I(q)}{P(q)}$) zu dem gemessenen Formfaktor eine konstante addiert. Dies ist ein übliches Vorgehen in der experimentellen Kolloidphysik.

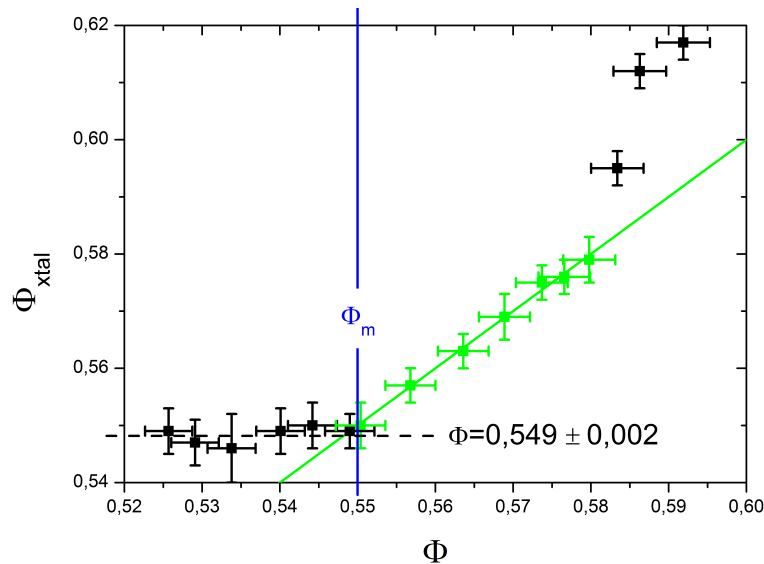


Abbildung 8.10.: Volumenbruch der kristallinen Phase Φ_{xtal} als Funktion des präparierten Volumenbruchs Φ . Die grünen Symbole wurden zur Bestimmung des WW-Radius a_{HK} verwendet (siehe Text). Die grüne Linie entspricht einer Geraden mit $\Phi_{xtal} = \Phi$, wie es die Theorie für Proben oberhalb von Φ_m vorhersagt. Die gestrichelte schwarze Linie ist der gewichtete Mittelwert der Datenpunkte unterhalb von Φ_m .

Abbildung 8.11 zeigt exemplarisch den daraus resultierende Strukturfaktor einer Probe mit Volumenbruch $\Phi = 0,376$. Die Position des Strukturformmaximums wurde bestimmt, indem ein Spline durch die Datenpunkte gelegt und an diesem die Position des Maximums bestimmt wurde. Der Fehler der Peakposition wurde anhand der Streuung der umliegenden Datenpunkte abgeschätzt.

Die Position des Strukturformmaximums als Funktion des Volumenbruchs und des reskalierten Volumenbruchs ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Zum Vergleich mit der Theorie sind zusätzlich die Lage des Strukturformmaximums nach der PY-Theorie für ein monodisperses und ein polydisperses ($\sigma = 5,5\%$) HK-System eingezeichnet. Im Rahmen der Fehler stimmen die Werte gut mit der Theorie überein.

Zusammenfassung Gleichgewichtsstruktur Die Gleichgewichtsstrukturen der kristallinen Phase im Koexistenzbereich und im vollkristallinen Bereich stimmen sehr gut mit den Vorhersagen aus Simulation überein. Die Gültigkeit des daraus ermittelte Wechselwirkunsradius a_{HK} wird durch die gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Gleichgewichtsstrukturen im stabilen Fluid mit Vorhersagen aus der PY-Theorie bestätigt.

8.5.4. Sedimentationsgeschwindigkeit und Pécletzahl

Eine wichtige Voraussetzung für die in dieser Arbeit untersuchten Phänomene und für die Verwendung von kolloidalen Systemen als Modellsysteme ist, dass die Gravitation keinen signifikanten Einfluss auf die Dynamik und die Kinetik der Partikel hat. Dies kann durch Experimente in Mikrogravitation [250, 41, 42] oder durch eine Anpassung der Dichte des Dispersionsmediums an die Dichte der Partikel erreicht werden. Eine perfekte Anpassung von Dichte und Brechungsindex ist sehr schwierig und meistens nicht möglich.

Über die Pécletzahl Pe kann bei nicht idealer Dichteanpassung abgeschätzt werden, ob der Einfluss der Gravitation relevant ist. Diese Zahl kann mit Hilfe der extrapolierten Sedimentationsgeschwindig-

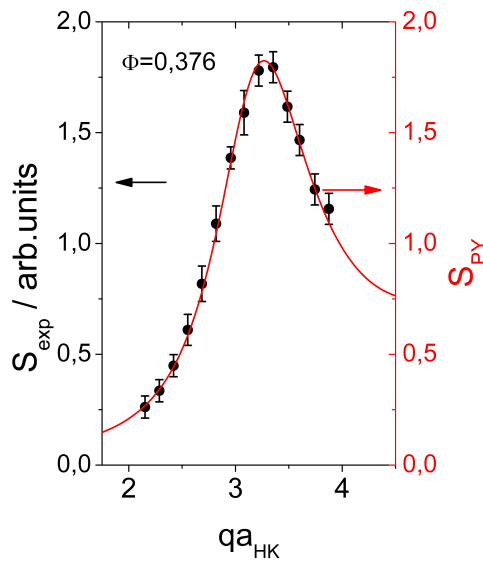


Abbildung 8.11.: Fluider Strukturfaktor $S(q) \propto I(q)/P(q)$ für eine Probe mit $\Phi = 0,376$. Die rote Linie entspricht dem fluiden Strukturfaktor nach der PY-Theorie.

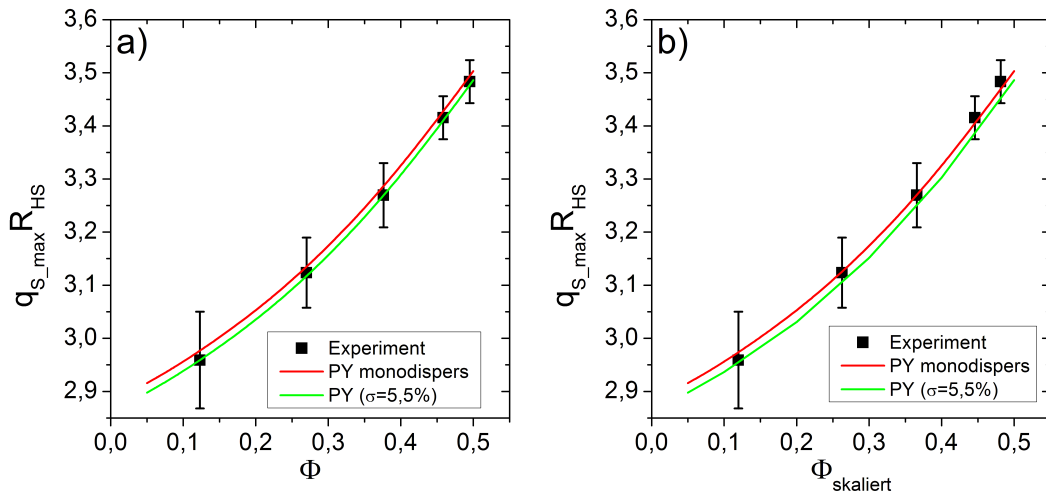


Abbildung 8.12.: Position des ersten Strukturfaktormaximums

- a) als Funktion des Volumenbruchs,
- b) als Funktion des reskalierten Volumenbruchs.

Die durchgezogenen Linien entsprechen der Lage des Strukturfaktormaximums nach der PY-Theorie. Die Fehlerbalken sind die statistischen Fehler durch die Ablesegenauigkeit. Der statistische Fehler des präparierten Volumenbruchs entspricht der Symbolgröße. Auf das Einzeichnen der systematischen Fehlerbalken auf Grund des verwendeten WW-Radius und Quellfaktors S wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

keit bei unendlich hoher Verdünnung U_0 und dem freien Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 berechnet werden [28, 178]. Für kleine Pécletzahlen ($Pe \ll 1$) sind Einflüsse der Gravitation gegenüber der zufälligen Brownschen Bewegung vernachlässigbar klein.

Die Sedimentation von kolloidalen Partikeln mit HK-WW wurde von Russel und Saville ausgiebig untersucht [178]. In guter Näherung kann ein empirischer Ausdruck für die Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Volumenbruch angegeben werden.

$$U(\Phi) = U_0(1 - \Phi)^{-K_S}, \quad (8.5)$$

wobei U_0 die extrapolierte Sedimentationsgeschwindigkeit bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0$ ist und K_S ein Fitparameter.

Die Messungen der volumenbruchabhängigen Sedimentationsgeschwindigkeit der PS-Mikrogel-Partikel CA519 wurden von S. Iacopini durchgeführt [94]. Dabei ergeben sich als Fitwerte

$$U_0 = (0,371 \pm 0,07) \frac{mm}{Tag}$$

und $K_S = (5,69 \pm 0,13)$. Der freie Diffusionskoeffizient wurde aus einer DLS-Messung an einer hochverdünnten Probe bestimmt und beträgt $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_h} \approx 0,174 \pm 0,002 \frac{(\mu m)^2}{s}$. Daher ergibt sich für die Partikelsorte CA519 eine Pécletzahl von

$$Pe \equiv \frac{U_0 a}{D_0} \approx 0,01$$

Der Einfluss der Gravitation ist demnach gering und darf vernachlässigt werden.

Neben der Bestimmung der Péclet-Zahl können die volumenbruchabhängigen Sedimentationsgeschwindigkeiten mit in der Literatur vorhandenen Datensätzen für Systeme mit einer HK-WW verglichen werden. Abbildung 8.13 zeigt die Simulationsdaten von Ladd et al. und Segrè et al. [108, 196] sowie unterschiedliche analytische Theorien zusammen mit den gemessenen Sedimentationsgeschwindigkeiten der Partikelsorte CA519.

Um die Datensätze vergleichen zu können, wurden die Sedimentationsgeschwindigkeiten auf den Wert bei unendlich hoher Verdünnung normiert.

Auch hier zeigt sich wieder eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den Daten aus Simulationen. Die Details und Abweichungen der Simulationsdaten von den Vorhersagen aus analytischen Theorien soll hier nicht weiter diskutiert werden. Eine ausführliche Diskussion dazu findet sich in [18].

8.5.5. Kollektive Kurzzeitdiffusion $D_c^{short}(q)$

Der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient kann, wie in Kapitel 5.2.1 bereits diskutiert, durch den Ausdruck

$$D_c^{short}(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)} \quad (8.6)$$

approximiert werden.

Die experimentelle Bestimmung des kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten erfolgte an der Zweifarben-Anlage bei einer Wellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 532 \text{ nm}$. Dazu wurden 15 bis 17 unterschiedliche q -Werte, die den Bereich um das erste Strukturfaktormaximum abdecken, untersucht.

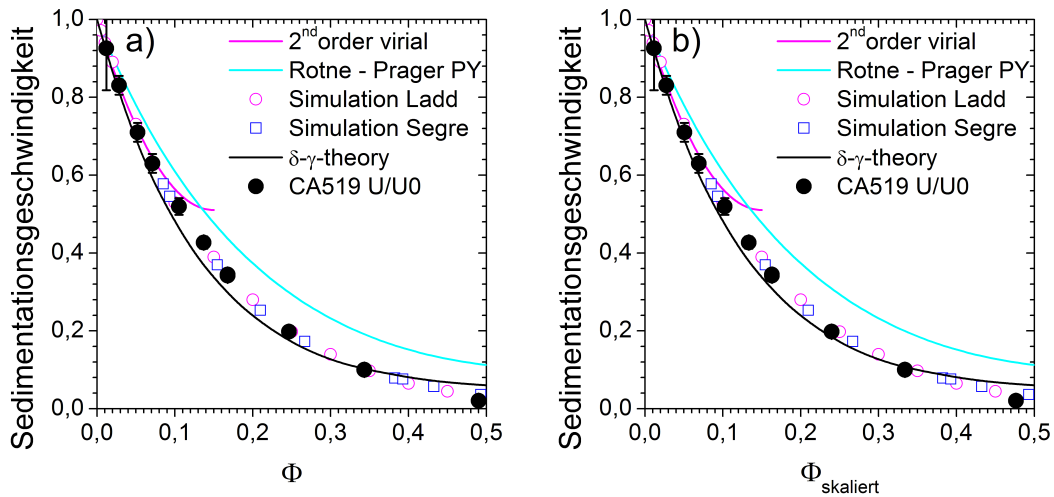


Abbildung 8.13.: Volumenbruchabhängige Sedimentationsgeschwindigkeiten zusammen mit Simulationsergebnissen und Vorhersagen aus analytischen Theorien.

a) Aufgetragen gegen den realen Volumenbruch Φ .

b) Aufgetragen gegen den reskalierten Volumenbruch $\Phi_{skaliert}$.

Graphik nach [18].

Für jeden q -Wert wurden vier Einzelmessungen mit je 20 Minuten Dauer durchgeführt. Diese Messungen wurden anschließend gemittelt und für jeden Winkel der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient $D_c^{short}(q)$ aus einer Kumulantenanalyse (siehe Kapitel 7.1.3.1) bestimmt.

Die resultierenden $D_c^{short}(q)$ sind exemplarisch für einen Volumenbruch von $\Phi = 0,376$ in Abbildung 8.14 zu finden. Wie aus Gleichung 8.6 erwartet, ist der Kurvenverlauf von $D_c^{short}(q)$ reziprok zum Verlauf des Strukturfaktors $S(q)$ und weist an der Position des Strukturfaktormaximums ein Minimum auf.

Abbildung 8.15 zeigt die aus der Kumulantenanalyse erhaltenen kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten $D_c^{short}(q)$ für die in der Legende angegebenen Volumenbrüche. Für die Darstellung wurde $D_c^{short}(q)$ auf den Selbstdiffusionskoeffizient D_0 normiert. Der Wert von $D_c^{short}(q)$ ist für alle Volumenbrüche im untersuchten q -Bereich kleiner als der Selbstdiffusionskoeffizient D_0 und mit zunehmendem Volumenbruch nehmen die Werte für $D_c^{short}(q)$ annähernd monoton ab.

Für den niedrigsten untersuchten Volumenbruch ist im Bereich der Fehler keine Variation des kollektiven Kurzzeitkoeffizienten mit dem untersuchten Streuvektor zu erkennen. Mit zunehmendem Volumenbruch tritt eine ausgeprägte Variation des kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten mit dem untersuchten Streuvektor q auf. Für Volumenbrüche $\Phi > 0,2$ weist $D_c^{short}(q)$ an der Position des ersten Maximums des fluiden Strukturfaktors ein deutliches Minimum auf. Dieses Phänomen ist in der Literatur unter dem Begriff „de Gennes narrowing“ bekannt [68]. Die starke Abnahme von $D_c^{short}(q_{peak})$ in der Umgebung des ersten Strukturfaktormaximums bedeutet anschaulich, dass die strukturelle Anordnung der Partikel, die den Käfig nächster Nachbarn bilden, über längere Zeiten erhalten bleibt als die Strukturen auf den übrigen Längenskalen. Mit zunehmendem Φ wird der Käfigeffekt stärker ausgeprägt und folglich wird $D_c^{short}(q_{peak})$ kleiner.

Die Eigenschaften und spezifischen q - und Φ -Abhängigkeiten des kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten und der hydrodynamischen Funktion für HK-Kolloide ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Eine gute Übersicht über das Thema der Kurzzeitdiffusion in kolloidalen HK- sowie ladungsstabilisierten Systemen findet sich in [18].

Für das Verständnis dieser Arbeit sind die genauen Zusammenhänge nicht relevant. Es soll aber angemerkt werden, dass der Verlauf der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen kollektiven Kurzzeitdif-

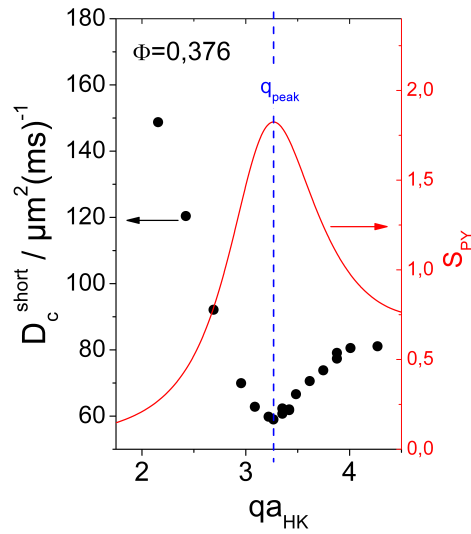


Abbildung 8.14.: Kollektiver Kurzzeitdiffusionskoeffizient $D_c^{short}(q)$ als Funktion des normierten Streuvektors. Zusätzlich eingezeichnet ist der VW-korrigierte PY-Strukturfaktor (rote Linie). Die blaue Linie entspricht der Lage des Strukturfaktormaximums.

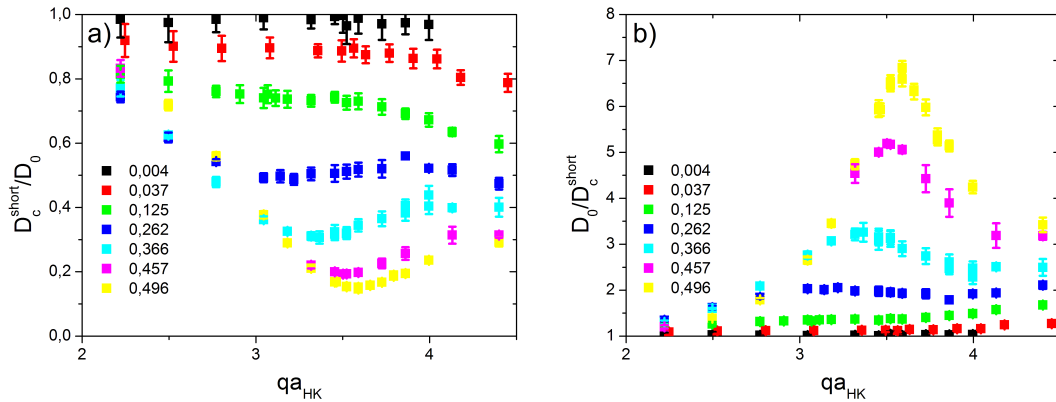


Abbildung 8.15.: a) Kollektiver Kurzzeitdiffusionskoeffizient $D_c^{short}(q)/D_0$
 b) Reziproke Auftragung der kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten $D_0/D_c^{short}(q)$ für die in der Legende angegebenen Volumenbrüche.

fusionskoeffizienten eine gute Übereinstimmung mit den aus Simulationen gewonnen Daten von Banchio und Nägele [18] zeigt. Zur Anschauung zeigt Abbildung 8.16 eine Auswahl von im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten zusammen mit Vorhersagen aus Theorie und Daten aus Simulation. Zu beachten ist, dass bei der Auftragung in Abbildung 8.16 für die Daten aus dem Experiment reskalierte Volumenbrüche verwendet wurden.

8.5.5.1. Quantitative Analyse der kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten am ersten Strukturfaktormaximum $D_c^{short}(q_{peak})$

Neben dem rein qualitativen Vergleich der gemessenen kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten können die Werte am ersten Strukturfaktormaximum mit einem analytischen Ausdruck verglichen werden

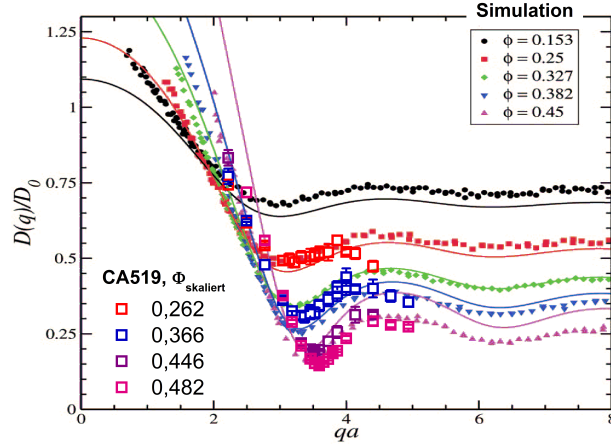


Abbildung 8.16.: Kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizienten $D_c^{short}(q)/D_0$ für ein HK-Fluid bei unterschiedlichen Volumenbrüchen. Geschlossene Symbole: ASD-Simulationen. Linien: $\delta\gamma$ -Theorie-Vorhersagen [18]. Offene Symbole: Daten der Partikelserie CA519.

[18]. Banchio und Nägele geben für den Wert der hydrodynamischen Funktion am ersten Strukturfaktormaximum den analytischen Ausdruck

$$H(q_{peak}) = 1 - 1,35 \cdot \Phi$$

an. Der Wert des Strukturfaktormaximums $S(q_{peak})$ ergibt sich aus der PY-Theorie. Eine gute Übereinstimmung mit experimentellen und Simulations-Daten wird erreicht, wenn für den Wert des Strukturfaktormaximums wiederum der semiempirische Ausdruck für den VW-korrigierten PY-Strukturfaktor verwendet wird. Die Höhe des ersten Strukturfaktormaximums ist näherungsweise gegeben durch [20]:

$$S_{VW}(q_{peak}) = 1 + 0,644 \cdot \Phi \cdot g(2a^+)$$

$$g(2a^+) = \frac{1 - 0,5\Phi}{(1 - \Phi)^3}$$

$$\implies D_c^{short}(q_{peak})/D_0 = \frac{H(q_{peak})}{S_{VW}(q_{peak})} \quad (8.7)$$

Die kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten an der Position des Strukturfaktormaximums für unterschiedliche Volumenbrüche zeigt Abbildung 8.17. In der Auftragung gegen den reskalierten Volumenbruch zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Daten mit Vorhersagen aus Theorie, Simulation und anderen experimentellen Arbeiten.

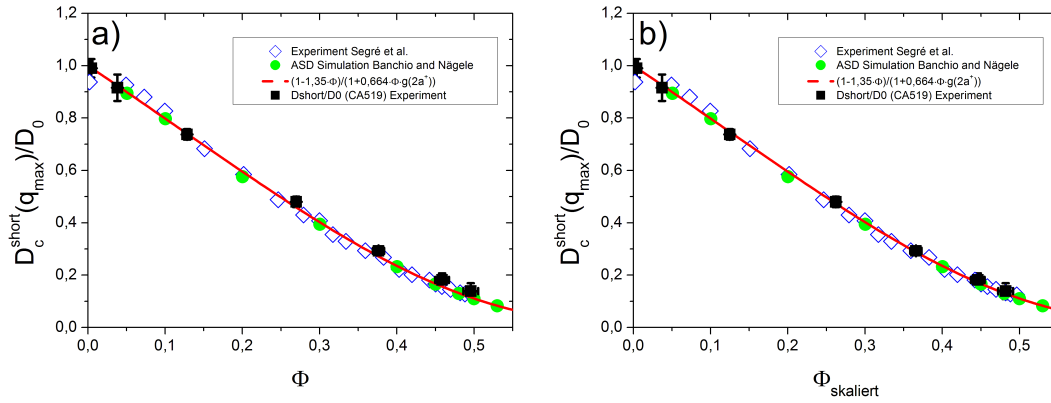


Abbildung 8.17.: Kollektiver Kurzzeitdiffusionskoeffizient $D_c^{short}(q_{peak})$ als Funktion des
a) realen Volumenbruchs Φ
b) reskalierten Volumenbruchs $\Phi_{skaliert}$. Analytischer Ausdruck (Gleichung 8.7), experimentelle Daten nach [196]. Datenpunkte erstellt nach [18, Fig. 19].

8.5.6. Zusammenfassung der Probencharakterisierung CA519

Die relevanten Systemdaten der Partikelsorte CA519, die sich aus der Charakterisierung ergeben, sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

WW-Radius a_{HK}/nm	Quellfaktor S	Polydispersität σ	Φ_f	Φ_m	Φ_g
410,5	2,891	5,5%	0,508	0,552	0,586

Tabelle 8.3.: Systemdaten der Partikelsorte CA519.

Alle überprüften Eigenschaften des Probensystems CA519 zeigen eine gute Übereinstimmung mit Datensätzen aus Theorie, Simulation und anderen Experimenten. Das System kann daher als Modellsystem mit HK-WW verwendet werden. Insbesondere die aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm bestimmten Phasengrenzen (Gefrier- und Schmelzvolumenbruch) und die daraus resultierende Breite des Koexistenzbereichs stimmen sehr gut mit den aus Simulationen bekannten Daten eines polydispersen ($\sigma = 5,5\%$) HK-Systems überein. Das Skalierungsverhalten der charakteristischen Zeit τ_α bei Annäherung an den Glasübergangspunkt bestätigt die Vorhersagen aus der MCT. Die im Gleichgewicht vorliegenden kristallinen und fluiden Strukturen zeigen das für ein HK-System erwartete Verhalten.

Die Resultate der unterschiedlichen Methoden zur Radienbestimmung der Partikelsorte CA519 sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst.

Radius	Methode	Radius a/nm	Polydispersität σ
Lichtstreuradius	SLS	422 ± 10	$5,5 \pm 0,5\%$
hydrodynamischer Radius	DLS	430 ± 10	$5,0 \pm 0,5\%$
WW-Radius	Gleichgewichtsstruktur	$410,5 \pm 10$	5,5% (Konstante)

Tabelle 8.4.: Partikelradien und Polydispersitäten ermittelt mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden.

Der aus der Gleichgewichtsstruktur bestimmte WW-Radius ($a_{HK} = 410,5 \pm 1,8 nm$) ist kleiner als der Wert aus den Formfactormessungen ($a_{SLS} = 422 \pm 3 nm$), welcher wiederum kleiner ist als der hydrodynamischen Radius ($a_h = 430 \pm 6 nm$) aus der DLS-Messung. Zu beachten ist, dass bei den drei Messmethoden ein systematischer Fehler von ca. $10 nm$ vorliegt und somit im Rahmen der Fehler ein

gute Übereinstimmung vorliegt. Die systematischen Fehler ergeben sich zum einen aus der Winkeleichung der verwendeten Lichtstreuanlage, der Viskosität des Lösungsmittels, der Brechungsindices etc. Zum andern werden je nach Messmethode unterschiedliche Eigenschaften der Partikel im jeweiligen Experiment aufgelöst. In der DLS-Messung werden der Strömungswiderstand der Partikel und somit hydrodynamische Radien gemessen, wohingegen aus der Auswertung der Formfaktormessung Lichtstreuradien der Partikel resultieren. Bei der Bestimmung des Strömungswiderstands fallen die radial vom Partikel abstehenden Polymerketten stärker ins Gewicht, als dies bei der Formfaktorstreuung der Partikel der Fall ist. Die Lichtstreuradien sind daher kleiner als die hydrodynamischen Radien. Als Abschätzung für die Dicke d der stabilisierenden Schicht kann die Differenz der hydrodynamischen Radien und der Lichtstreuradien dienen ($d \approx 8 \text{ nm}$). Die auf diese Weise abgeschätzte Dicke ist verhältnismäßig klein gegenüber dem Partikelradius $a \approx 420 \text{ nm}$.

Die Abweichung des WW-Radius a_{HK} zu noch kleineren Werten kann in ähnlicher Weise begründet werden. Auf Grund der Wirkungsweise der sterischen Stabilisierung können sich die Partikel in einem gewissen Maß durchdringen. Dabei nimmt das Potential mit zunehmender Durchdringung der stabilisierenden Schicht zu. Von diesem Standpunkt aus ist die Abweichung des WW-Radius zu kleineren Werten qualitativ zu verstehen: der effektive HK-WW-Radius ist entsprechend kleiner als der Außenradius der Partikel, der sich bei Formfaktormessungen oder Diffusionsmessungen ergibt. Dort werden von der speziellen WW unabhängige Eigenschaften der Einzelpartikel gemessen. Der WW-Radius a_{HK} , der anhand der kristallinen Gleichgewichtsstruktur bestimmt wurde, wird verwendet, um Eigenschaften des Systems zu beschreiben, die auf Grund der WW der Partikel untereinander auftreten. Die Gültigkeit konnte durch die Analyse der kollektiven Kurzzeitdiffusion und des fluiden Strukturfaktors bestätigt werden.

9. Kristallisation

9.1. Motivation und Stand der Forschung

Mit Hilfe von kolloidalen Modellsystemen konnte in den letzten Jahren das Wissen über den Kristallisationsvorgang in hohem Maße erweitert werden [169, 101, 195, 94, 66, 99]. In diversen Arbeiten wurde gezeigt, dass die in Kapitel 3.2 eingeführte CNT die NRD in HK-Systemen semiquantitativ beschreiben kann [195, 188]. Allerdings zeigen sich in den absoluten NRD aus Simulationen mit unterschiedlichen Methoden und den NRD aus Experimenten insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen deutliche Abweichungen [65]. Eine Auswahl von Datensätzen aus der Literatur zeigt Abbildung 9.1. Die Werte aus den Experimenten liegen dabei oberhalb der Werte aus den Simulationen. Bei hohen Unterkühlungen beträgt die Abweichung der NRD zwischen Experiment und Simulation ein bis zwei Größenordnungen und liegen im Rahmen des einfachen Fehlerbereichs. Bei niedrigen Unterkühlungen weichen die Absolutwerte um mehr als zehn Größenordnungen voneinander ab. Ob es sich um ein physikalisches Phänomen handelt, das intrinsisch im Experiment vorhanden ist aber bei Simulationen nicht beachtet wird, oder um ein Problem bei der experimentellen Bestimmung von NRD handelt ist

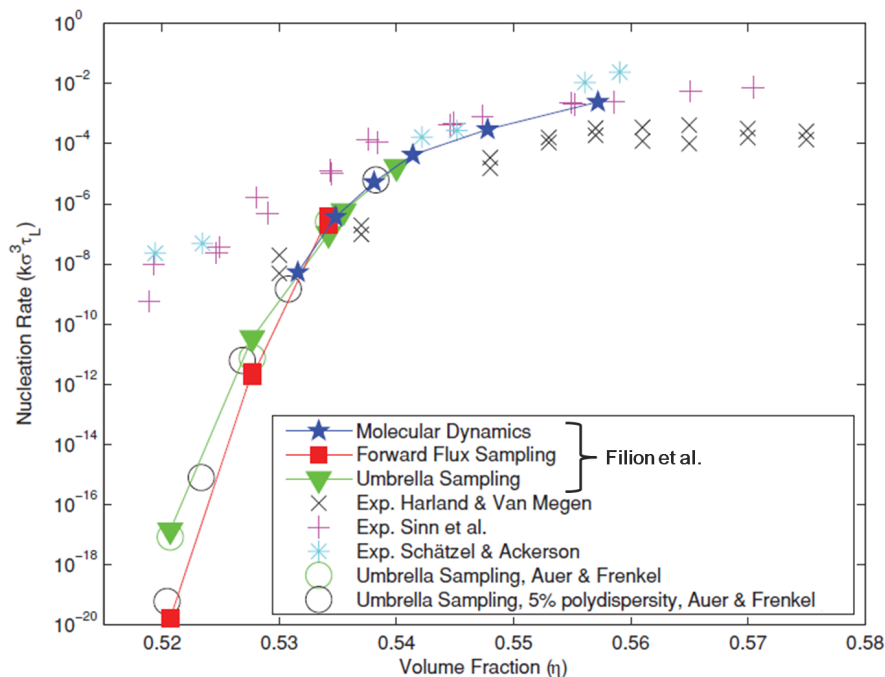


Abbildung 9.1.: Vergleich von absoluten NRD $k\sigma^3\tau_L$ in HK-Systemen [57]. Dabei sind k die NRD, σ der Partikeldurchmesser und τ_L die charakteristische Zeit, die als $\tau_L = \frac{\sigma^2}{6D_L}$ ist. Dabei ist D_L der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient ist. Gezeigt sind unterschiedliche Datensätze aus der Literatur.

Experimente: Harland & Van Megen [82] , Sinn et al. [199], Schätzel & Ackerson [194]

Simulationen: Filion et al. [57], Auer & Frenkel [12]

Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.

9.1.1. Das mehrstufige Szenario der Kristallisation

Neben den quantitativen Abweichungen der experimentell bestimmten NRD von Vorhersagen der CNT sind beim Kristallisationsprozess auch qualitative Abweichungen zu beobachten. Viele Arbeiten zeigen, dass es sich beim fluid-kristallinen Phasenübergang nicht um einen einstufigen Nukleationsprozess handelt, wie er von der CNT angenommen wird, sondern dass die Kristallnukleation über eine metastabile Zwischenphase vermittelt wird. Diese unterscheidet sich signifikant von der Struktur des metastabilen Fluids, weist aber noch nicht die volle Symmetrie der kristallinen Phase auf [113, 99, 236, 237]. Dass dieses Szenario nicht auf die Kristallisation von HK-Systemen beschränkt ist, sondern in diversen Systemen mit unterschiedlichen WW-Potentialen auftritt, zeigt der Übersichtsartikel von Vekilov [220]. Die Idee einer Phasenumwandlung in einem mehrstufigen Prozess wurde bereits 1897 von W. Ostwald formuliert [150] und wird daher auch als Ostwaldsche Stufenregel bezeichnet [150, 236].

Insbesondere die Kristallisation in einem HK-System war in den letzten Jahren Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Ein mehrstufiger Kristallisationsprozess wurde in diversen experimentellen Untersuchungen an kolloidalen HK-Systemen sowohl im reziproken Raum [188, 94, 189] als auch in Realraumuntersuchungen [209, 208] beobachtet und auch in Computersimulationen von unterschiedliche Arbeitsgruppen nachgewiesen [217, 186, 185, 99, 181].

Die Kristallite entstehen dabei innerhalb der zuvor nukleierten, metastabilen Zwischenphase. Der verwendete Terminus für die metastabile Zwischenphase variiert je nach Autor. Die nukleierte Zwischenphase wird beispielsweise als *medium-range crystalline order (MRCO) cluster* [116, 99], *preordered region* [113], *low symmetry cluster* [181] oder *Precursor* [181, 186, 188] bezeichnet. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird in Anlehnung an frühere Veröffentlichungen der Begriff *Precursor* verwendet. Auf die *Precursor*- und die Kristallnukleation in HK-Systemen wird im Folgenden näher eingegangen.

Realraumbetrachtung der Kristallnukleation Computersimulationen haben gegenüber Streuexperimenten wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden den Vorteil, dass durch die Analyse im Realraum eine detaillierte Betrachtung der *Precursor*- und Kristallbildung auf Partikelebene möglich ist. In der Veröffentlichung von Schilling et al. [186] erfolgt die Auswertung der Simulationsdaten sowohl im Realraum als auch im reziproken Raum. Die Realraumanalyse der Kristallisationskinetik wurde anhand von Ordnungsparametern durchgeführt. Details zur Berechnung der Ordnungsparameter finden sich in der zugehörigen Veröffentlichung und sind für die weitere Betrachtung nicht relevant. Die Analyse im reziproken Raum bestätigen die Resultate von zuvor veröffentlichten Lichtstreuemessungen an kolloidalen HK-Systemen [188, 94, 189]. Zur Veranschaulichung des Kristallisationsvorgangs zeigt Abbildung 9.2 zwei Momentaufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten bzw. MC-Steps der Computersimulation. In dieser Veröffentlichung wurde ein zweistufiger Kristallisationsprozess nachgewiesen. Die Kristallite bilden sich dabei innerhalb der zuvor nukleierten *Precursor* (vgl. Abbildung 9.2c)).

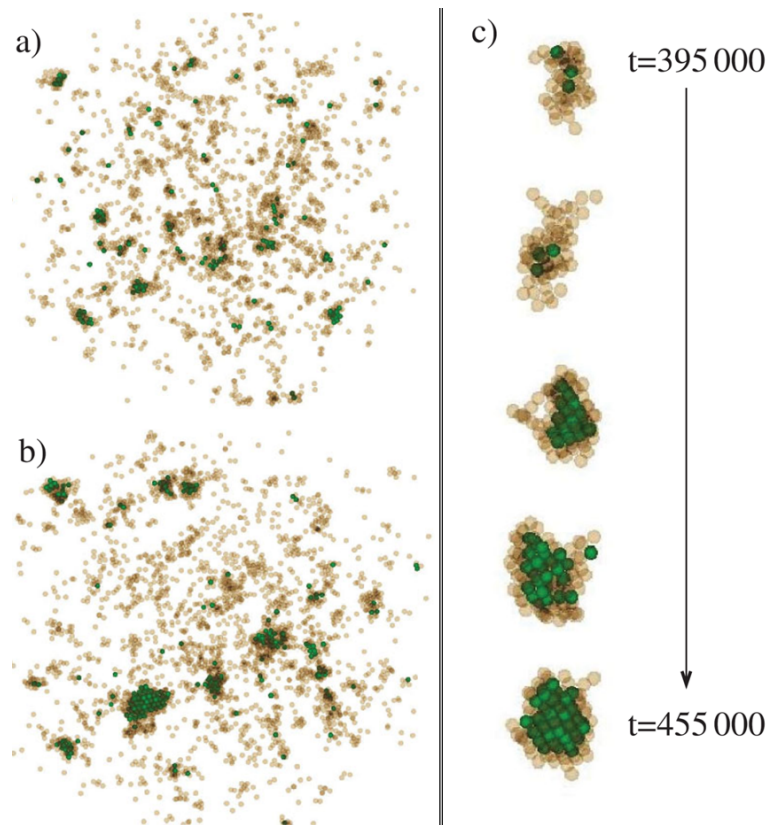


Abbildung 9.2.: Cluster- und Kristallstrukturen beobachtet in MC-Simulationen [186]. Es sind nur solche Partikel dargestellt, die sich in Precursor-Strukturen (●) bzw. in einer kristallinen Ordnung (●) befinden.

Momentaufnahme des HK-Systems zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten bzw. MC-Schritten

a) 350000 sweeps und b) 450000 sweeps.

c) Zeitliche Entwicklung eines einzelnen Precursors bzw. Kristallits.

9.1.2. Fragestellungen

Im Folgendem die Kristallisationskinetik eines HK-Systems detailliert untersucht. Dabei werden Kristall-NRD bestimmt und mit den Resultaten aus der Literatur verglichen. Im Zuge dessen wird auch auf das mehrstufige Szenario der Kristallisation eingegangen und diskutiert. Die Abweichungen der NRD von Experiment und Simulation könnten in diesem mehrstufigen Prozess der Kristallnukleation begründet liegen. Hinweise darauf zeigen auch neuere Computersimulationen [99, 185], die am Ende des Kapitels zusammen mit den hier gemessenen NRD diskutiert werden.

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ermöglichen erstmals die Bestimmung von Ratendichten für die Precursor-nukleation. Das beobachtete, mehrstufige Kristallisationszenario, vermittelt über eine Precursorphase, stellt darüber hinaus die Grundlage für die Analyse des in Kapitel 10 untersuchten Glasübergangs dar. Da dabei die Precursor-nukleation ebenfalls eine entscheidende Rolle spielt, erfolgt eine ausführliche Analyse der Precursor- sowie der Kristall-NRD in Kapitel 10. In diesem Kapitel wird sich bezüglich der Kristall-NRD auf einen Vergleich mit Datensätzen aus der Literatur beschränkt.

9.2. Gang der Untersuchungen

Für Proben oberhalb des Schmelzvolumenbruchs ($\Phi > \Phi_m$) ist die kristalline Phase und für Proben im die Volumenbruchbereich $\Phi_f < \Phi < \Phi_m$ die Koexistenz von kristalliner und fluider Phase der thermodynamisch stabile Zustand. Da in diesem Kapitel dem Vorgang der homogenen Nukleation und Kristallisation nachgegangen werden soll, decken die Untersuchungen einen Volumenbruchbereich bis knapp unterhalb des Glasübergangs ab. Die Untersuchung des Vorgangs der Verglasung für Volumenbrüche $\Phi > \Phi_g$ ist Inhalt von Kapitel 10. Für niedrige Unterkühlungen $\Phi < \Phi_m$ gewinnt die heterogene Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation immer mehr an Bedeutung. Die Untersuchung der heterogenen Nukleation in kolloidalen HK-Systemen ist Inhalt von Kapitel 12.

Die Untersuchung des Erstarrungsvorgangs eines erfolgte am Probensystem CA519. Dieses Probensystem wurde in Kapitel 8 ausgiebig charakterisiert und stimmt in den untersuchten Eigenschaften mit den Vorhersagen für ein polydisperses ($\sigma = 5,5\%$) HK-System überein. Wesentlich für das vorliegende Kapitel sind dabei das Gleichgewichtsphasendiagramm und der Glasübergangspunkt ($\Phi_f = 0,508$, $\Phi_m = 0,552$, $\Phi_g = 0,586$). Die Diskussion der Kristallisation erfolgt anhand von drei exemplarischen Volumenbrüchen, die den Bereich von knapp unterhalb des Schmelzvolumenbruchs bis knapp unterhalb des Glasübergangs abdecken.

1. $\Phi = 0,544 < \Phi_m$, unterhalb des Schmelzvolumenbruchs.
2. $\Phi = 0,557 > \Phi_m$, oberhalb Schmelzvolumenbruch.
3. $\Phi = 0,574 < \Phi_g$, unterhalb des Glasübergangs.

Fotografien einer Auswahl von Proben zum Ende des Kristallisationsprozesses finden sich in Anhang A.1.

9.3. Kristallisationskinetik

Die Messungen der Erstarrungskinetik wurden mit der in Kapitel 6.2 beschriebenen Bragganlage durchgeführt. Als Beleuchtungslaser wurde ein Helium-Neon-Laser ($\lambda_{rot} = 632,8 \text{ nm}$) verwendet. Ausführliche Beschreibungen der Versuchsdurchführung und der anschließenden Datenauswertung finden sich in den Kapiteln 6.2 und 6.3.

9.3.1. Strukturfaktorentwicklung

Als Resultat aus der zeitaufgelösten SLS erhält man die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$ ^I und gemäß Kapitel 6.3 wird daraus $S(q, t_w)$ der Strukturfaktor der festen Phase $\alpha(t_w)S_{solid}(q, t_w)$ bestimmt.

Abbildung 9.3a) zeigt exemplarisch die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors als Funktion der Wartezeit für eine Probe mit $\Phi = 0,574$. Anhand von $S(q, t_w)$ können in der Erstarrungskinetik grob zwei Zeitbereiche unterschieden werden. Zu frühen Zeiten zeigt einzig der Hauptpeak im niedrigen q -Bereich einen signifikanten Anstieg in der gestreuten Intensität. Die Peakposition ($q \approx 8,8 \mu\text{m}^{-1}$) bleibt annähernd konstant. Im höheren q -Bereich kann zu frühen Zeiten keine signifikante Änderung der gestreuten Intensität bzw. des Strukturfaktors beobachtet werden. Eine deutliche Veränderung

^IDer Ausdruck $S(q, t_w)$ als zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors wird in der Literatur häufig verwendet. Dieser Notation wird auch in den nachfolgenden Kapiteln gefolgt. $S(q, t_w)$ ist nicht zu verwechseln mit dem in Kapitel 5 eingeführten unnormierten, dynamischen Strukturfaktor $S(q, t)$.

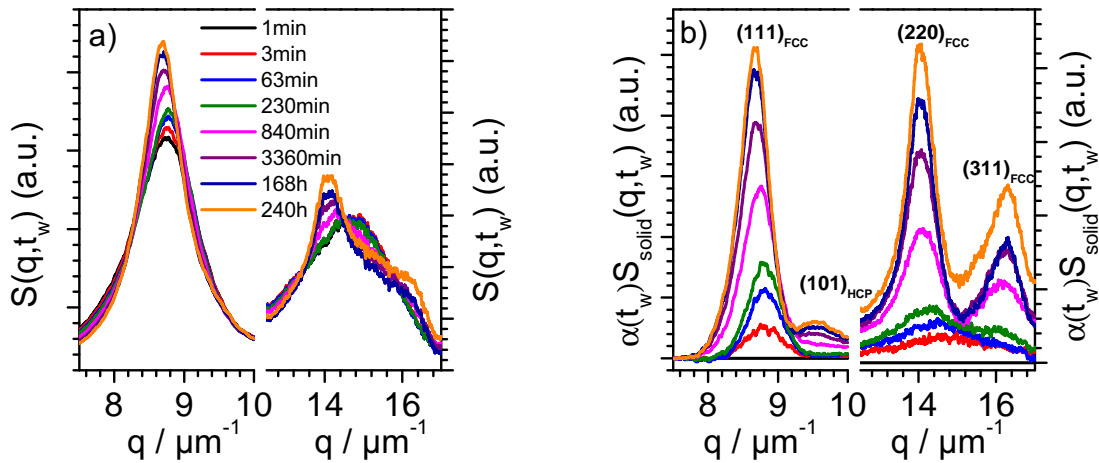


Abbildung 9.3.: Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors der
 a) gesamten Suspension $S(q, t_w)$ und
 b) der festen bzw. kristallinen Phase $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$
 einer Probe mit $\Phi = 0,574$ bei den in der Legende angegebenen Wartezeiten t_w . Zu
 beachten ist, dass zur besseren Darstellung für die zwei gezeigten q -Bereiche unter-
 schiedliche Skalierungen der y -Achsen gewählt wurden.

des in Abbildung 9.3 gezeigten Strukturfaktors setzt bei einer Wartezeit von $t_w \approx 230$ min ein. Im niedrigen q -Bereich kann zusätzlich zum Anstieg eine Verschiebung des ersten Strukturfaktorpeaks zu kleineren q -Werten beobachtet werden. Zudem kommt es im höheren q -Bereich zu einer Aufspaltung des zweiten Strukturfaktormaximums in zwei getrennte Peaks. Mit zunehmender Wartezeit wachsen diese Peaks an und die Peakpositionen verschieben sich zu kleineren q -Werten.

Noch deutlicher ist dies anhand von $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$ zu erkennen (Abbildung 9.3b)). Für Zeiten $t_w < 230$ min ist nur das Anwachsen eines breiten Peaks bei $q \approx 8,8 \mu\text{m}^{-1}$ zu erkennen. Für spätere Zeiten ist die Entstehung und das anschließende Wachstum der Peaks bei großen q -Werten zu beobachten. Diesen Peaks kann eine kristalline (rhcp) Struktur zugeordnet werden. Die zugehörigen Millerindices sind in der Abbildung 9.3 aufgeführt. Zeitgleich mit dem Auftreten der höherwertigen Peaks (220- und 311-fcc) beginnt sich die Position des 111-fcc-Peak zu kleineren q -Werten zu verschieben und der 101-hcp-Peak wird sichtbar.

Die Voraussetzung für die Beobachtung eines Streusignals in $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$ ist, dass im Streuvolumen Strukturen bzw. Objekte mit Partikelanordnungen vorliegen, die sich signifikant vom umgebenden Fluid bzw. dem Zustand der Schmelze zum Zeitpunkt $t_w = 0$ unterscheiden. Da auch schon vor Auftreten der höherwertigen, kristallinen Peaks ein anwachsendes Streusignal im niedrigen q -Bereich des Strukturfaktors $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$ beobachtet wird, weisen die streuenden Objekte nur eine vorkristalline Ordnung auf. Erst zu späteren Zeiten werden auch höherwertige kristalline Peaks im Strukturfaktor $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$ beobachtet. Ab diesem Zeitpunkt liegen Objekte mit einer kristallinen Partikelanordnung bzw. Kristallite vor.

9.3.2. Kristallisationskinetik

Aus der weiteren Analyse von $\alpha(t_w)S_{solid}(q, t_w)$ erhält man die charakteristischen Größen für den Erstarrungsprozess. Dazu wird an den Peak im niedrigen q -Bereich, der für spätere Zeiten mit dem 111-fcc-Peak korrespondiert, eine Pseudo-Voigt-Funktion angepasst. Aus den Fitresultaten lassen sich wie in Kapitel 6.3 beschrieben die charakteristischen Größen des Erstarrungsprozesses bestimmen.

Abbildung 9.4 zeigt die Resultate der Peakanalyse des Precursor- bzw. 111-fcc-Peaks der drei exemplarischen Volumenbrüche.

Auswertung der höherwertigen Peaks

Zur genaueren Analyse der Kristallisationskinetik können neben dem 111-fcc-Peak noch die höherwertigen Peaks ausgewertet werden. Da Objekte mit einer kurzreichweitigen Ordnung nicht zum Streusignal dieser Reflexe beitragen, geben diese Fitdaten Aufschluss über die charakteristischen Größen der Kristallite im Streuvolumen. Die Auswertung des 111-fcc-Peaks beinhaltet, wie oben angesprochen, auch immer Streuintensität von vorkristallin geordneten Objekten.

Da dem 311-fcc-Peak weitere Peaks (200- und 201-hcp) überlagert sind, wird für die Auswertung der 220-fcc-Peak verwendet. Die Bestimmung der Kinetikdaten aus dem 220-fcc-Peak erfolgt analog zur Auswertung des 111-fcc-Peaks. Der Endwert der Kristallinität des 220-fcc-Peaks wird auf die Kristallinität des entsprechenden Datenpunkts des 111-fcc-Peaks normiert. Die Berechnung der Kristallinitäten erfolgt dann in gleicher Weise wie die Peakflächennormierung des 111-fcc-Peaks.

$$X_{220}(t_w) = \frac{X_{111}(t_{end})}{A_{220}(t_{end})} \cdot A_{220}(t_w).$$

Die aus der Analyse des 220-fcc-Peaks erhaltenen Daten sind zusammen mit den Resultaten aus der Auswertung des 111-fcc-Peaks in Abbildung 9.4 dargestellt. Allen Proben ist gemein, dass in einem ersten Bereich die Kristallinität zunächst monoton ansteigt. Die Steigung wird mit zunehmender Wartezeit schwächer und beginnt in Sättigung zu laufen. Daran schließt sich ein zweiter Bereich mit einem sehr starken Anstieg der Kristallinität an. Für die zwei niedriger konzentrierten Proben folgt darauf eine Sättigung der Kristallinität. Für die Probe unterhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,574$ beobachtet man einen Übergang zu einem schwächeren Anstieg.

9.3.2.1. Charakteristische Zeitbereiche

Anhand der Kristallinität lässt sich der Erstarrungsvorgang in drei Zeitbereiche einteilen. Die Übergänge zwischen den Zeitbereichen sind in Abbildung 9.4 durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Für die weitere Diskussion werden die Zeitbereiche mit (1), (2), (3) bezeichnet. Der Übergang von Zeitbereich (1) zu Zeitbereich (2) fällt ungefähr mit dem Auftreten von höherwertigen Peaks im Strukturfaktor zusammen (vgl. 9.6a)). Daher ist die Auswertung des 220-fcc-Peaks erstmals im Zeitbereich (2) möglich.

Zeitbereich (1): In diesem Zeitbereich steigt die Kristallinität monoton an, wobei der Anstieg mit zunehmender Wartezeit flacher wird. Die mittlere Größe L der streuenden Objekte ist für alle Proben annähernd konstant und beträgt zwischen $12 \mu m$ und $15 \mu m$. Ein solches Objekt hat somit eine Ausdehnung von ungefähr 12-18 Partikeldurchmessern ($2a \approx 820 nm$). Da in diesem

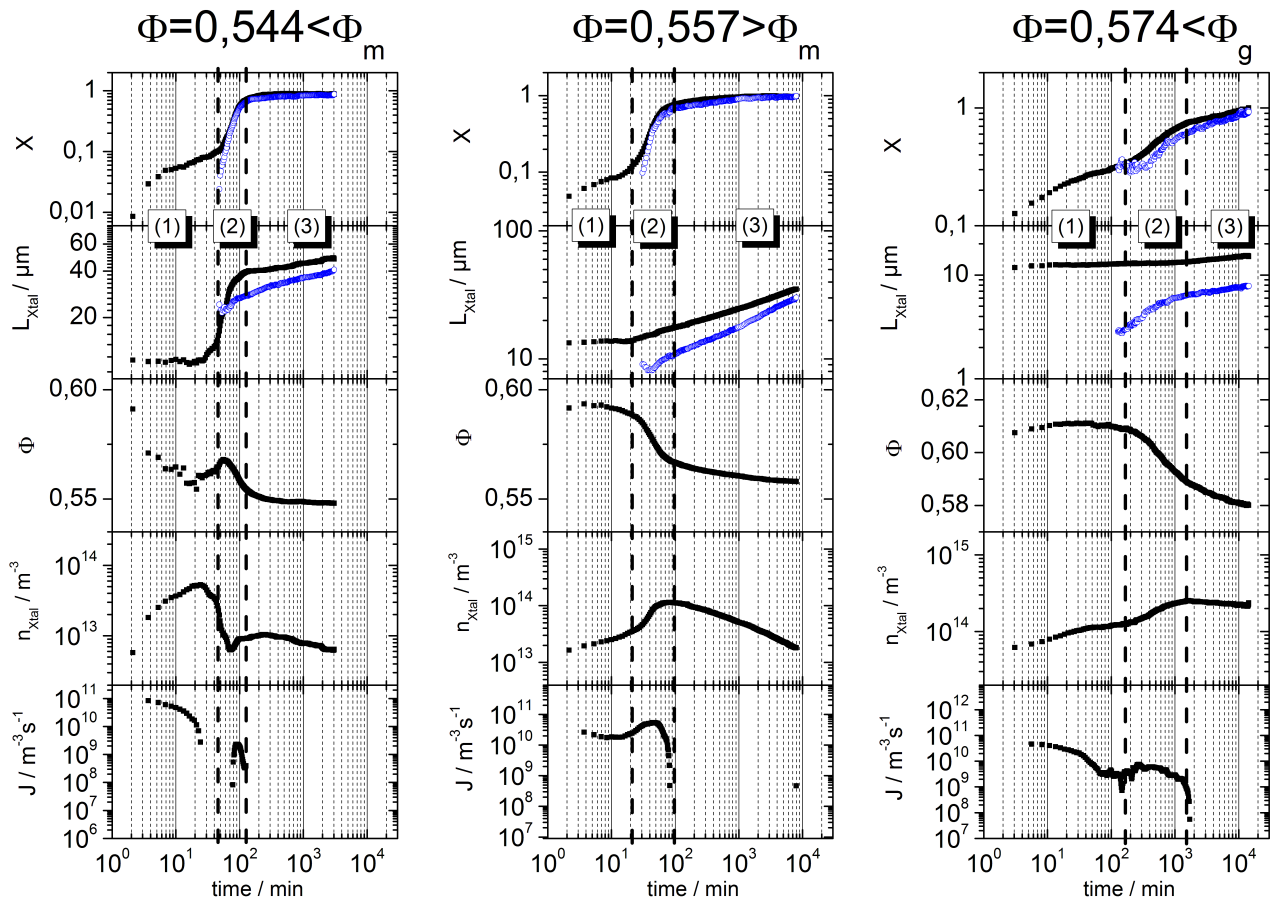


Abbildung 9.4.: Kristallisationskinetik für drei unterschiedliche Volumenbrüche unterhalb des Glasübergangs.

Schwarz: Charakteristische Größen aus der Auswertung des 111-fcc-Peaks.

Blau: Charakteristische Größen aus der Auswertung des 220-fcc-Peaks.

Die gestrichelten Linien kennzeichnen die drei charakteristischen Zeitbereiche.

Zeitbereich keine höherwertigen Peaks im Strukturfaktor beobachtet werden können, weisen diese Objekte keine langreichweitige, kristalline Ordnung auf. Diese Objekte sind die oben angesprochenen Precursor. Der Volumenbruch Φ der Precursor bleibt zeitlich annähernd konstant. Er nimmt mit ansteigendem mittleren Volumenbruch der Probe zu und liegt für alle untersuchten Volumenbrüche oberhalb des mittleren Volumenbruchs. Im Vergleich mit dem umgebenden Fluid handelt es sich daher um komprimierte Objekte. Die aus der Kristallinität und der Partikelgröße berechnete Anzahldichte der Precursor $n(t)$ steigt für die Probe unterhalb des Schmelzvolumenbruchs zunächst an und beginnt am Ende des Zeitbereichs zu sättigen. Gleiches gilt für die Probe knapp unterhalb des Glasübergangs. Für die Probe oberhalb des Schmelzvolumenbruchs ist ein monotoner Anstieg zu beobachten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Zeitbereich (1) unabhängig vom untersuchten Volumenbruch eine Precursornukleation beobachtet wird.

Zeitbereich (2): Der Übergang zum zweiten Zeitbereich ist charakterisiert durch den Übergang zu einem starken Anstieg der Kristallinität. Zeitgleich kommt es zu einer Dekomprimierung der streuenden Objekte, was anhand des abnehmenden Volumenbruchs in diesem Zeitbereich deutlich wird. Für die hier gezeigte Probe mit dem niedrigsten Volumenbruch $\Phi = 0,544$ kann im Zeitbereich (2) ein sehr starker Anstieg der mittleren Objektgröße aus der Auswertung des 111-

fcc-Peaks L_{111} ^{II} beobachtet werden. Für die Probe mit $\Phi = 0,557$ ist der Anstieg schwächer ausgeprägt und für die Probe knapp unterhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,574$ ist kein Wachstum von L_{111} mehr auszumachen.

Da mit dem Übergang in Zeitbereich (2) die höherwertigen 220- und 311-fcc-Peaks im Strukturfaktor beobachtet werden, liegen erstmals Objekte mit einer kristallinen Ordnung im Streuvolumen vor. Die Verläufe der aus dem 220-Peak bestimmten Kristallinitäten X_{220} sind annähernd identisch mit den Kristallinitäten aus der Auswertung des 111-fcc-Peaks X_{111} . In der mittleren Objekt- und Kristallitgröße L_{111} und L_{220} zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Der Wert von L_{220} ist über den gesamten Zeitbereich (2) und (3) deutlich kleiner als L_{111} . Die Objekte, die zur Streuintensität des 111-fcc-Peaks beitragen sind daher größer als die Kristallite.

Für alle Proben ist der Zeitbereich (2) geprägt von Dekomprimierung und einem starken Anstieg der Kristallinität. Da erstmals höherwertige Peaks beobachtet werden, kommt es in Zeitbereich (2) zur Nukleation von Kristalliten. Für niedrig konzentrierte bzw. schwach unterkühlte Proben $\Phi \lesssim \Phi_m$ ist der Anstieg der Kristallinität im Wesentlichen durch das Wachstum von nukleierten Kristalliten geprägt. Das zeigt sich im starken Anstieg von L_{111} und der damit einhergehenden Abnahme der mittleren Anzahldichte n im Zeitbereich (2). Für stärker unterkühlte Proben hingegen ist der starke Anstieg der Kristallinität im Wesentlichen durch die Nukleation dominiert. Das wird sowohl anhand des Anstiegs der mittleren Anzahldichte n als auch in der NRD J deutlich.

Zeitbereich (3): Die Kristallinität ist in diesem Zeitbereich annähernd konstant oder weist, wie im Fall der Probe mit $\Phi = 0,574$, in doppellogarithmischer Auftragung einen annähernd konstanten Anstieg auf. Der Volumenbruch Φ beginnt für alle Proben zu sättigen. Am Ende der Messzeit stimmt dieser für Proben oberhalb des Schmelzvolumenbruchs innerhalb des Fehlerbereichs gut mit dem präparierten Volumenbruch überein. Für Proben im Koexistenzbereich ist er im Rahmen der Fehler identisch mit dem Schmelzvolumenbruch (vgl. Kapitel 8.5.3).

Da der Zuwachs an Kristallinität stagniert, ist die Probe im Zeitbereich (3) vollständig auskristallisiert und es liegt ein polykristallines Gefüge vor. Bei allen Proben ist eine Abnahme der Anzahldichte n und ein Anstieg der mittleren Kristallitgröße L_{111} und L_{220} zu beobachten. Dieses Verhalten ist typisch für Reifungsprozesse innerhalb des polykristallinen Gefüges. Dabei wird die Anzahl der Korngrenzen durch Wachstum von größeren Kristalliten auf Kosten der kleineren Kristallite verringert (vgl. Kapitel 3.4). Der Anstieg der Größe L_{220} ist dabei geringfügig steiler als der Anstieg von L_{111} .

Bevor eine abschließende Diskussion und ein Vergleich mit der Literatur erfolgt, soll zunächst näher auf Kristallwachstum und Reifung in den unterschiedlichen Zeitbereichen eingegangen werden. Die Bestimmung der charakteristischen Zeiten erfolgt anhand von X_{111} . Dazu werden Potenzgesetze an den Kurvenverlauf angepasst. Abbildung 9.5a) zeigt diese Anpassung an X_{111} exemplarisch für die Probe mit dem Volumenbruch $\Phi = 0,544$. Aus den Schnittpunkten der Fitkurven lassen sich charakteristische Zeiten des Erstarrungsvorgangs bestimmen. Der Zeitpunkt t_x^{start} definiert den Beginn von Zeitbereich (2) \approx Hauptkristallisationsphase. Bei t_x^{end} geht die Probe in Zeitbereich (3) \approx Reifungsphase über. Abbildung 9.6a) zeigt die aus einer solchen Analyse bestimmten charakteristischen Zeiten. Zusätzlich eingezeichnet ist der Zeitpunkt $t_{S(q)}$, bei dem erstmals höherwertige Peaks im Strukturfaktor beobachtet werden. Die Verläufe von t_x^{start} und $t_{S(q)}$ zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Zeit bis zum Einsetzen der Hauptkristallisationsphase ist für Volumenbrüche in der Nähe des Schmelzvolumenbruchs

^{II}Die Indices beziehen sich auf die Millerindices des für die Auswertung verwendeten Kristallreflexes.

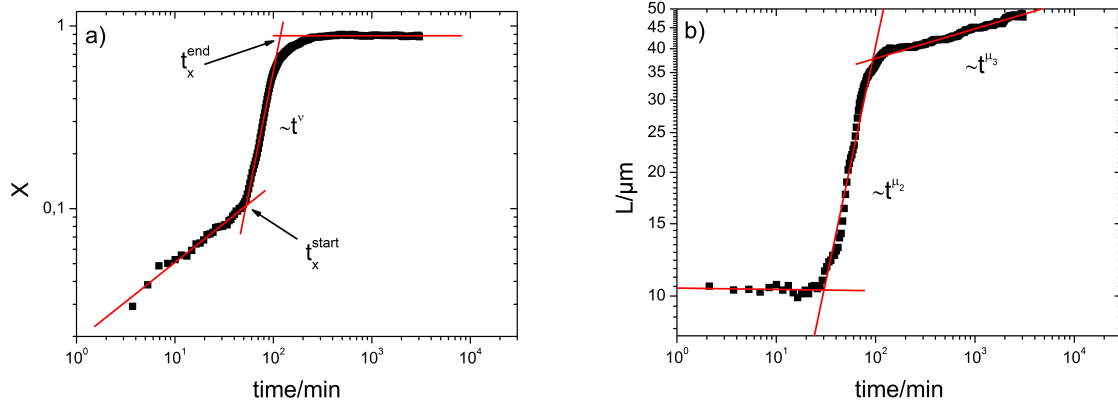


Abbildung 9.5.: a) Bestimmung der charakteristischen Zeiten t_x^{start} und t_x^{end} .
 b) Bestimmung der charakteristische Wachstumsexponent μ_2 im Zeitbereich (2) und μ_3 im Zeitbereich (3).

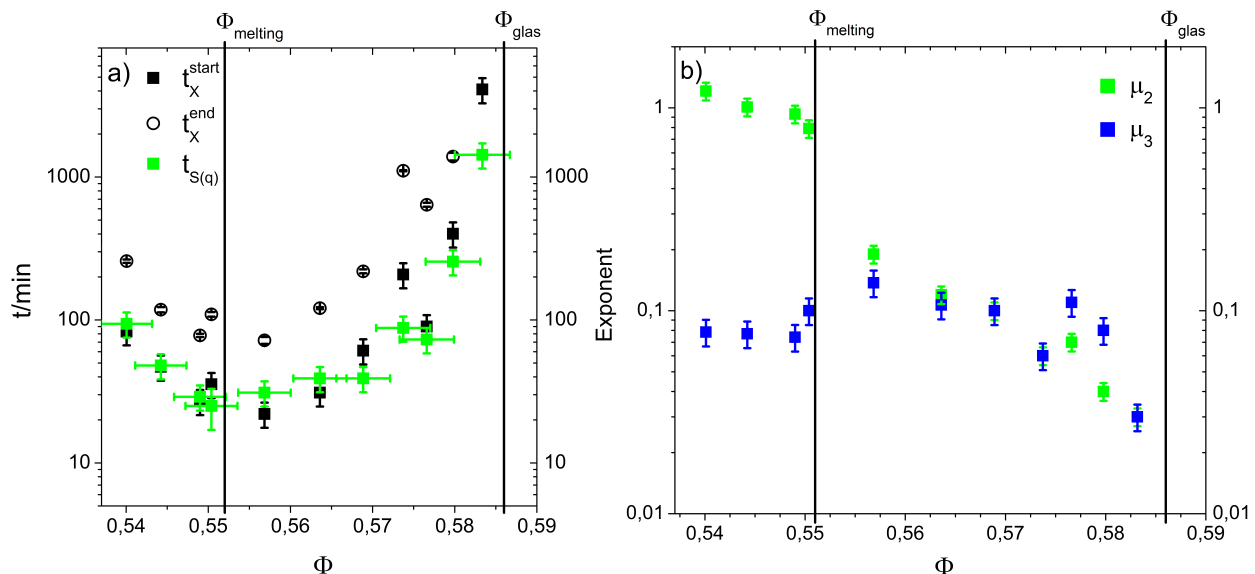


Abbildung 9.6.: a) Charakteristische Zeiten t_x^{start} , t_x^{end} sowie der Zeitpunkt $t_{S(q)}$, bei dem erstmals höherwertige Peaks im Strukturfaktor beobachtbar sind.
 b) Wachstumsexponent $L_{111} \propto t^\mu$ μ_2 (Zeitbereich (2)) und μ_3 (Zeitbereich (3)).

am geringsten. Entfernt man sich vom Schmelzvolumenbruch, verschieben sich die charakteristischen Zeiten systematisch zu größeren Werten.

Anhand der charakteristischen Zeiten, die sich aus der Analyse der Kristallinität ergeben, wird der Fitbereich für die Anpassung der Potenzgesetze an die Größe L_{111} festgelegt. Abbildung 9.5b) zeigt dies exemplarisch für die Probe mit Volumenbruch $\Phi = 0,544$. Die Wachstumsexponenten μ_2 und μ_3 für die untersuchten Volumenbrüche zeigt Abbildung 9.6b).

Während der Wachstumsexponent μ_3 (Zeitbereich (3)) im Rahmen der Fehler keine systematische Variation mit dem Volumenbruch aufweist, nimmt der Wachstumsexponent μ_2 (Zeitbereich (2)) mit zunehmendem Volumenbruch ab. Für Proben unterhalb und knapp oberhalb des Schmelzvolumenbruchs liegt μ_2 oberhalb des Exponenten μ_3 . Für solche Proben kann die Größenentwicklung der Kristallite klar in eine Wachstums- und Reifungsphase aufgeteilt werden.

Da auf Grund der niedrigen Unterkühlung die Nukleationsbarriere hoch ist, kommt es in diesem Volumenbruchbereich selten zur Nukleation von wachstumsfähigen Keimen in der Schmelze. Diese können dann unbehindert unter Eingliederung weiterer Partikel aus der Schmelze anwachsen. Im Zeitbereich (2) ist die Zunahme der Kristallinität daher durch Wachstum dominiert. Erst zu späteren Zeiten ist ein Übergang in ein durch Reifungsprozesse dominiertes Wachstum der Kristallite und Anwachsen der Kristallinität zu beobachten.

Diese Trennung von Wachstum und Reifung wird mit zunehmendem Volumenbruch immer schwächer. Auf Grund der stärkeren Unterkühlung und daher niedrigeren Nukleationsbarriere treten viele Nukleationskeime auf, so dass diese sich gegenseitig in ihrem Wachstum behindern. Schon zu frühen Zeiten treten daher Korngrenzen zwischen den Kristalliten auf und der Wachstumsexponent geht μ_2 mit zunehmendem Volumenbruch in den Reifungsexponenten μ_3 über. Folglich ist für Proben $\Phi > \Phi_m$ die Zunahme der Kristallinität in Zeitbereich (2) durch die Nukleation dominiert.

Diskussion der Wachstumsexponenten Die hier beobachteten Exponenten für Wachstum und Reifung können nicht direkt mit den Exponenten in Kapitel 3.2 in Zusammenhang gebracht werden. Zu beachten ist allerdings, dass sich die Exponenten aus Kapitel 3.2 auf das Wachstums- bzw. Reifungsverhalten einzelner Kristallite beziehen. Im Gegensatz dazu wird in den hier durchgeführten Lichtstreuungsmessungen nicht die Größenentwicklung eines einzelnen Kristallits aufgelöst, sondern stets eine mittlere Kristallitgröße gemessen. Trotz dieser Einschränkungen ist ein deutlicher Unterschied in der Kristallitgrößenentwicklung bei unterschiedlichen Volumenbrüchen zu beobachten.

9.4. Diskussion des mehrstufigen Kristallisationsszenarios

Anhand der Auswertung der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors wurde ein mehrstufiges Kristallisationsszenario im hier untersuchten System nachgewiesen. Dabei können drei Zeitbereiche identifiziert werden. In Anlehnung an frühere Veröffentlichung werden diese als Induktionsphase (induction stage), Hauptkristallisationsphase (main crystallization stage) und Reifungsphase (coarsening stage) bezeichnet [94].

Induktionsphase: Zu Beginn des Kristallisationsprozesses (Zeitbereich (1)) kommt es zur Nukleation von vorkristallinen Objekten (Precursoren) in der unterkühlten Schmelze. Die Precursor sind im Verhältnis zum umgebenden Fluid komprimiert und ihre Größe ist vom Moment der Nukleation bis zum Einsetzen der Hauptkristallisationsphase (Zeitbereich (2)) annähernd konstant. Die Precursor sind demnach in der vorliegenden Struktur nicht wachstumsfähig.

Hauptkristallisationsphase: In dieser Phase ist der stärkste Anstieg der Kristallinität zu verzeichnen. Der Vergleich der Kristallisationskinetikdaten aus dem 111-fcc- und dem 220-fcc-Peak legt den Vorgang struktureller Umordnung der Partikel eines Precursors von einer vorkristallinen zu einer kristallinen Struktur (Konvertierung) nahe. Computersimulationen bestätigen, dass die Kristallite innerhalb der Precursor entstehen. Erst nach dieser Konvertierung ist auch ein Anwachsen der Kristallitgröße anhand des Streusignals des 220-Peaks zu beobachten. Die Hauptkristallisationsphase kann abhängig vom Volumenbruch in zwei Kategorien eingeteilt werden. Für Proben unterhalb und knapp oberhalb vom Schmelzvolumenbruch ist die Zunahme der Kristallinität wachstumsdominiert und für höhere Volumenbrüche nukleationsdominiert.

Reifungsphase: Im Zeitbereich (3) ist das gesamte Volumen von polykristallinem Material erfüllt und es kommt nur noch zu Reifungsprozessen (vgl. Kapitel 3.2).

Die genaue strukturelle Anordnung der Partikel innerhalb der Precursor kann anhand der Struktur Faktoren nicht geklärt werden. In Realraumuntersuchungen mittels konfokaler Mikroskopie an kolloidalen Partikeln mit geringer Oberflächenladung wurde unter anderem die strukturelle Anordnung der Partikel in einem kritischen Keim untersucht [66]. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass in diesen sowohl rhcp- als auch fluidartige Strukturen auftreten. Die Arbeiten von Schilling bestätigen den Befund, dass es sich bei den Precursoren um vorkristalline, hochkomprimierte Objekte handelt [186].

Da aus den Realraum- und Computersimulationen bekannt ist, dass der Kristallit innerhalb eines Precursors entsteht, kann auch eine Erklärung für die Beobachtung gegeben werden, dass L_{220} zu jedem Zeitpunkt kleiner als L_{111} . Während zum $(111)_{fcc}$ -Reflex schon Objekte mit einer geringeren Symmetrie beitragen (vorkristalline Ordnung), tragen nur solche Objekte mit einer höheren Symmetrie (Translations- und Rotationssymmetrie) zum Streusignal in die höherwertigen Reflexe ($(220)_{fcc}$ -Reflex) bei. Demnach bleibt um den kristallinen Kern ein räumlich begrenzter Bereich aus Partikeln mit vorkristalliner Ordnung (Interface) erhalten. Dass ein kristalliner Kern von einem vorkristallinen Interface umgeben ist, zeigen diverse Arbeiten [217, 186, 66]. Der Kristallit wächst dabei durch Eingliederung neuer Partikel aus dem Interface in den Kristallverbund. Das Interface wächst ebenfalls unter Eingliederung neuer Partikel aus der umgebenden, metastabilen Schmelze mit.

9.5. Nukleationsratendichten

Wie bereits in Kapitel 9.1 angesprochen, sind die absoluten NRD in HK-Systemen immer noch Gegenstand intensiver Forschung. Dabei zeigen die NRD aus unterschiedlichen experimentellen Arbeiten und die NRD aus unterschiedlichen Simulationsarbeiten im Rahmen ihrer Fehler untereinander eine gute Übereinstimmung. Allerdings weisen bei niedrigen Unterkühlungen Daten aus Experiment und Simulation eine Diskrepanz von mehr als zehn Größenordnungen auf. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen stellen einen neuen experimentellen Datensatz dar, um dieses Phänomen zu überprüfen. Dazu werden zunächst gemäß Gleichung 6.15 die NRD $J(t_w)$ für die untersuchten Volumenbrüche bestimmt. Da ein mehrstufiger Nukleationsprozess beobachtet wird, ist dies sowohl für die Ratendichten der Precursor-nukleation (Induktionsphase) als auch für die der Kristallnukleation (Hauptkristallisationsphase) möglich. Um die Resultate mit Daten aus anderen Experimenten und Simulationen zu vergleichen, wird im jeweiligen Zeitbereich der zeitliche Mittelwerte der NRD gebildet [232].

Im Folgenden werden die Kristall-NRD mit Daten aus der Literatur verglichen. Die quantitative Analyse Precursor- sowie der Kristall-NRD erfolgt in Kapitel 10.7.1.

9.5.1. Vergleich der Kristall-NRD

Um NRD von Systemen mit unterschiedlichen, systemspezifischen Parameter zu vergleichen, werden meist die normierten NRD

$$J_{norm} = J \cdot (2a)^5 / D_s^{long},$$

verwendet. Dabei ist a der Radius der Partikel und D_s^{long} der Langzeitdiffusionskoeffizient. Abbildung 9.7 zeigt die hier gemessenen NRD zusammen mit einer Auswahl von NRD von HK-Systemen aus experimentellen Arbeiten sowie aus Simulationen. Zu beachten ist, dass bei der Bestimmung der

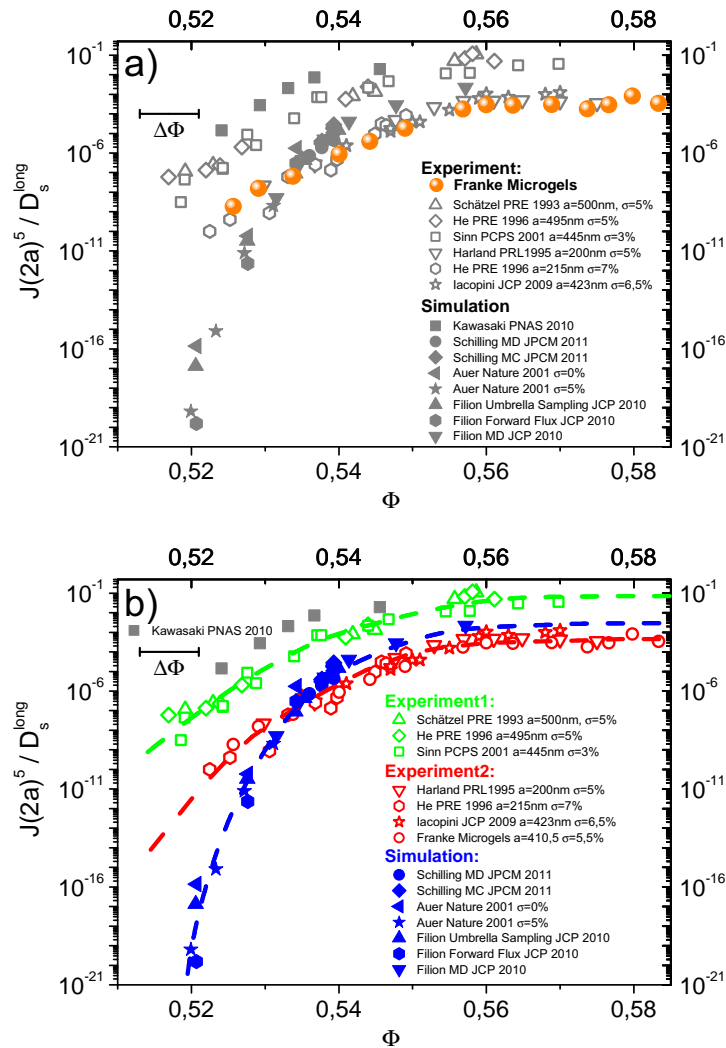


Abbildung 9.7.: a) Normierte NRD des hier untersuchten Probensystems CA519 (●) und Vergleichsdatensätzen aus der Literatur.

b) Normierte NRD. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

Datensätze aus Experimenten sind mit offenen Symbolen und die Datensätze aus Simulationen mit geschlossenen Symbolen dargestellt. Der eingezeichnete horizontale Fehlerbalken gibt den typischen systematischen Fehler auf den Volumenbruch Φ in kolloidalen HK-Systemen in diesem Bereich des Phasendiagramms an. Dieser beträgt etwa $\Delta\Phi = \pm 0,004$. Der statistische Fehler der NRD aus Experimenten beträgt ungefähr eine Größenordnung.

Datensätze aus Experiment: Schätzel PRE 1993 [194], He PRE 1996 [83], Sinn PCPS 2001 [199], Harland PRL 1995 [81], Iacopini JCP 2009 [94].

Datensätze aus Simulation: Schilling JPCM 2011 [185], Kawasaki PNAS 2010 [99], Auer Nature 2001 [12], Filion JCP 2010 [57].

Datensätze von Schätzel [194], He [83], Harland [81] und Sinn [199] das Phasendiagramm eines monodispersen HK-Systems zu Grunde gelegt wurde, wohingegen bei dem Datensatz von Iacopini [94] und dem Datensatz des Autors das Phasendiagramm eines polydispersen HK-Systems verwendet wurde. Die Daten von Auer [12] für das polydisperse System wurden auf den Gefriervolumenbruch monodisperser, harter Kugeln reskaliert.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Nukleationsratendichten stellen den ersten Datensatz mit Kristall-NRD bis knapp unterhalb des Glasübergangspunktes dar. Im Überlappungsbereich zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Datensätzen aus den Experimenten von He, Harland und Iacopini.

Wie man anhand von Abbildung 9.7b) gut erkennen kann, fallen in einer solchen Darstellung die experimentellen Datensätze auf zwei unterschiedliche Masterkurven. Der Verlauf beider Masterkurven ist sehr ähnlich. Beachtet man den systematischen Fehler bei der Bestimmung des Volumenbruchs, fallen beide Kurven aufeinander. Auch für die Datensätze aus Simulationen kann eine Masterkurve erstellt werden.

Der Verlauf der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen NRD und skizzierten Masterkurven aus Experimenten und Simulation bestätigen die Beobachtung, dass sich NRD aus Experimenten insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen bzw. niedrigen Volumenbrüchen signifikant von den Resultaten aus Computersimulationen unterscheiden.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz ist möglicherweise das beobachtete, mehrstufige Kristallisationsszenario in HK-Systemen. Auch wenn sie nicht explizit gemessen wird, ist die Nukleation von Precursoren bei experimentellen Arbeiten vorhanden. Bis vor einigen Jahren mussten bei Computersimulationen auf Grund der begrenzten Rechenleistung spezielle Techniken verwendet werden, um die Kristallisationskinetik in HK-Systemen zu untersuchen. Eventuell haben diese Techniken Auswirkungen auf die beobachteten NRD [185]. Die Leistung heutiger Großrechner erlaubt es, die Nukleation in HK-Systemen mit brute force-Methoden zu untersuchen [185].

Die einzigen derzeit bekannten Kristall-NRD aus Simulationen, die die Nukleation von Precursoren beinhalten, sind die Datensätze von Schilling et al. [185] und Kawasaki & Tanaka [99]. Die resultierenden NRD beider Arbeiten liegen im Rahmen der Fehler auf den experimentell bestimmten NRD. Dabei unterscheidet sich der Datenverlauf von Kawasaki & Tanaka [99] deutlich von denen aus Arbeiten von Auer et al. [12] und Filion et al. [57]. Der Verlauf ist flacher und folgt eher dem Trend der experimentellen Datensätze. Die Simulationen von Schilling et al. decken derzeit nur einen sehr kleinen Volumenbruchbereich ab, so dass noch keine gesicherte Aussage über den Verlauf der NRD gemacht werden kann. Dennoch scheint dieser flacher zu sein als bei den Datensätzen von Auer et al. sowie Filion et al. und somit dem Trend der experimentellen Datensätze zu folgen.

Von Russo et al. wird die Gravitation als möglicher Grund für die Diskrepanzen zwischen Simulation und Experiment benannt [180]. In deren Arbeit wurde der Einfluss von Gravitation mit Computersimulationen untersucht. Es zeigte sich, dass die Gravitation einen signifikanten Einfluss auf die NRD hat. Allerdings wurden dabei Systeme mit Pe -Zahlen (siehe Kapitel 8.5.4) untersucht, die mit einem Wert von $Pe \approx 3$ deutlich oberhalb derer von dichteangepassten kolloidalen HK-Systemen ($Pe \sim 0,01$) liegen. Derzeit sind keine NRD für Systeme mit niedrigen Pe -Zahlen bekannt. Auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethode zur Bestimmung der NRD und der optischen Inspektion der (niedrigkonzentrierten) Phasendiagrammsproben ist der Einfluss der Gravitation auf die NRD im hier untersuchten System als vernachlässigbar anzusehen.

9.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Probensystem CA519 bezüglich des Phasenübergangs fluid-kristallin ausgiebig untersucht und mit dem mehrstufigen Kristallisationsszenario aus diversen Untersuchungen an HK-Systemen verglichen. Es zeigt sich, dass es in einem ersten Schritt zu Nukleation von Precursoren (Induktionsphase) und anschließend zu Konvertierung und Nukleation von Kristalliten innerhalb der Precursorstrukturen (Hauptkristallisationsphase) kommt.

In dieser Hauptkristallisationsphase konnten darüber hinaus zwei von der Unterkühlung abhängige Szenarien, wachstumsdominierte und nukleationsdominierte Zunahme der Kristallinität, beobachtet werden. Anschließend treten im polykristallinen Gefüge Reifungsprozesse auf (Reifungsphase).

Der Vergleich der Kristall-NRD mit Datensätzen aus Experimenten und Simulationen bestätigen den Datenverlauf der aus der Literatur bekannten, experimentellen Arbeiten. Der Vergleich mit neueren Simulationsarbeiten, in denen ebenfalls ein mehrstufiges Kristallisationsszenario beobachtet wird, bestätigt qualitativ den flacheren Verlauf der NRD aus Experimenten. Diese Beobachtung ist ein starker Hinweis darauf, dass die Diskrepanz zwischen den Daten frühere Simulationsarbeiten und Daten aus Experimenten nicht auf Artefakten bei der experimentellen Bestimmung von NRD, sondern auf dem mehrstufigen Kristallisationsszenario in HK-Systemen beruht.

Die Resultate dieses Kapitels bestätigen, dass bei der Kristallisation von HK-Systeme klare Abweichungen vom Bild der CNT auftreten. Zum einen wird ein mehrstufiger Kristallisationsprozess beobachtet und zum anderen können die resultierenden NRD nicht mit dem Ausdruck der CNT beschrieben werden. In Kapitel 10 wird ein Ansatz zur Erweiterung des Ausdrucks der CNT vorgestellt, der eine gute Beschreibung der Datensätze liefert.

Neben den thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften, die in Kapitel 8 ausgiebig untersucht wurden, wurde in diesem Kapitel das wichtige Nichtgleichgewichtsphänomen der Kristallisation überprüft, welches ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur ist. Die Untersuchung der Erstarrungskinetik wird im folgenden Kapitel auf die Verglasung erweitert. Grundlage für die Diskussion der Kinetik der Verglasung bildet dabei das hier nachgewiesene mehrstufige Kristallisationsszenario; Precursornukleation, Konvertierung & Hauptkristallisation, Reifung.

10. Verglasung

10.1. Motivation und Stand der Forschung

Im Gegensatz zu einer fluiden oder kristallinen Phase stellt ein Glas keine thermodynamisch stabile Phase dar. Daher ist auch der Glasübergang kein Phasenübergang im thermodynamischen Sinn. Viele Fragen bezüglich der Kinetik der Verglasung, der Struktur und der Dynamik in Gläsern sind Gegenstand aktueller Forschung [30].

Struktur in Gläsern Obgleich der Kristall der thermodynamisch stabile Zustand ist, wird üblicherweise angenommen, dass die kristalline Phase keine Rolle beim Vorgang der Verglasung spielt. Im Experiment ist der Nachweis von Kristallnukleation in einem Glas jedoch schwierig, da die Zeit, die zum Erreichen des thermodynamisch stabilen, kristallinen Zustands benötigt wird, auf Grund der langsamen Dynamik die im Experiment zugänglichen Zeitskalen überschreitet. Daher wird üblicherweise angenommen, dass die Strukturen, die die Komponenten in einem Glas aufweisen, sich von denen der metastabilen Schmelze nicht unterscheiden und unterkühlte Schmelzen und Gläser als langlebige metastabile Zustände angesehen werden können, die ansonsten ähnliche strukturelle Eigenschaften wie ein stabiles Fluid aufweisen [244, 30, 53]. An dieser Vorstellung kamen in den letzten Jahren zunehmend Zweifel auf. In jüngeren Veröffentlichungen konnte die zunehmende Verlangsamung der Dynamik bei höherer Unterkühlung mit einer zunehmenden Anzahl von lokal geordneten Strukturen in Verbindung gebracht werden. Die Strukturen weisen dabei eine gewisse Ähnlichkeit mit der kristallinen Gleichgewichtsstruktur auf und werden in der Literatur häufig als medium range crystalline ordered (MRCO) clusters bezeichnet [99, 155, 210, 211, 44].

Dynamik in Gläsern In den letzten Jahren konnte in einer Fülle von Veröffentlichung nachgewiesen werden, dass die Dynamik in einer unterkühlten Flüssigkeit alles andere als räumlich homogen ist [179, 53]. In der Schmelze treten Bereiche mit unterschiedlicher Dynamik auf.

Anschaulich sind diese in Abbildung 10.1 für ein System mit LJ-WW gezeigt. Eine detaillierte Einführung in das Phänomen der dynamischen Heterogenitäten bieten die Übersichtsartikel von Ediger [53] und Richert [176].

Neben vielen weiteren offenen Fragen im Zusammenhang mit dynamischen Heterogenitäten ist die Frage nach einer Korrelation von lokaler Dynamik und lokaler Struktur von großem Interesse. Darauf soll auch im Rahmen dieser Arbeit eingegangen werden.

10.1.1. Eigenschaften des Glasübergangs in kolloidalen HK-Systemen

Die große Anzahl an Veröffentlichung in den letzten zehn Jahren, die sich mit dem Glasübergang in kolloidalen Systemen beschäftigen, zeigt, dass ein großes Interesse an einem Verständnis dieses

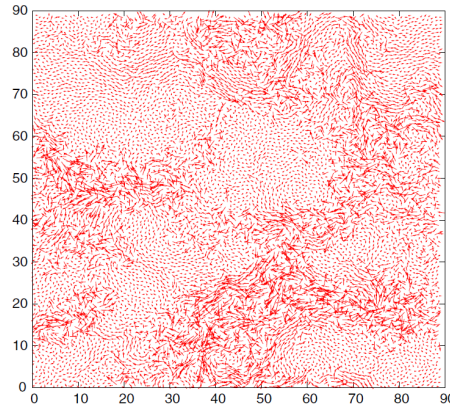


Abbildung 10.1.: Ortsaufgelöste Einzelpartikelbewegung in einer binären Mischung von Partikeln mit LJ-WW (zweidimensional) [30]. Die Pfeile implizieren die Partikelbewegung innerhalb eines Zeitschritts von $t \approx \tau_B = \frac{a^2}{D_0}$ an. Gut zu erkennen sind dabei die im Text angesprochenen Bereiche unterschiedlicher Dynamik (dynamischen Heterogenitäten).

bedeutenden Nicht-Gleichgewichts-Phänomens besteht [93, 167, 158]. Trotzdem sind noch viele Fragen selbst im einfachsten System eines rein repulsiven Glasbildners, dem HK-System, offen.

Der Glasübergangspunkt in HK-Systemen liegt typischerweise im Bereich von $\Phi_g = 0,57$ bis $\Phi_g = 0,59$. Im Angell-Plot weisen kolloidale HK-Gläser ein Super-Arrhenius-Verhalten auf und gehören daher der Kategorie der fragilen Gläser an [93].

Ageing

In Kapitel 5 wurde bereits diskutiert, dass sich ein ideales Glas dadurch auszeichnet, dass die Langzeitdynamik dauerhaft zum Erliegen kommt und somit nur noch die β -Relaxation und keine α -Relaxation mehr auftritt. In kolloidalen HK-Gläsern kommt die Langzeitdynamik bzw. die Strukturrelaxation nicht wie erwartet vollständig zum Erliegen. Stattdessen ist eine zeitliche Veränderung der Langzeitdynamik zu beobachten. Dieses Phänomen wird in der Literatur mit dem Begriff Ageing bezeichnet^I.

Mit zunehmender Wartezeit t_w seit Beendigung des Scherschmelzvorgangs kommt es zu einer Verlangsamung der Langzeitdynamik [132, 130, 131, 164, 174]. Diese wird in einer zeitlichen Entwicklung der α -Relaxation deutlich. Abbildung 10.2 zeigt das typische Ageing einer Probe oberhalb des Glasübergangs. Dabei erkennt man gut, dass die Langzeitdynamik (α -Relaxation) nicht stationär ist, sondern mit zunehmendem t_w immer langsamer und gestreckter wird. Der β -Prozess hingegen ist konstant.

Das Ageing in einem kolloidalen HK-Glas ist ein bekanntes, aber bis heute nicht vollständig verstandenes Phänomen und zeigt, dass es neben der Änderung der strukturellen Eigenschaften auch zu Veränderungen der dynamischen Eigenschaften beim Vorgang der Verglasung kommt.

10.1.2. Fragestellung

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob und in welcher Art es zu strukturellen Umordnungen beim Glasübergang kommt. Durch den Vergleich der Erstarrungskinetik von Proben in un-

^IDer Begriff Ageing (am. Aging) bezeichnet allgemein, dass die Eigenschaften eines Glases eine Abhängigkeit von der Zeit seit Beendigung des Scherschmelzvorgangs bzw. Einsetzen der Unterkühlung zeigen [30]. Im Folgenden wird der Begriff immer im Zusammenhang mit der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Struktur faktors verwendet.

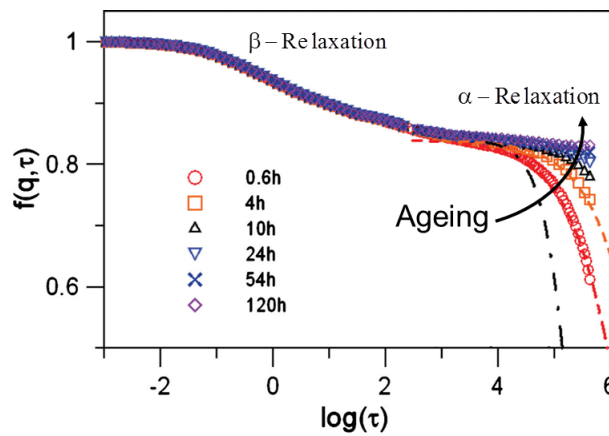


Abbildung 10.2.: ISF $f(q, \tau)$ für eine verglasende Probe bei den in der Legende angegebenen Wartezeiten t_w [130].

terschiedlichen Bereichen des Phasendiagramms, sowie den Resultaten aus den Untersuchungen der Kristallisationskinetik (Kapitel 9) sollen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Kristallisation und Verglasung analysiert und dadurch neue Erkenntnisse für den Erstarrungsvorgang einer metastabilen Schmelze im Allgemeinen gewonnen werden.

Zudem wird in diesem Kapitel die Analyse um die zeitliche Entwicklung der Dynamik, in Form eines wartezeitabhängigen dynamischen Strukturfaktors $f(q, t_w, \tau)$, erweitert. Diese ermöglichen die Analyse des Ageings und die Korrelation der zeitlichen Entwicklung der strukturellen Eigenschaften und der dynamischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang wird auch auf das Phänomen der strukturellen und dynamischen Heterogenitäten eingegangen.

Experimente Die Messung der Erstarrungskinetik erfolgen mit zeitaufgelöster SLS und in gleicher Weise wie die Untersuchungen der Kristallisationskinetik in Kapitel 9. Die Messung der zeitlichen Entwicklung der Dynamik erfolgt mit der in Kapitel 7.3 beschriebenen MSCS.

Die Messung und Datenauswertung der strukturellen Eigenschaften wurden vom Autor selbst, die der dynamischen Eigenschaften in Zusammenarbeit mit S. Golde durchgeführt.

10.2. Gang der Untersuchungen

Die Untersuchungen erfolgten, wie auch im Kapitel 9, am Probensystem CA519, dessen Phasenverhalten durch die Phasenübergangspunkte $\Phi_f = 0,508$, $\Phi_m = 0,552$ sowie den Glasübergangspunkt bei $\Phi_g = 0,586$ charakterisiert ist. Die Diskussion der Messresultate und der weiteren Datenanalyse erfolgt anhand von drei exemplarischen Volumenbrüchen:

1. $\Phi = 0,574 < \Phi_g$, unterhalb des Glasübergangs.
2. $\Phi = 0,584 \approx \Phi_g$, am Glasübergang.
3. $\Phi = 0,602 > \Phi_g$, oberhalb des Glasübergangs.

Fotografien einer Auswahl von auskristallisierten sowie verglasten Proben finden sich in Anhang A.1.

Die Diskussion der zeitlichen Entwicklung der strukturellen Eigenschaften erfolgt analog zum vorigen Kapitel anhand der Struktur Faktoren und der charakteristischen Größen Kristallinität $X(t_w)$, mittlere Größe $L(t_w)$, Volumenbruch $\Phi(t_w)$ und Anzahldichte $n(t_w)$. Für alle untersuchten Volumenbrüche

erfolgte die Messung des dynamischen Strukturfaktors am ersten Strukturfaktormaximum $qR \approx 3,5$. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine explizite Angabe des Streuvektors q bei der ISF verzichtet.

Die exemplarischen Volumenbrüche werden in aufsteigender Reihenfolge abgehandelt. In der abschließenden Diskussion werden die relevanten Ergebnisse dieser drei Volumenbrüche miteinander verglichen und auf die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Kristallisation und Verglasung eingegangen.

10.3. Probe unterhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,574 < \Phi_g$)

Die zeitliche Entwicklung der strukturellen Eigenschaften dieser Probe wurde bereits in Kapitel 9 diskutiert. Sie kristallisiert innerhalb der Messzeit vollständig aus und zeigt das typische, mehrstufige Kristallisationsszenario. Auf dieses wird beim Vergleich der Kinetik und der Dynamik in Kapitel 10.3.3 zurückgekommen.

10.3.1. Zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors

Die für die dynamischen Eigenschaften einer kolloidalen Suspension charakteristische Größe ist der dynamische Strukturfaktor. Abbildung 10.3a) zeigt die zeitliche Entwicklung des ensembledemittelten dynamischen Strukturfaktors einer Probe mit $\Phi = 0,574$ für unterschiedliche Wartezeiten t_w ^{II}.

Für alle Wartezeiten können der schnelle β -Prozess und der langsame α -Prozess (siehe Kapitel 5.2.3) identifiziert werden. Schematisch sind diese beiden Prozesse noch einmal in Abbildung 10.3b) dargestellt. Mit zunehmender Wartezeit ist eine deutliche Veränderung der Dynamik sowohl in der β -Relaxation als auch in der α -Relaxation zu beobachten und das Plateau wird ausgeprägter. Der Plateauwert wächst mit zunehmender Wartezeit an und geht für $t_w \gtrsim 2000 \text{ min}$ in Sättigung. Für solche Wartezeiten ist qualitativ keine Veränderung im Kurzzeitbereich mehr zu beobachten. Im Langzeitbereich zeigt sich ein Anwachsen der Korrelationswerte.

Anschaulich bedeuten diese Beobachtungen, dass es zu einem immer stärkeren Einfrieren bzw. Verlangsamten sowohl der Kurzzeit- als auch der Langzeitdynamik mit zunehmender Wartezeit kommt. Dieses Phänomen kann qualitativ mit einer zunehmenden Anzahl von Partikeln in einer festen bzw. kristallinen Phase begründet werden. In einem Kristallit sind die Partikel auf ihren Gitterplätzen lokalisiert und können nur noch räumlich limitierte Bewegungen um den jeweiligen Gitterplatz ausführen. Daher kommt es ähnlich wie beim Käfigeffekt zu einem Einfrieren der Langzeitdynamik. Allein anhand des dynamischen Strukturfaktors ist eine Unterscheidung von Kristall und Glas schwer möglich. Kristalline und amorphe Phasen können dagegen gut anhand der strukturellen Eigenschaften (höherwertige Peaks im Strukturfaktor) unterschieden werden (vgl. Abbildung 10.5a), b), d) und e)).

^{II}Die Bestimmung der ISF setzt stets ein gewisses Korrelationszeitfenster bzw. eine Korrelationslänge t_{window} voraus. Um die zeitliche Veränderung der Dynamik aufzulösen und zu quantifizieren, darf t_{window} nicht zu groß gewählt werden, da sonst die Entwicklung bei kurzen Wartezeiten nicht aufgelöst werden kann. Für lange Wartezeiten, bei denen keine große Veränderung der Dynamik mehr erwartet wird, kann t_{window} größer gewählt werden, um die Statistik zu verbessern. Eine systematische Untersuchung des Einflusses des Korrelationszeitfensters auf die ISF findet sich in [69].

Für die vorliegende Probe mit $\Phi = 0,574$ wurde als Maß für das Korrelationszeitfenster bei kurzen Wartezeiten die charakteristischen Zeiten der strukturellen Entwicklung verwendet. t_{window} wurde so gewählt, dass es für kurze Wartezeiten noch innerhalb des Zeitbereichs (1) (vgl. Abbildung 10.5) endet. Für die in Abbildung 10.3 dargestellten Kurven wurde für Wartezeiten $t_w \leq 1452 \text{ min}$ ein Korrelationszeitfenster von $t_{window} = 50 \text{ min}$ verwendet. Auf Grundlage der Daten aus der zeitaufgelösten SLS ist für Wartezeiten $t_w > 1452 \text{ min}$ keine starke Veränderung der Dynamik innerhalb kurzer Zeiten mehr zu erwarten. Daher kann t_{window} größer gewählt werden ($t_{window} = 500 \text{ min}$), um die Statistik für lange Korrelationszeiten τ zu verbessern und somit die α -Relaxation besser aufzulösen.

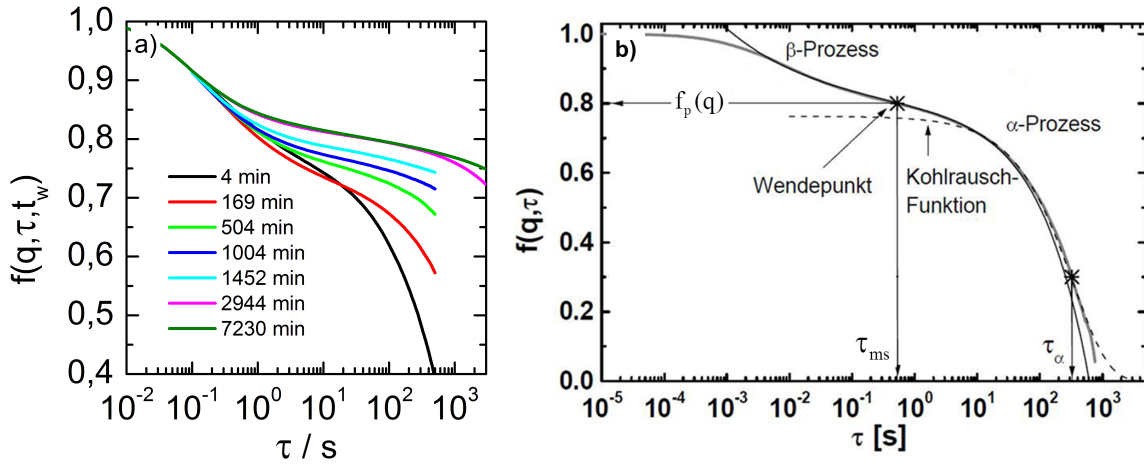


Abbildung 10.3.: a) Zeitliche Entwicklung der ensemblegemittelten ISF einer Probe mit $\Phi = 0,574$ bei den in der Legende angegebenen Wartezeiten t_w .
 b) Exemplarische ISF und die zugehörigen charakteristischen Größen [52].

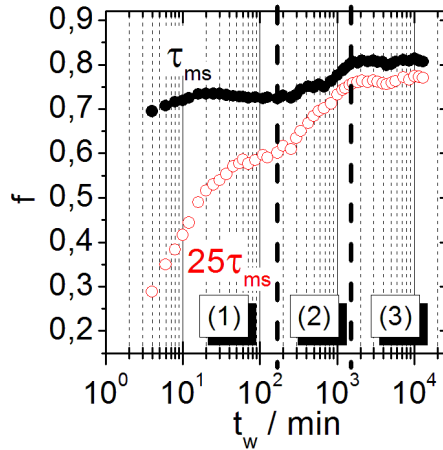


Abbildung 10.4.: Zeitliche Entwicklung der Dynamik einer Probe mit $\Phi = 0,574$ anhand des Plateauwerts $f_P = f(t_w, \tau_{ms})$ und des Langzeitwerts $f_{LT} = f(t_w, 25\tau_{ms})$ der ISF. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die drei charakteristischen Zeitbereiche.

10.3.2. Quantitative Analyse der Dynamik mittels TRC

Um die Partikeldynamik und das Einfrieren quantitativ zu analysieren, werden nach der in Kapitel 7.3.2 beschriebenen Methode der TRC der Plateauwert f_P und der Langzeitwert f_{LT} der Korrelationsfunktion bestimmt. Der Plateauwert ist definiert als der Wert der ISF beim Wendepunkt τ_{ms} ($f_P = f(t_w, \tau_{ms})$). Als charakteristischer Wert für den Langzeitbereich f_{LT} wird $f_{LT} = f(t_w, 25\tau_{ms})$ verwendet. Der Zeitpunkt $\tau_{LT} = 25 \cdot \tau_{ms}$ liegt im Zeitbereich der α -Relaxation. Die resultierenden Werte für f_P und f_{LT} für die Probe mit $\Phi = 0,574$ zeigt Abbildung 10.4.

Sowohl f_P als auch f_{LT} zeigen einen annähernd monotonen Anstieg. Dabei ist f_P stets größer als f_{LT} , wobei sich die Differenz der beiden Werte mit zunehmender Wartezeit verringert. Zum Ende der Messzeit saturieren beide Werte ($f_P = 0,81$ bzw. $f_{LT} = 0,77$). Die bereits bei der strukturellen Entwicklung vorgenommene Einteilung in drei Zeitbereiche zeigt sich auch in der zeitlichen Entwicklung der Dynamik anhand von f_P und f_{LT} .

Zeitbereich (1): In diesem Zeitbereich weist f_P zunächst einen leichten Anstieg auf und erreicht anschließend einen annähernd konstanten Wert von $f_P = 0,72$. Der Verlauf von f_{LT} zeigt hingegen

10. Verglasung

im ersten Zeitbereich zunächst einen sehr starken Anstieg und beginnt dann in Sättigung zu laufen ($f_{LT} \approx 0,6$).

Folglich zeigt die Langzeitdynamik eine signifikante Veränderung, wohingegen sich die Kurzzeitdynamik nur in geringem Maße ändert.

Zeitbereich (2): Beim Übergang vom ersten zum zweiten Zeitbereich steigen sowohl der Plateauwert als auch der Langzeitwert deutlich an. Dabei ist der Anstieg von f_{LT} stärker ausgeprägt. Am Ende des Zeitbereichs beginnen beide Kurven in Sättigung zu laufen. Zum Ende des Zeitbereichs ($t_w = 1600 \text{ min}$) beträgt die Differenz der beiden Werte $f_P - f_{LT} = 0,05$.

Im zweiten Zeitbereich kommt es demnach zu einer signifikanten Verlangsamung der Kurz- und Langzeitdynamik. Die Annäherung des Langzeitwerts an den Plateauwert ist ein Anzeichen für das totale Einfrieren der Langzeitdynamik.

Zeitbereich (3): Im dritten Zeitbereich treten innerhalb der Messzeit keine Veränderung von f_P und f_{LT} auf. Demnach kann keine weitere Veränderung der Dynamik in der Suspension beobachtet werden.

Aus der Kinetik ist bekannt, dass die Probe im Zeitbereich (3) vollständig auskristallisiert ist (vgl. Abbildung 10.5a) und b)). Die Partikel sind auf ihren Gitterplätzen fixiert. Als Ursache für Strukturrelaxationen kommen daher ausschließliche Reifungsprozesse in Frage.

10.3.3. Vergleich Kinetik und Dynamik

Die für den Vergleich und die Diskussion der zeitlichen Entwicklung der strukturellen und der dynamischen Eigenschaften wichtigen Graphiken der Probe mit $\Phi = 0,574$ unterhalb des Glasübergangs sind in Abbildung 10.5 zusammengefasst. Anhand von Abbildung 10.5d), e) und f) ist die Korrelation von Struktur und Dynamik sehr gut zu erkennen. Der zeitliche Verlauf von $f_{LT}(t_w)$ ist dem Verlauf von $X(t_w)$ und $n(t_w)$ sehr ähnlich. Daraus lässt sich schließen, dass die Langzeitdynamik bzw. die Strukturrelaxation vom Anteil der festen bzw. kristallinen Phase sowie der Anzahl der Precursor und Kristallite im Streuvolumen abhängt. Die zeitliche Entwicklung der Kinetik und der Dynamik kann in drei miteinander übereinstimmende Zeitbereiche eingeteilt werden. Bezüglich der Kinetik wurden diese bereits in Kapitel 9.3.2.1 diskutiert.

Bevor eine abschließende Diskussion und Interpretation der Resultate der Kinetik und Dynamik erfolgt, werden zunächst die Ergebnisse von zwei weiteren Volumenbrüchen am und oberhalb des Glasübergangs ($\Phi \approx \Phi_g$ und $\Phi > \Phi_g$) präsentiert und diskutiert.

$$\Phi = 0,574 < \Phi_g$$

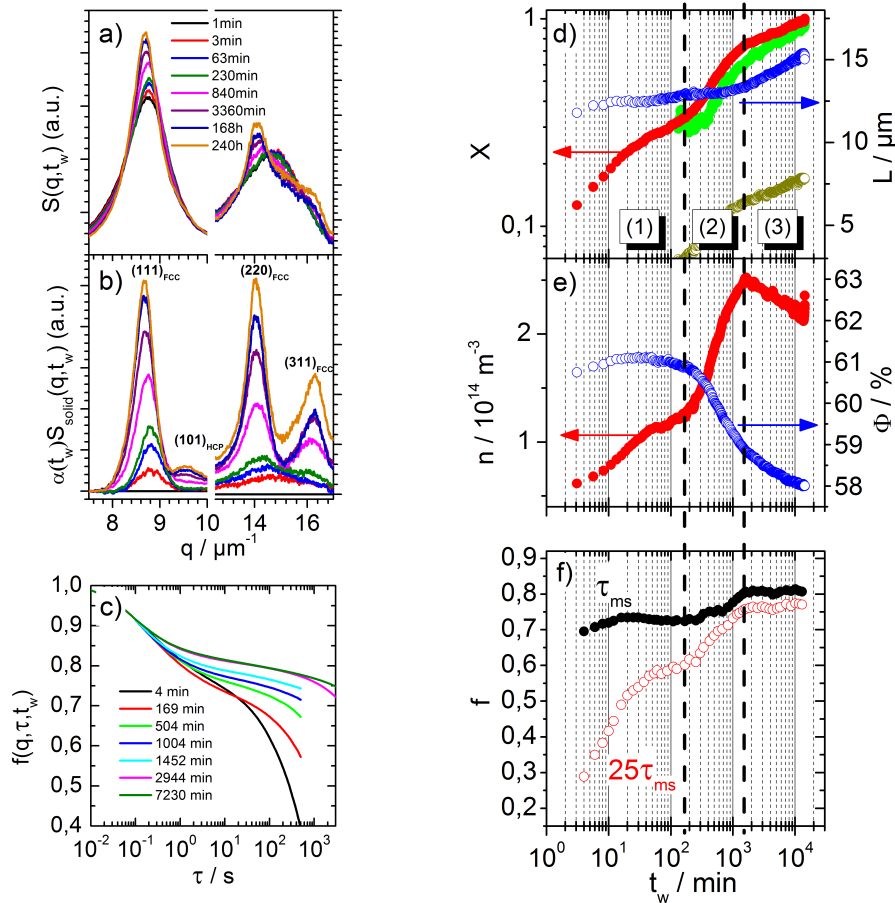


Abbildung 10.5.: a) Strukturfaktor $S(q, t_w)$
 b) Strukturfaktor der festen bzw. kristallinen Phase $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$
 c) Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$
 d) Kristallinität $X(t_w)$ und mittlere Kristallitgröße $L(t_w)$
 e) Anzahldichte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi(t_w)$
 f) Plateauwert $f_P(t_w)$ und Langzeitwert $f_{LT}(t_w)$

10.4. Probe am Glasübergang ($\Phi = 0,584 \approx \Phi_g$)

Die Datenauswertung der zeitaufgelösten SLS-Messungen erfolgte in gleicher Weise wie in Kapitel 9. Auf die Analyse der Daten aus der TRC wurden bereits eingegangen. Daher sind Abbildung 10.6 die für die Diskussion wichtigen Graphiken in gleicher Darstellungsweise wie für die Probe unterhalb des Glasübergangs zusammengefasst.

Zeitliche Entwicklung der strukturellen Eigenschaften (zeitaufgelöste SLS)

Wie bei den kristallisierenden Proben kann zunächst nur das Anwachsen eines breiten Peaks bei kleinen q -Werten beobachtet werden. Nach einer Wartezeit von $t_w \approx 3000 \text{ min}$ werden die beiden höherwertigen fcc-Peaks im Streusignal sichtbar und Kristallisation setzt ein. Das Einsetzen der Hauptkristallisationsphase wird auch durch den Verlauf der Kristallinität X und des Volumenbruchs Φ in 10.6d) und e) bestätigt. Die Kinetik kann in die zwei bekannten Zeitbereiche Induktionsphase (1) mit Precursor-nukleation und daran anschließende Hauptkristallisationsphase (2) mit einer Dekomprimierung und

$$\Phi = 0,584 \approx \Phi_g$$

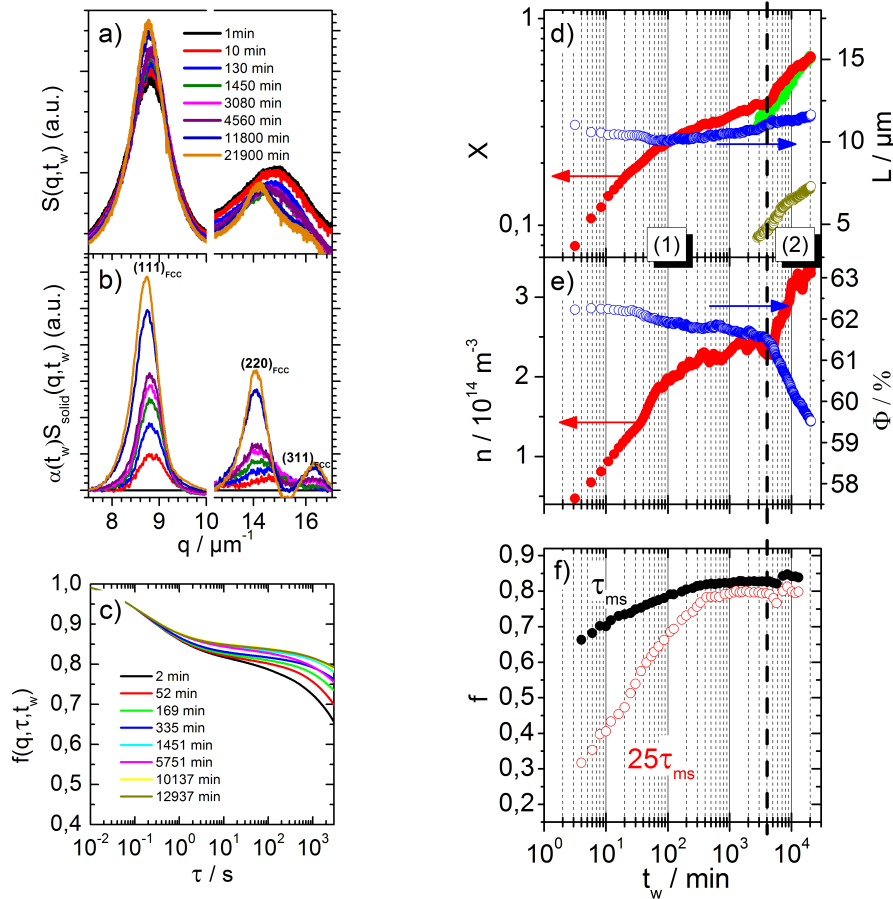


Abbildung 10.6.: a) Strukturfaktor $S(q, t_w)$
 b) Strukturfaktor der festen bzw. kristallinen Phase $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$
 c) Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$
 d) Kristallinität $X(t_w)$ und mittlere Kristallitgröße $L(t_w)$
 e) Anzahldichte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi(t_w)$
 f) Plateauwert $f_P(t_w)$ und Langzeitwert $f_{LT}(t_w)$

Konvertierung in Kristallite eingeteilt werden. Ein Übergang vom Zeitbereich (2) zum Zeitbereich (3) wird nicht beobachtet. Innerhalb der Messzeit bleibt somit der Übergang in eine explizite Reifungsphase aus. Wie im Kapitel 9.3.2.1 bereits diskutiert, ist auf Grund der starken Unterkühlung der Übergang von Hauptkristallisationsphase und Reifungsphase fließend.

Der Wert der Kristallinität liegt zum Ende der Messzeit bei $X \approx 65\%$ und die Probe kristallisiert innerhalb der Messzeit nicht voll aus. Dennoch ist das Volumen der Probe vollständig mit Kristalliten in Form eines polykristallinen Gefüges erfüllt. Die Ursache für die niedrigere Kristallinität liegt in der hohen Anzahl von Korngrenzen auf Grund der kleinen mittleren Kristallitgröße begründet.

Zeitliche Entwicklung der dynamischen Eigenschaften (zeitaufgelöste DLS bzw. MSCS)

Der Verlauf der ISF (Abbildung 10.6c) weist im Bereich der α -Relaxation einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Wartezeit auf. Anhand des Verlaufs des dynamischen Strukturfaktors würde man dieser Probe in den ersten 3000 Minuten das Ageing-Verhalten einer verglasenden Probe zuweisen. Die Analyse der strukturellen Eigenschaften zeigt allerdings, dass diese Probe kristallisiert und anhand der Kinetik zwei charakteristische Zeitbereiche definiert werden können.

Zeitbereich (1): Sowohl f_P als auch f_{LT} (Abbildung 10.7f)) steigen zunächst an und beginnen bei einer Zeit von $t_w \approx 1000\text{min}$ zu sättigen. Dabei ist der Anstieg in f_{LT} wiederum stärker als für f_P . Zum Ende der Induktionsphase beträgt die Differenz $f_P - f_{LT} = 0,83 - 0,79 = 0,04$.

Zeitbereich (2): In diesem Zeitbereich ist zunächst ein Abfallen für f_{LT} ungefähr zeitgleich mit dem Einsetzen der Hauptkristallisationsphase zu beobachten. Anschließend steigen sowohl f_P als auch f_{LT} an und saturieren auf Werten von $f_P = 0,84$ und $f_{LT} = 0,80$. Die Abnahme von f_{LT} mit einsetzender Kristallisation kann mit einer Zunahme von Strukturrelaxationsprozessen und daher mit einer Beschleunigung der Langzeitdynamik in Zusammenhang gebracht werden. Ob der beobachtete Abfall physikalisch oder messtechnisch bedingt ist, kann nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Es soll aber angemerkt werden, dass ähnliche Beobachtungen auch bei der Untersuchung von kolloidalen Partikeln mit einer weichen WW gemacht wurden [205]. Dabei konnte eine Beschleunigung der Dynamik mit Einsetzen der Kristallisation in einer zuvor verglasten Probe beobachtet werden.

10.5. Probe oberhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,602 > \Phi_g$)

Für die Probe oberhalb des Glasübergangs sind die charakteristischen Graphiken in Abbildung 10.7 zusammengefasst.

Zeitliche Entwicklung der strukturellen Eigenschaften (zeitaufgelöste SLS)

Über die gesamte Messzeit kann im statischen Strukturfaktor einzig das Anwachsen eines breiten Peaks im niedrigen q -Bereich beobachtet werden. Über die gesamte Messzeit bleiben sowohl die Breite als auch die Position des primären Peaks annähernd konstant. Die Peakfläche hingegen nimmt zu. Im Gegensatz zu kristallisierenden Proben treten keine höherwertigen Peaks bei größeren q -Werten auf (vgl. Abbildung 10.7 a) und b)).

Die aus der weiteren Analyse von $\alpha(t_w)S_{solid}(q, t_w)$ erhaltenen Größen zeigen Abbildung 10.7d), und e). $X(t)$ steigt dabei zunächst an. Der Anstieg wird mit zunehmender Wartezeit immer schwächer und die Kristallinität sättigt bei einem Wert von ca. $X = 20\%$. Die mittlere Größe der streuenden Objekte bleibt über die gesamte Messzeit annähernd konstant ($L \approx 10\ \mu\text{m}$). Wie es auch für die kristallisierende Probe im Zeitbereich (1) der Fall ist, handelt es sich um hochkomprimierte Objekte ($\Phi_{solid} \approx 0,625 \pm 0,05$), die keine langreichweitige, kristalline Struktur aufweisen. Dies lässt sich aus dem Fehlen der höherwertigen Peaks schließen. Daher werden die nukleierten Objekte in Analogie zum Szenario der Kristallisation im Folgenden als Precursor bezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gesamte Kinetik im hier untersuchten Zeitbereich sehr ähnlich zur Induktionsphase (1) kristallisierender Proben ist. Der gesamte Erstarrungsvorgang ist demnach geprägt durch die Nukleation von Precursoren. Der Übergang in die Hauptkristallisationsphase (2) mit Dekomprimierung und Konvertierung in Kristallite, wie sie bei kristallisierenden Proben auftritt, bleibt bei verglasten Proben aus. Zum Ende der Messzeit liegt ein amorpher Festkörper mit lokalen Precursorstrukturen vor.

$$\Phi = 0,602 > \Phi_g$$

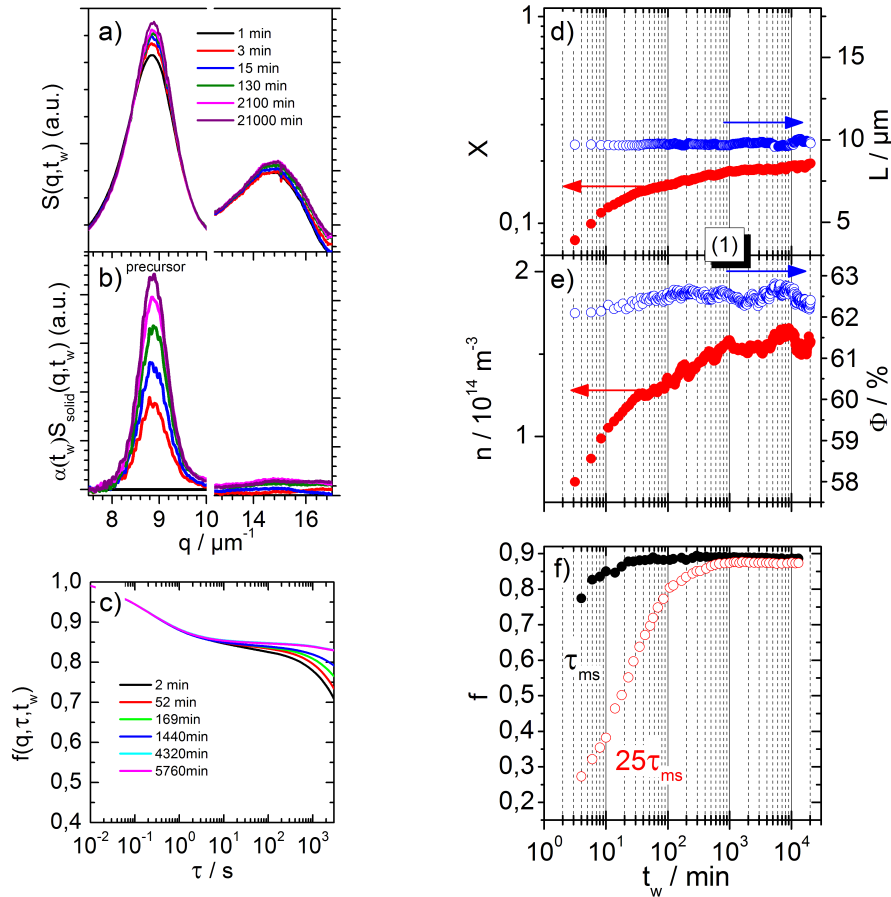


Abbildung 10.7.: a) Strukturfaktor $S(q, t_w)$
 b) Strukturfaktor der festen bzw. kristallinen Phase $\alpha(t_w)S_{\text{solid}}(q, t_w)$
 c) Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$
 d) Kristallinität $X(t_w)$ und mittlere Kristallitgröße $L(t_w)$
 e) Anzahldichte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi(t_w)$
 f) Plateauwert $f_P(t_w)$ und Langzeitwert $f_{LT}(t_w)$

Zeitliche Entwicklung der dynamischen Eigenschaften (zeitaufgelöste DLS bzw. MSCS)

Die zeitliche Entwicklung der ISF zeigt Abbildung 10.7d). Die Werte liegen auf Grund des höheren Volumenbruchs höher als bei den kristallisierenden Proben. Eine deutliche Veränderung der Kurvenform ist nur im Zeitbereich der α -Relaxation zu beobachten. Es zeigt sich das typische Ageing-Verhalten, dass mit zunehmender Wartezeit die Werte im Langzeitbereich monoton ansteigen.

Die zeitlichen Entwicklungen von f_P und f_{LT} zeigt Abbildung 10.7f). Der Plateauwert steigt für kurze Wartezeiten zunächst an, läuft bei $t_w \approx 20 \text{ min}$ in Sättigung und beträgt zum Ende der Messzeit $f_P = 0,89$. f_{LT} zeigt einen deutlich steileren Anstieg und geht erst bei einer Wartezeit von $t_w \approx 1000 \text{ min}$ in ein Sättigungsverhalten über. Zum Ende der Messzeit beträgt $f_{LT} = 0,87$. Die Differenz von f_P und f_{LT} beträgt $f_P - f_{LT} = 0,2$ und ist deutlich kleiner als bei kristallisierenden Proben. Wichtig für die weitere Diskussion und Interpretation ist, dass im hier untersuchten System das typische Ageing-Verhalten eines kolloidalen HK-Glases beobachtet wird.

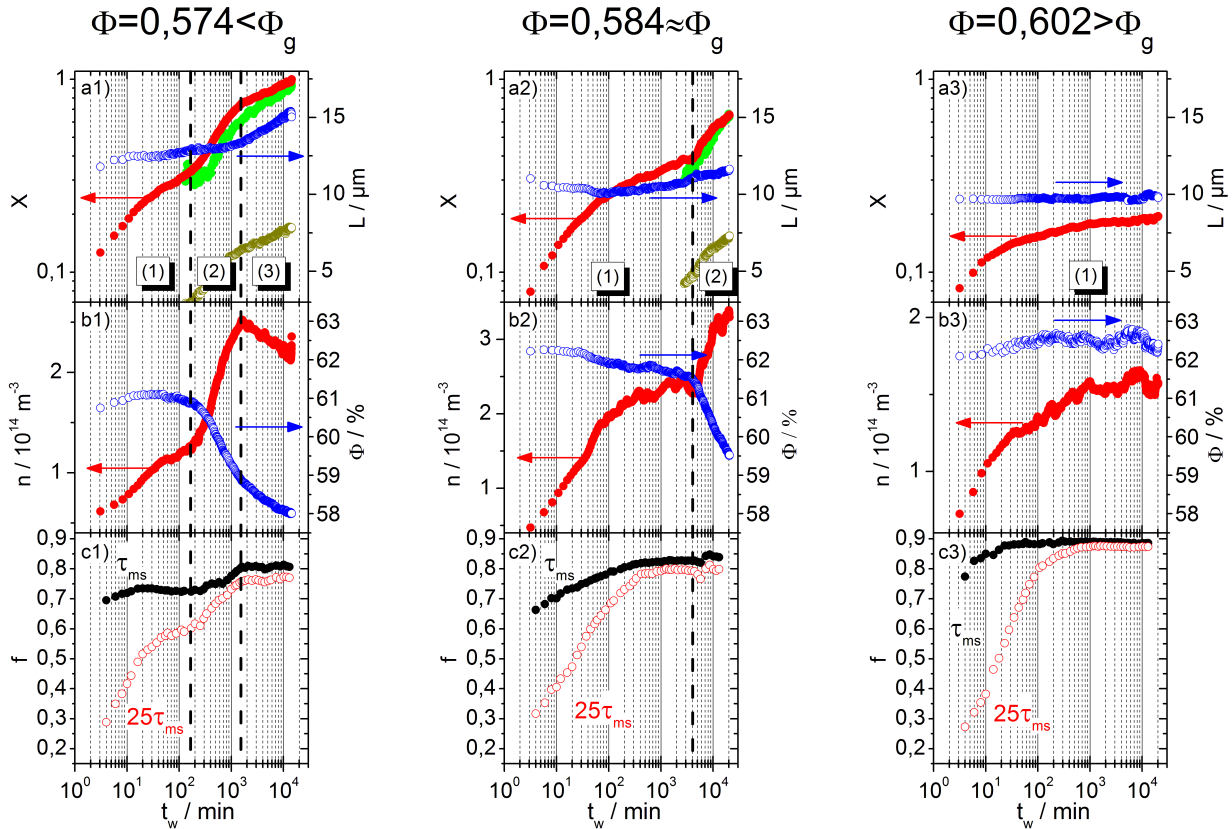


Abbildung 10.8.: Charakteristische Größen des Erstarrungsvorgangs bei drei exemplarischen Volumenbrüchen.

Strukturentwicklung:

- a) Kristallinität $X(t_w)$ und mittlere Kristallitgröße $L(t_w)$
 b) Anzahldichte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi(t_w)$

Dynamikentwicklung:

- c) Plateauwert $f_P(t_w)$ und Langzeitwert $f_{LT}(t_w)$

Die gestrichelten Linien kennzeichnen die drei charakteristischen Zeitbereiche.

10.6. Vergleich von Kristallisation und Verglasung

Für die abschließende Diskussion der Erstarrungskinetik und der zeitlichen Entwicklung der Dynamik sind die charakteristischen Größen für die drei exemplarischen Volumenbrüche in Abbildung 10.8 zusammen dargestellt.

Bei der kristallisierenden Probe ($\Phi = 0,574 < \Phi_g$) können klar die drei Zeitbereiche der Kristallisation, Induktionsphase (1), Hauptkristallisationsphase (2) und Reifung (3), identifiziert werden. Die zeitliche Entwicklung der Dynamik zeigt dabei die stärkste Veränderung in der Induktionsphase. Die charakteristischen Größen der Dynamik f_P und f_{LT} zeigen über den gesamten Zeitbereich ((1), (2) und (3)) eine starke Korrelation mit den strukturellen Größen X und n .

Die kristallisierende Probe nahe am Glasübergang ($\Phi = 0,584 \approx \Phi_g$) zeigt ein ähnliches Szenario wie die Probe mit $\Phi = 0,574$. Einziger Unterschied ist, dass die Induktionsphase (1) zeitlich länger ausgedehnt ist. Die Hauptkristallisationsphase (2) setzt verglichen mit der Probe $\Phi = 0,574$ erst etwa eine Größenordnung später ein. Dass mit zunehmendem Volumenbruch oberhalb des Schmelzvolumenbruchs die Induktionsphase immer länger wird bzw. sich der Beginn der Kristallisationsphase zu größeren Zeiten verschiebt, ist ein genereller Trend (siehe Kapitel 9.3.2.1). Die charakteristischen Zeiten als Funktion des präparierten Volumenbruchs finden sich in Abbildung 9.6a).

Bei der verglasenden Probe ($\Phi = 0,602 > \Phi_g$) kann ein Anstieg des Strukturfaktors und daher eine strukturelle Veränderung während des Erstarrungsvorgangs beobachtet werden. Die weitere Datenanalyse und der Vergleich mit den Daten der kristallisierenden Proben lässt den Schluss zu, dass die strukturellen Veränderungen bei verglasenden Proben durch die Nukleation von Precursoren hervorgerufen werden. Im Gegensatz zu den kristallisierenden Proben bleibt allerdings innerhalb der Messzeit eine Konvertierung in Kristallite bzw. eine Kristallnukleation aus und das System verbleibt in einem amorphen Zustand mit lokalen Precursorstrukturen.

10.7. Kristall- und Precursornukleation

Um die beiden Prozesse, Precursornukleation und die Kristallnukleation, quantitativ auszuwerten, werden gemäß Gleichung 6.15 NRD $J(t_w)$ bestimmt. Anschließend wird im jeweiligen Zeitbereich, Induktionsphase (Precursornukleation) und Hauptkristallisationsphase (Kristallnukleation), der zeitliche Mittelwert gebildet. Die Resultate zeigt Abbildung 10.9. Dabei sind die NRD J in folgender Form dargestellt.

$$\tilde{J} = J \cdot (2a)^5 / D_0,$$

wobei a der Partikelradius und D_0 der freie Selbstdiffusionskoeffizient sind.

Kristall-NRD Im Koexistenzbereich ist für die Kristall-NRD ein starker Anstieg auszumachen. Sie erreicht ein Maximum bei einem Volumenbruch von $\Phi \approx 0,56$ und fällt mit weiterer Annäherung an den Glasübergangsvolumenbruch stark ab. Oberhalb des Glasübergangsvolumenbruchs ist keine Kristallnukleation mehr zu beobachten. Im vorigen Kapitel wurden die resultierenden Kristall-NRD bereits mit aus der Literatur bekannten Datensätzen verglichen und gezeigt, dass diese in guter Übereinstimmung mit anderen experimentellen Datensätzen sind. Der Trend der Kristall-NRD wird durch Simulationsarbeiten, die die Nukleation von Precursoren beinhalten, bestätigt. Eine ausführliche Diskussion der hier gemessenen Kristall-NRD und den Datensätzen aus der Literatur findet sich in Kapitel 9.5.1.

Precursor-NRD Die Precursor-NRD steigen zunächst in ähnlicher Weise wie die Kristall-NRD an. Im Gegensatz zu den Kristall-NRD weisen sie kein Maximum auf, sondern saturieren nach Überschreitung des Schmelzvolumenbruchs $\Phi \gtrsim \Phi_m$. Dieser annähernd konstante Wert der Ratendichten der Precursornukleation bleibt auch bis weit oberhalb des Glasübergangsvolumenbruchs erhalten.

10.7.1. Weitere Datenauswertung gemäß CNT

Zur weiteren Analyse wird der Ausdruck, der sich aus der klassischen Nukleationstheorie ergibt, herangezogen. Näheres dazu findet sich in Kapitel 3.2.2.

$$J = A_0 \sqrt{\gamma^*} \cdot \underbrace{\frac{1}{(2a)^4} D_s \Phi_{solid}^{-\frac{1}{3}} \Phi_{fluid}^{\frac{5}{3}}}_{\text{kinetischer Vorfaktor}} \cdot \exp(-(\Delta G^c)^*). \quad (10.1)$$

Um die resultierenden NRD zu analysieren, werden diese auf den kinetischen Vorfaktor normiert.

$$J^* = J \cdot \frac{(2a)^4 \Phi_{solid}^{\frac{1}{3}}}{\Phi_{fluid}^{\frac{5}{3}} D_s(\Phi)}$$

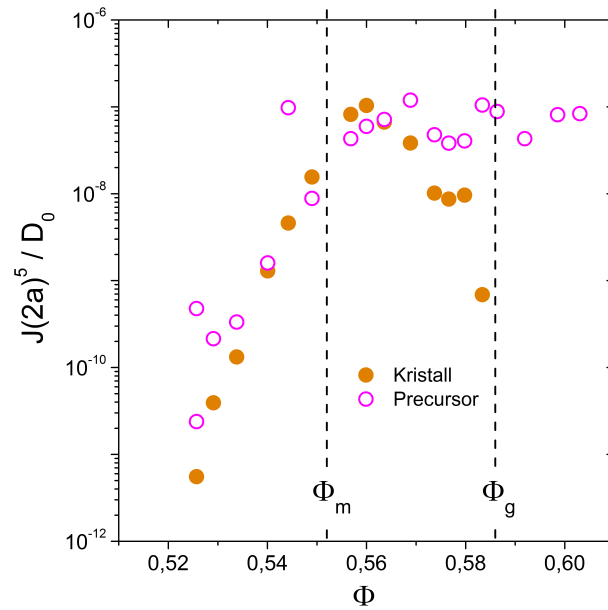


Abbildung 10.9.: Ratendichten J für die Precursor- und die Kristallnukleation.

Wie in der Literatur üblich, erfolgt die Normierung der Kristall-NRD mit dem Langzeitselbstdiffusionskoeffizient. In der vorliegenden Arbeit wird der analytische Ausdruck

$$D_s^{long} = D_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_g}\right)^{2,58}.$$

von Harland [82] verwendet. Die Normierung der Precursor-NRD erfolgt mit dem Kurzzeitdiffusionskoeffizient D_s^{short} . Diese Wahl ergibt sich aus den Beobachtungen von Zaccarelli et al. demzufolge für die Nukleation von Precursoren keine großräumigen Partikelbewegungen benötigt werden [245]. In der vorliegenden Arbeit wird der Ausdruck

$$D_s^{short} = D_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{rcp}}\right)^{1,17}$$

von van Duijneveldt [50] verwendet. Die auf diese Weise normierten NRD zeigt Abbildung 10.9b). Der qualitative Verlauf beider Kurven ist sehr ähnlich.

10.7.2. Erweiterung der CNT

Wie bereits in Kapitel 9 diskutiert liegt der Kristallisation ein anderes Szenario zu Grunde als von der CNT angenommen. Der Verlauf der Kristall-NRD kann darüber hinaus nicht über den gesamten Volumenbruchbereich mit dem Ausdruck der CNT beschrieben werden. Mögliche Ursache dafür ist, dass einige Annahmen, die bei der Herleitung von Gleichung 10.1 eingehen, nicht erfüllt sind.

Eine Annahme der CNT ist, dass die Grenzflächenspannung, die bei der Berechnung der Nukleationsbarriere eingeht, identisch ist mit der Grenzflächenspannung im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Voraussetzung kann per Definition nicht erfüllt sein. Aus der Auswertung der Kristallisationskinetik ergibt sich zudem, dass die Kristallite bei der Nukleation komprimiert sind und erst zum Ende des Kristallisationsprozesses den Gleichgewichtsvolumenbruch erreichen.

In Kapitel 12.2.2 erfolgt eine detaillierte Analyse der Kristall-NRD in Hinblick auf die Grenzflächenspannung. Dabei wird ein linearer Anstieg der Grenzflächenspannung mit steigender Unterkühlung

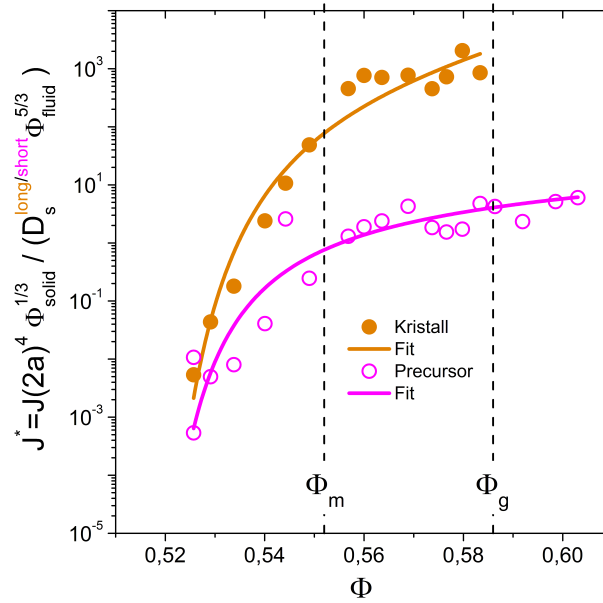


Abbildung 10.10.: Normierte Ratendichten J^* für die Precursor- und die Kristallnukleation. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven gemäß Gleichung 10.2..

beobachtet. Daher wird der Ausdruck der CNT aus Gleichung 10.1 um eine lineare Abhängigkeit der reduzierten Oberflächenspannung erweitert

$$J^* = A_0 \sqrt{\gamma^*(\Phi)} \exp\left(-\frac{4}{27} \frac{\pi^3 (\gamma^*(\Phi))^3}{\Phi_{solid}^2 (\Delta\mu^*)^2}\right) \quad (10.2)$$

mit

$$\gamma^* = a_0 + a_1 \Phi.$$

Wie man anhand von Abbildung 10.10 erkennt, können beide NRD über den gesamten untersuchten Volumenbruchbereich mit dem erweiterten CNT-Ausdruck (Gleichung 10.2) beschrieben werden. Aus den Fit der Kristall-NRD ergibt sich ein linearer Anstieg der Grenzflächenspannung von $\gamma_x^* = 0,40 \pm 0,05$ bei $\Phi = 0,526$ bis $\gamma_x^* = 1,02 \pm 0,1$ bei $\Phi = 0,584$. Ein ähnlicher Trend wird ebenfalls beim Fit der Precursor-NRD beobachtet. Dabei steigt die Grenzflächenspannung linear von $\gamma_p^* = 0,30 \pm 0,05$ bei $\Phi = 0,526$ bis $\gamma_p^* = 0,90 \pm 0,1$ bei $\Phi = 0,584$ an. Die hier ermittelten Daten der reduzierten Oberflächenspannung werden im Folgenden mit aus der Literatur bekannten Daten für HK-Systeme verglichen.

10.7.2.1. Vergleich der Oberflächenspannungen mit Daten aus der Literatur

Laird et al. geben für die reduzierte Oberflächenspannung unter Gleichgewichtsbedingungen, also nach der Equilibrierung im fluid-kristallinen Koexistenzbereich, Werte zwischen 0,557; 0,571 und 0,592 je nach betrachteter Kristallgrenzfläche an [109]. Für einen sphärischen Kristallit ergibt sich die Oberflächenspannung aus einer Mittelung über die einzelnen Kristallitflächen. Laird et al. geben eine gemittelte, reduzierte Grenzflächenspannung von $\gamma^* = 0,559$ an. Härtel et al. erhalten im Gleichgewicht für die über Kristallgrenzflächen gemittelte, reduzierte Oberflächenspannung einen Wert von $\gamma^* = 0,618 \pm 0,11$ an [92].

Die Resultate der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Grenzflächenspannungen liegen in der gleichen Größenordnung. Zum Vergleich ergibt sich aus der obigen Auswertung der Kristall-NRD am

Schmelzvolumenbruch eine reduzierte Grenzflächenspannung von $\gamma_x^* = 0,65 \pm 0,07$. Für $\Phi < \Phi_m$ sind die hier ermittelten Grenzflächenspannungen kleiner und für $\Phi > \Phi_m$ größer als die von Laird et al. und Härtel et al. angegebenen Werte.

Eine mögliche Erklärung liegt in der unterschiedlichen Art der jeweils gemessenen Oberflächenspannungen begründet. In den Arbeiten von Laird et al. und Härtel et al. wird die fluid-kristalline Grenzflächenspannungen unter Gleichgewichtsbedingungen bestimmt. Diese Oberflächenspannung kann per Definition nur im fluid-kristallinen Koexistenzbereich nach vollständiger Equilibrierung vorliegen und daher keine Abhängigkeit vom Gesamtvolumenbruch aufweisen. Dagegen wird bei der Datenauswertung der NRD die Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Kristall unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (Phasenumwandlung) bestimmt.

Es gibt nur wenige Arbeiten, die sich mit der fluid-kristallinen Grenzflächenspannung bei Kristallisation beschäftigen. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung beruht dabei auf der Analyse der NRD bzw. der Nukleationsbarriere gemäß CNT. In Arbeiten von Filion et al. [57] wird die reduzierte Grenzflächenspannung bei $\Phi = 0,535$ mit einem Wert von $\gamma_x^* = 0,76$ angegeben. Auer & Frenkel erhalten aus ihrer Analyse bei identischem Volumenbruch $\gamma_x^* = 0,748$ [12]. Aus obiger Analyse ergibt sich eine interpolierte Grenzflächenspannung von $\gamma^* = 0,50 \pm 0,05$ bei $\Phi = 0,535$, die somit unterhalb der Werte aus den Simulationen liegt.

Der Vergleich der Oberflächenspannungen mit Daten aus Simulationen zeigt, dass die reduzierte Oberflächenspannung im Experiment deutlich unterhalb der Werte aus Simulationen liegt. Da die Oberflächenspannung in Form des Oberflächenterms in die Nukleationsbarriere eingeht, sind die resultierenden Nukleationsbarrieren im Experiment deutlich niedriger als die der Simulationen und somit die NRD höher.

Eine plausible Erklärung ergibt sich aus dem Konzept der Precursornukleation bzw. des mehrstufigen Kristallisationsprozesses. Falls ein Nukleationsmechanismus wie ihn die CNT vorschlägt auch bei einem mehrstufigen Kristallisationsprozess zuträfe, würde in der Analyse nach obigem Schema nicht die Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Kristall, sondern die Grenzflächenspannung zwischen Precursor und Kristall gemessen werden. Bei den Simulationen von Filion et al. sowie Auer & Frenkel wird allerdings keine Precursornukleation beachtet. Deren Analyse ist daher nicht sensitiv auf Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Precursor sowie Precursor und Kristall. Derzeit sind keine Arbeiten bekannt, die sich mit den jeweiligen Grenzflächenspannungen, die bei einem mehrstufigen Kristallisationsprozess auftreten, beschäftigen. Für die reduzierten Oberflächenspannungen der Precursornukleation sind derzeit keine Vergleichsdaten aus der Literatur bekannt.

Eine zufriedenstellende Erklärung für den Anstieg der Grenzflächenspannungen gibt es derzeit noch nicht. Interessanterweise wird in den Arbeiten von Auer & Frenkel ebenfalls ein Anstieg der reduzierten Oberflächenspannung mit steigendem Volumenbruch beobachtet, was zumindest den Trend der Datenpunkte aus der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Die Untersuchungen an elektrostatisch stabilisierten, kolloidalen Systemen, durchgeführt in der Arbeitsgruppe KOMET 336, zeigen ebenfalls eine Zunahme der Oberflächenspannung mit steigender Unterkühlung [54]. In atomaren Systemen würde man von einem negativen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung sprechen. Die durchgeführten Experimente an geladenen und harten Kugeln zeigen, dass rein repulsiv wechselwirkende, kolloidale Systeme einen negativen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung aufweisen [114].

10.8. Zusammenfassung

Die durchgeführten systematischen Messungen der Erstarrungskinetik zeigen, dass in metastabilen Schmelzen strukturelle Heterogenitäten in Form von Precursoren auftreten. Aus der Analyse der Kristallisationskinetik unterhalb des Glasübergangs (siehe Kapitel 9) ist bekannt, dass die Precursornukleation die erste Stufe des mehrstufigen Kristallisationsszenarios in HK-Systemen darstellt. Der Nachweis der Precursornukleation über den Glasübergangspunkt hinaus zeigt, dass die Precursornukleation nicht auf die Kristallisation beschränkt ist, sondern einen fundamentalen Prozess in beiden Erstarrungsszenarien, der Kristallisation und der Verglasung, darstellt.

Die Resultate dieses Kapitels zeigen, dass die Kristallisation, entgegen der üblichen Annahme, bei der Verglasung eine Rolle spielt. In beiden Fällen kann die Nukleation von Precursoren beobachtet werden. Bei Erreichen von Φ_g kann zumindest im untersuchten Zeitraum von zwei Wochen keine Kristallnukleation beobachtet werden. Im Gegensatz dazu kommt es auch bei Proben oberhalb des Glasübergangs zu Precursornukleation. Bei verglasenden Proben bleibt folglich die Konvertierung der Precursor bzw. die Hauptkristallisationsphase innerhalb der Messzeit aus. Der Prozess der Verglasung kann daher als zeitlich sehr weit ausgedehnte Induktionsphase verstanden werden, in der strukturelle Veränderung innerhalb der Schmelze (Precursornukleation) auftreten.

Durch die systematische Analyse der Erstarrung mittels SLS und DLS konnte erstmals gezeigt werden, dass die zeitliche Entwicklung der strukturellen und der globalen Dynamik klar miteinander korreliert sind^{III}. Diese Korrelation zeigt sich insbesondere in der zeitlichen Entwicklung der Langzeitdynamik in Form des Langzeitwerts des dynamischen Struktur factors f_{LT} und dem Anteil festen Materials bzw. der Anzahldichte der nukleierten Objekte. Durch den Vergleich dieser Größen kann das für kolloidale HK-Gläser typische Ageing-Verhalten mit der Precursornukleation und folglich der ersten Stufe des Kristallisationsprozesses in Zusammenhang gebracht werden. Ein dem Ageing sehr ähnliches Verhalten kann auch bei kristallisierenden Proben in der Induktionsphase beobachtet werden.

In Arbeiten von Noyola et al. werden ebenfalls strukturelle Veränderungen und die Nukleation einer metastabilen Zwischenphase bei der Verglasung nachgewiesen [175]. Die Untersuchungen wurden in einem System mit einer HK-WW in Kombination mit einer langreichweitigen Yukawa-WW durchgeführt. Dabei wurde auch eine Korrelation zwischen der Strukturentwicklung und dem Ageing beobachtet. Allerdings wurde im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit keinerlei Bezug zur Kristallisation hergestellt.

Die Arbeiten von Leocmach & Tanaka bestätigen, dass vorkristalline und kristalline Strukturen in kolloidalen Gläsern auftreten und die Dynamik in Gläsern signifikant beeinflussen [116]. Ihre konfokalmikroskopischen Untersuchungen an fluoreszenzmarkierten Partikeln zeigen, dass der typische dynamische Arrest (Käfigeffekt) in Gläsern auf Strukturen mit vorkristalliner Ordnung zurückzuführen ist. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass nicht amorphe oder Ikosaeder-Strukturen Ursache bzw. ausschlaggebend für den Glasübergang sind, sondern unvollständige Kristallisation. Diese Theorie wird durch die Resultate dieses Kapitels bestätigt.

Es ergibt sich die Frage, ob ein ideales, langzeitstabiles, einkomponentiges Glas überhaupt existiert. Die Ergebnisse dieses Kapitels stützen die These, dass in Systemen, die bereits die Eigenschaften eines Glases haben, Kristallisation einsetzen kann. Kristallisation in kolloidalen Gläsern konnte in diversen

^{III}Die Frage nach dem Zusammenhang von strukturellen und dynamischen Heterogenitäten in einer metastabilen Schmelze kann nicht hinreichend beantwortet werden, da bei den in dieser Arbeit verwendeten Experimenten (zeitaufgelöste SLS und DLS) stets räumlich gemittelte Größen gemessen werden. Mit Hilfe der MSCS sollte es in Zukunft möglich sein, sowohl räumlich aufgelöste DLS- als auch SLS-Messungen zeitgleich an mehreren Subensembles durchzuführen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, direkt die Korrelation von strukturellen und dynamischen Heterogenitäten zu erhalten [70].

experimentellen Arbeiten [100, 250, 142] und Simulationen von monodispersen HK-Systemen oberhalb des Glasvolumenbruchs beobachtet werden [184, 218, 183, 245]. Allerdings wird dabei nicht näher auf den eigentlichen Vorgang der Verglasung bzw. der Nukleation von Precursoren eingegangen.

Die Erweiterung des Ausdrucks der CNT um eine volumenbruchabhängige Oberflächenspannung ermöglicht eine semiquantitative Beschreibung der gemessenen Kristall- und Precursor-NRD. Dieser Befund legt nahe, dass es sich in beiden Fällen um einen Boltzmann-aktivierten Prozess handelt, die übrigen Annahmen der CNT (einstufiger Nukleationsprozess, Gleichgewichtsgrenzflächenspannung zwischen Fluid und Kristall bei der Nukleation, usw.) hingegen nicht erfüllt sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CNT keine vollständige Beschreibung der Kristallisation in einem kolloidalen HK-Systems liefert. In Kapitel 11 wird auf die kollektive Dynamik in stabilen und metastabilen Schmelzen als möglich Ursache für die Abweichungen eingegangen.

11. Dynamik in stabilen und metastabilen Schmelzen und dynamisches Gefrierkriterium

11.1. Motivation und Stand der Forschung

Aus der klassischen Thermodynamik ist bekannt, dass ein System bei einer Phasenumwandlung von einem Zustand I mit Enthalpie H_I und Entropie G_I in einen Zustand F mit Enthalpie H_F und Entropie G_F übergeht. Eine Beschreibung des Nukleationsvorgangs bietet die CNT, die auch bei kolloidalen HK-Systemen Anwendung findet und in Kapitel 3.2 behandelt wurde.

Trotz der Erfolge der CNT bei der Beschreibung von fluid-kristallinen Phasenübergängen, sind bei genauerer Betrachtung signifikante Abweichungen vom klassischen Bild der CNT zu beobachten. Das mehrstufige Kristallisationsszenario vermittelt über eine Precursorphase, die signifikanten Abweichungen zwischen den NRD aus Experiment und Simulation sowie der Anstieg der Oberflächenspannung mit steigender Unterkühlung wurden bereits in den vorigen Kapiteln analysiert und diskutiert. Diese Abweichungen können im Rahmen der CNT nicht erklärt werden und zeigen, dass die CNT nicht ausreicht bzw. die Annahmen der CNT nicht erfüllt sind, um die Kristallisation in HK-Systemen zu beschreiben. Als Ursache für diese Abweichungen kommen spezifische Eigenschaften der metastabilen Schmelze in Frage. In der CNT wird angenommen, dass die metastabile Schmelze räumlich homogen ist und keine Abweichungen von der strukturellen Ordnung eines stabilen Fluids aufweist.

Die Untersuchungen der Erstarrungskinetik in dieser Arbeit, sowie diverse Veröffentlichungen zeigen, dass es schon vor der eigentlichen Kristallisation zu strukturellen Inhomogenitäten in der metastabilen Schmelze in Form von Precursoren kommt. Die Precursorphase stellt allerdings schon eine neue metastabile Zwischenphase und somit keine Eigenschaft der metastabilen Schmelze an sich dar. Um die Eigenschaften metastabiler Schmelzen zu untersuchen, ist es daher sinnvoll, Messungen bei nur schwach unterkühlten Schmelzen durchzuführen. Auch dabei zeigt sich wiederum der Vorteil der Verwendung von kolloidalen Systemen gegenüber atomaren Systemen. In atomaren Systemen ist die Untersuchung von Eigenschaften metastabiler Schmelzen auf Grund der kleineren typischen Zeitskalen sehr schwierig.

Da ein Phasenübergang bzw. der Vorgang der Nukleation ein kollektives Phänomen (Beteiligung vieler Partikel) ist, werden in diesem Kapitel Untersuchungen der kollektiven Partikeldynamik durchgeführt. In Arbeiten von Martinez und van Meegen wurde die kollektive Dynamik in einem kolloidalen HK-System in Form der Partikelflussdichte-AKF, im Englischen als Current-Current-Correlation-Function (CCCF) bezeichnet, untersucht [139]. Auf diese Größe wird in Abschnitt 11.2 noch näher eingegangen. Die Untersuchungen erfolgen dabei in Hinblick auf eine signifikante Veränderung bei Überschreitung des Gefriervolumenbruchs. Zu diesem Zweck werden Untersuchungen an stabilen und metastabilen Schmelzen durchgeführt und miteinander verglichen.

Ein Unterschied zwischen der kollektiven Dynamik stabiler und metastabiler Schmelzen wäre mit einem dynamischen Gefrierkriterium verbunden. Ein solches würde die bereits etablierten Gefrierkri-

terien um ein dynamisches erweitern.

11.1.1. Dynamisches Gefrierkriterium

Bisher haben sich in der Kolloidphysik drei empirische Kriterien für einen fluid-kristallinen Phasenübergang bzw. für das Vorliegen einer metastabilen Schmelze etabliert.

1. Lindemann-Kriterium: Für die Phasenumwandlung einer kristallinen in eine fluide Phase postulierte Lindemann 1910 ein (Schmelz-)Kriterium, dass auf der thermischen Bewegung der Partikel auf ihren Gitterplätzen beruht [119]. Überschreitet die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats $RMSD = \sqrt{\langle \mathbf{r}_i^2 \rangle}$ der Partikel in einem Kristall einen bestimmten Bruchteil des Gitterabstandes a beginnt der Kristall aufzuschmelzen. Der kritische Wert liegt nach Lindemann bei $L = \frac{\sqrt{\langle \mathbf{r}_i^2 \rangle}}{a} \approx 0,15$.

Durch Computersimulation und experimentelle Arbeiten konnte das Lindemann-Kriterium für unterschiedliche WW und unterschiedliche Gittersymmetrien bestätigt werden. Dabei lagen die kritischen Werte für L zwischen 5% und 20%. Da der Wert abhängig von der WW ist, ist es nicht universell gültig.

Das Lindemann-Kriterium bezieht sich auf Eigenschaften des sich bereits in der kristallinen Phase befindlichen Systems und ist daher als Aufschmelzkriterium zu verstehen. Die Anwendung dieses Kriteriums auf eine metastabile Schmelze nicht möglich und es lassen sich keine weiteren Rückschlüsse auf die zu Grunde liegende Physik bei der Nukleation von Kristalliten ziehen.

2. Hansen-Verlet(HV)-Kriterium: Hansen und Verlet formulierten 1969 ein weiteres empirisches Gefrierkriterium [79]. In einem 3D-LJ-System liegt der Wert des ersten Strukturfaktormaximums entlang der Gefrierlinie bei $S(q_{max}) \simeq 2,85$. Das empirische Kriterium besagt, dass ein metastabiles Fluid vorliegt, wenn dieser kritische Wert überschritten wird. Dass das HV-Kriterium auch für andere WW-Potentiale Gültigkeit besitzt, konnte in diversen Veröffentlichungen gezeigt werden (siehe dazu [124] und darin enthaltene Referenzen). Der kritische Wert für die Höhe des Strukturfaktormaximums liegt für unterschiedliche WW stets in der Umgebung von $S(q_{max}) \approx 3$.

3. Löwen-Palberg-Simon-Kriterium: Löwen, Palberg und Simon führten 1993 ein weiteres empirisches Gefrierkriterium für ladungsstabilisierte Kolloide ein, das nicht auf den strukturellen Eigenschaften des Systems, sondern auf der Einpartikeldynamik basiert [126]. Dabei wird das Verhältnis des Langzeit- zum Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_s^{long}/D_s^{short} betrachtet. Anhand von Brownian-Dynamics-Simulationen eines Yukawa-Systems (inklusive dem Fall eines einkomponentigen Plasmas und harter Kugeln) wurde gezeigt, dass entlang der Grenzlinie zwischen fester und fluider Phase dieses Verhältnis einen annähernd konstanten Wert von $D_s^{long}/D_s^{short} \approx 0,1$ hat. Der Wert konnte durch forcierte Rayleigh-Streuung an einer ladungsstabilisierten, kolloidalen Suspension experimentell bestätigt werden.

Im Jahr 2000 konnten Banchio, Nägele und Bergenholtz mit Hilfe der (reskalierten) MCT zeigen, dass das empirische Löwen-Palberg-Simon-Kriterium in ladungsstabilisierten Kolloiden mit dem HV-Kriterium zusammenfällt [20, 156]. Die Gültigkeit des Löwen-Palberg-Simon-Kriterium für geladene Kolloide ist sowohl in Simulation, Experiment als auch in Theorie bestätigt. Banchio, Nägele und Bergenholtz zeigen in dieser Veröffentlichung jedoch auch, dass das Löwen-Palberg-Simon-Kriterium in HK-Systemen nicht gültig und somit nicht universell ist.

Das HV-Kriterium ist das bis dato einzige universell gültige Gefrierkriterium. Es lässt eine Aussage des thermodynamischen Zustands (stabil oder metastabil) auf Grundlage der strukturellen Eigenschaften der vorliegenden (stabilen oder metastabilen) fluiden Phase zu. Da das HV-Kriterium auf die Höhe des ersten Strukturfaktormaximums sensitiv ist, ist für seine Anwendung eine sehr genaue Kenntnis des Strukturfaktors unabdingbar. Jedoch ist die exakte, experimentelle Bestimmung des Strukturfaktors generell nicht einfach. Im Fall eines kolloidalen HK-Systems ist die Bestimmung mittels SLS durch die Polydispersität und der Mehrfachstreuung erschwert (vgl. Kapitel 6.1). Daher ist die Anwendung des HV-Kriteriums in experimentellen Untersuchungen meist nicht möglich. Aus diesem Grund ist der Zugang zu einem Gefrierkriterium über die Dynamik von großem Interesse.

Im Gegensatz zum Phasenübergang Fluid-Glas sind Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften kolloidaler Schmelzen bezüglich des fluid-kristallinen Phasenübergangs rar. Der Großteil der aus der Literatur bekannten Untersuchungen in Hinblick auf den fluid-kristallinen Phasenübergang beziehen sich auf die Einzelpartikeldynamik [126, 235, 234, 135, 136, 140]. In solchen Untersuchungen wurden einige interessante Phänomene in stabilen und metastabilen Schmelzen nachgewiesen und Ansätze für ein dynamisches Gefrierkriterium vorgeschlagen. Dennoch hat sich bis heute kein dynamisches Gefrierkriterium etabliert.

11.1.2. Die kollektive Dynamik

Neuere Arbeiten von Martinez und van Megen beschäftigen sich mit der kollektiven Dynamik in Form der Flussdichte-AKF [139]. In deren Arbeit zeigen sich Hinweise auf eine signifikante Änderung der kollektiven Dynamik eines kolloidalen HK-Systems bei Überschreitung des Gefriervolumenbruchs. Im Gegensatz zum HV-Kriterium, welches rein quantitativer Natur ist, tritt bei Überschreitung des Gefriervolumenbruchs eine qualitative Änderung der kollektiven Dynamik auf. Die Beobachtung einer qualitativen Änderung der kollektiven Dynamik einer metastabilen Schmelze ist sehr interessant und hat wie oben bereits diskutiert eine größere Tragweite als das rein quantitative HV-Kriterium und könnte neue Erkenntnisse zum Nukleationsmechanismus bei der Kristallisation liefern.

Da diese Beobachtung bisher nur an diesem einen speziellen kolloidalen HK-System (PMMA-PHSA, $R = 185 \text{ nm}$ und $\sigma = 8\%$) gemacht wurde, ist der erste Schritt zur Etablierung eines solchen Gefrierkriteriums die unabhängige Prüfung dieses Phänomens an weiteren kolloidalen HK-Systemen in Experiment und Simulation. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische Untersuchungen an zwei kolloidalen HK-Systemen in Hinblick auf die kollektiven dynamischen Eigenschaften eines stabilen und eines metastabilen Fluids durchgeführt. Die dabei verwendeten kolloidalen Systeme unterscheiden sich bezüglich der Realisierung der HK-WW signifikant von dem in den Arbeiten von Martinez und van Megen verwendeten PMMA-PHSA-System. Zudem sind die Systeme sowohl in der Partikelgröße als auch in der Radienpolydispersität unterschiedlich. Um Einflüsse durch die verwendete Lichtstreuapparatur auszuschließen wurden die Experimente an zwei unterschiedlichen DLS-Anlagen durchgeführt. Die zur Datenauswertung benötigten Programme wurden unabhängig von Martinez und van Megen entwickelt und implementiert. Dies ermöglicht eine gegenseitige Überprüfung der Auswertung.

Im Weiteren wird zunächst die CCCF eingeführt und ihre Eigenschaften diskutiert. Anschließend wird die Messdatenerfassung und die Bestimmung der CCCF aus den DLS-Messungen beschrieben. Danach wird detailliert auf die Ergebnisse des Probensystems CA519 eingegangen. Im abschließenden Kapitel werden die in dieser Arbeit gewonnenen Daten des Probensystems CA519 und MS118 zusammen mit den Daten von Martinez und van Megen [139] und den Daten aus MC-Simulationen

von Sanz, Valeriani und Zaccarelli verglichen und diskutiert. In diesem Zusammenhang wird auf das dynamische Gefrierkriterium in kolloidalen HK-Systemen und die daraus resultierenden Konsequenzen für den fluid-kristallinen Phasenübergang eingegangen.

11.2. Einführung der Current-Current-Correlation-Function (CCCF)

Die Betrachtung der Dynamik in kolloidalen Suspensionen beschränkte sich bisher auf die zeitlichen Entwicklung von Korrelation der Partikelanzahldichte und deren Beschreibung mit Hilfe von Selbst- und kollektiven Diffusionskoeffizienten. Neben der Korrelation der Partikelanzahldichte ist auch die Korrelation der Partikelströme bzw. -flussdichten, im englischen current current correlation function (CCCF) genannt, von großem Interesse. Erstmals wurde das Konzept der CCCF für fluide Systeme von A. Rahman [173] und R. Zwanzig [252] als Analogon zu Phononen in kristallinen Festkörpern eingeführt und beschreibt die Korrelation von kollektiven Partikelströmen auf unterschiedlichen Längenskalen im System. Ein besonderer Grenzfall der CCCF ist die Geschwindigkeits-AKF (Velocity Autocorrelation Function (VAF)), die die zeitliche Korrelation der Geschwindigkeit eines Partikels mit sich selbst darstellt. Zunächst soll kurz auf die mathematische Definition der CCCF und der VAF eingegangen werden.

11.2.1. Mathematische Definition der CCCF und VAF

Bevor die CCCF und die VAF definiert werden können, muss zunächst die zu korrelierende Größe, die Partikelflussdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ eingeführt werden¹. Diese ergibt sich aus der mikroskopischen Partikelanzahldichte und den zugehörigen Partikelgeschwindigkeiten. Daran anschließend wird versucht, ein intuitives Bild der CCCF und der VAF zu geben.

Die mikroskopische Partikelanzahldichte ist definiert als

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)).$$

Mit Hilfe der Geschwindigkeit $\mathbf{u}_i(t)$ von Partikel i zum Zeitpunkt t kann die Partikelflussdichte berechnet werden. Für diese gilt

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)).$$

Da die Untersuchungen mittels DLS erfolgen, benötigt man die fouriertransformierten Größen der Partikelanzahldichte und der Partikelflussdichte.

$$\rho_{\mathbf{q}}(t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(t)),$$

$$\mathbf{j}_{\mathbf{q}}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i(t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(t)).$$

Analog zur ISF, die die AKF der Fourierkomponenten der Partikelanzahldichte darstellt, ist die CCCF

¹Bei der mathematischen Beschreibung der CCCF und der VAF wird der Notation des Lehrbuchs von Hansen und McDonald [78] gefolgt.

als die Autokorrelation der Fourierkomponenten der Partikelflussdichte definiert.

$$C_{\alpha\beta}(q, t) = \frac{q^2}{N} \left\langle j_{\mathbf{q}}^{\alpha}(t) j_{-\mathbf{q}}^{\beta}(0) \right\rangle.$$

α und β stehen dabei stellvertretend für die kartesischen Koordinaten x , y und z . Da die Partikelflussdichte ein Vektor ist, ergibt sich für die AKF ein Tensor vom Rang zwei. Für ein isotropes System sind die longitudinale und transversalen Projektion dieses Tensors auf den Streuvektor \mathbf{q} unkorreliert [78, 45].

$$C_{\alpha\beta}(q, t) = \hat{q}_{\alpha}\hat{q}_{\beta}C_l(q, t) + (\delta_{\alpha\beta} - \hat{q}_{\alpha}\hat{q}_{\beta})C_t(q, t),$$

wobei \hat{q}_{α} und \hat{q}_{β} die kartesischen Komponenten des Einheitsvektors $\hat{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}}{q}$ sind.

Prinzipiell werden durch die transversalen Komponenten der CCCF die Ausbreitung von Scherwellen in einer Flüssigkeit beschrieben. Diese Scherwellen werden in Flüssigkeiten sehr stark gedämpft, so dass im Grenzfall großer Wellenlängen und kleiner Frequenz keine propagierenden Scherwellen in Flüssigkeiten beobachtet werden können. Daher besitzen Flüssigkeiten im Vergleich zu Festkörpern auch nur ein verschwindend kleines Schermodul. Die transversalen Komponenten werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Vertiefende Literatur zu diesem Thema bieten beispielsweise [78, 45].

In der vorliegenden Arbeit wird die longitudinale Komponente der CCCF $C_l(q, \tau)$ betrachtet.

$$C_l(q, t) = \frac{q^2}{N} \left\langle j_{\mathbf{q}}^l(t) j_{-\mathbf{q}}^l(0) \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{q} \mathbf{u}_i(t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(t)) \sum_{j=1}^N \mathbf{q} \mathbf{u}_j(0) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(0)) \right\rangle$$

Diese stellt Korrelation der Partikelflussdichte in Richtung des Streuvektors \mathbf{q} dar. Die longitudinale Komponente der CCCF beschreibt die Ausbreitung von Druck- bzw. Dichtewellen. In molekularen Flüssigkeiten sind propagierende Dichtefluktuationen die Ursache für die zwei Brillouin-Linien, die in Spektroskopie-Experimenten beobachtet werden. Die Brillouin-Linien sind das Flüssigkeitsäquivalent zu den Stokes- und Antistokes-Linien bei Anregung (Emission) und Absorption von akustischen Phononen in kristallinen Festkörpern. Aus der Lage und der Breite der Brillouin-Linien lassen sich die Schallgeschwindigkeit und die Dämpfung bestimmen. Dies ist allerdings nur im Grenzfall großer Wellenlängen (größer als der Abstand zwischen zwei Atomen bzw. Partikeln) und kleiner Frequenzen gültig. Es ist immer noch eine offene Frage, ob das Konzept von propagierenden Dichteschwankungen sich auch auf den Fall von Wellenlängen im Bereich der Partikelabstände, wie sie hier untersucht werden, übertragen lässt [78, 45]. Einen möglichen Zugang bietet die Moden-Kopplungs-Theorie. Auf die sehr komplexe theoretische Behandlung von Dichtefluktuationen in Flüssigkeiten im Rahmen der MCT soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden. Eine Einführung in die MCT und weitere Theorien bezüglich der Dynamik in Flüssigkeiten bieten beispielsweise [78, 45].

Analog zur CCCF ist die Flusskorrelationsfunktion $C_s(q, t)$ eines Einzelpartikels i (self-current autocorrelation function) gegeben durch [78, 45, 8.2.16]

$$C_s(q, t) = \langle \mathbf{q} \mathbf{j}_{\mathbf{q}i}(t) \mathbf{q} \mathbf{j}_{-\mathbf{q}i}(0) \rangle.$$

Besser bekannt ist allerdings die Geschwindigkeits-AKF VAF

$$Z(\tau) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} C_s(q, t),$$

deren Untersuchung in kolloidalen HK-Systemen Inhalt diverser experimenteller und theoretischer Ar-

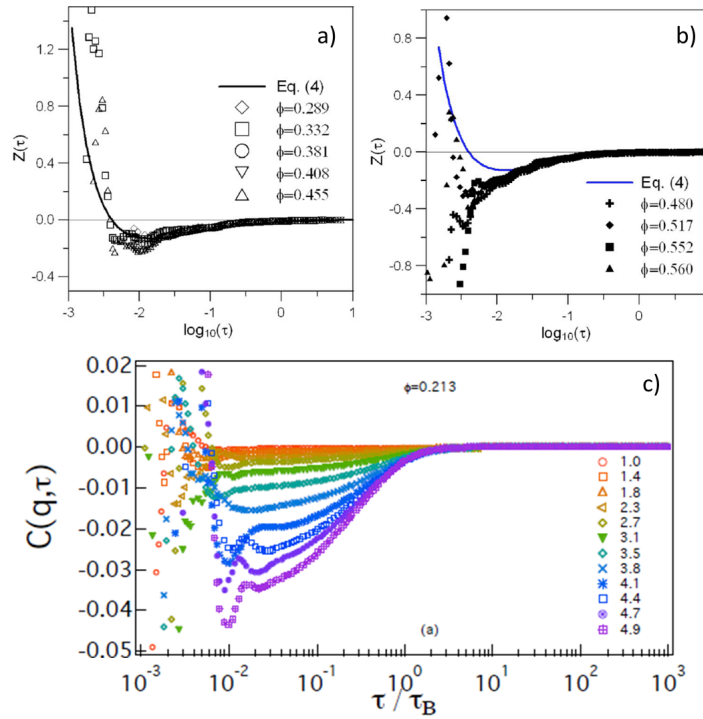


Abbildung 11.1.: a) und b) VAF $Z(\tau)$ eines kolloidalen HK-Systems bei den in der Legende angegebenen Volumenbrüchen [135].

c): CCCF $C_l(q, \tau)$ eines kolloidalen HK-Systems mit $\Phi = 0,213$ und den in der Legende angegebenen Streuvektoren [129].

beiten sowie Simulationsarbeiten ist [138, 235, 135, 134, 154]. Da diese Größe ausschließlich die Korrelation der Geschwindigkeit ein und desselben Partikels zu unterschiedlichen Zeitpunkten beachtet, ist nicht zu erwarten, dass anhand dieser Größe kollektive Phänomene untersucht werden können. In ähnlicher Weise wurde dies bereits bei Selbst- und kollektivem Diffusionskoeffizient diskutiert (vgl. Kapitel 5). Da in dieser Arbeit kollektive Phänomene in Schmelzen von Interesse sind, wird im Folgenden die CCCF, genauer gesagt die longitudinale Komponente der CCCF, zur Untersuchung der Dynamik herangezogen.

11.2.2. CCCF und VAF in kolloidalen Suspensionen

Kolloidale Suspensionen können, wie bereits erwähnt, in vielen Punkten äquivalent zu atomaren Systemen behandelt werden. Durch die Größenordnung und die Brownsche Molekularbewegung ergeben sich einige Besonderheiten für die CCCF, die in dieser Art nicht in molekularen Systemen beobachtet werden können.

Die Dämpfung der Brillouinlinien, die in atomaren Systemen auf Grund der thermischen Bewegung auftritt, ist in kolloidalen Fluiden auf Grund der Brownschen Bewegung der Partikel so stark, dass üblicherweise keine Brillouinlinien bzw. propagierenden Dichteschwankungen beobachtet werden können [16]. Darüber hinaus erfolgt die Bestimmung der CCCF im Rahmen dieser Arbeit im Wellenlängenbereich von sichtbarem Licht und somit auf Längenskalen die vergleichbar mit den typischen Partikelabständen im System sind.

Typische VAF und CCCF, wie sie sich in kolloidalen HK-System aus DLS-Messungen ergeben, sind in Abbildung 11.1 zu finden. Gut zu erkennen ist, dass sowohl die VAF als auch die CCCF im zugänglichen Zeitbereich zunächst negative Werte annimmt und für lange Zeiten auf den Wert null

laufen. Aus der Definition der CCCF und der VAF ist klar, dass für sehr kurze Zeiten beide Größen positiv sein müssen [78]. Die Bestimmung der Position des ersten Nulldurchgangs ist allerdings auf Grund der nach unten begrenzten zeitlichen Auflösung und der begrenzten Statistik mit einem großen Fehler behaftet. Ein Nulldurchgang ist mit einer Umkehr der Geschwindigkeit der Einzelpartikel bzw. des Partikelflusses verbunden. Dies kann mit den Kollisionen der Partikel untereinander erklärt werden, die im Mittel zu einer Umkehr der Geschwindigkeit führen [78]. Allerdings gibt es neben den direkten WW der Partikel untereinander noch weitere Effekte, die auf die Bewegung eines kolloidalen Partikels Einfluss haben. Insbesondere die hydrodynamische WW der Partikel untereinander und der Partikel mit sich selbst vermittelt durch das umgebende Dispersionsmedium hat großen Einfluss auf die VAF und CCCF. Die Lage des ersten Nulldurchgangs, ob ein zweiter Nulldurchgang der VAF in kolloidalen HK-Systemen auftritt und der funktionale Zusammenhang des Zerfalls sind Gegenstand aktueller Forschung [235, 234, 138].

Die bisherigen Untersuchungen der CCCF in kolloidalen HK-Systemen (vorliegende Arbeit, Arbeit von Martinez und van Meegen und Simulationen von Sanz, Valeriani und Zaccarelli) zeigen keinen Hinweis auf einen zweiten Nulldurchgang der CCCF und damit keine weitere Umkehr des Partikelflusses im zugänglichen Zeitbereich. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Dämpfung der Oszillation auf Grund der Stöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen so stark ist, dass nur das erste Minimum der Oszillation beobachtet werden kann.

In Hinblick auf ein dynamisches Gefrierkriterium ist der Zeitbereiche der Strukturrelaxationszeit τ_B von großem Interesse, da die Nukleation eines kristallinen Keims und somit die Einleitung eines Phasenübergangs eine strukturelle Umordnung der Partikel voraussetzt. Daher wird sich bei den weiteren Untersuchungen der CCCF auf den Zeitbereich $10^{-1,5} \lesssim \frac{\tau}{\tau_B} \lesssim 10^{1,5}$ konzentriert. Dieser ist gut über die DLS zugänglich und beinhaltet die Strukturrelaxationszeit.

Der Vorteil bei der Analyse der Dynamik die CCCF $C_l(q, t)$ und nicht wie üblich den dynamischen Strukturfaktor $f(q, \tau)$ zu verwenden, ergibt sich durch ein Reskalierungsverfahren. Dadurch können die Einflüsse der Brownschen Diffusion und der Gleichgewichtsstruktur bzw. der betrachteten Längenskala zur CCCF eliminiert werden. Die so reskalierte CCCF $C_l^*(q, \tau^*)$ sind daher besonders sensitiv auf die nicht-diffusive, kollektive Dynamik im System. Da es sich auch bei einem Phasenübergang um ein kollektives Phänomen handelt, besteht durch die Analyse der kollektiven Dynamik die Möglichkeit, neue Einblicke in die Dynamik stabiler und metastabiler Schmelzen im Allgemeinen und im Besonderen in deren Unterschiede zu erhalten. Da es für diesen Längenskalenbereich und im Speziellen für kolloidale Suspensionen noch keine zufriedenstellende theoretische Beschreibung der Kollektivdynamik gibt, erfolgt die Diskussion der Resultate bezüglich der CCCF im Rahmen dieser Arbeit rein phänomenologisch.

11.3. Messdatenerfassung und Auswertung

Sowohl die VAF als auch die longitudinale Komponente der CCCF können mittels DLS bestimmt werden. Die longitudinale Komponente der CCCF ergibt sich aus der zweiten Ableitung der ISF [78].

$$C_l(q, t) = -\frac{d^2}{dt^2} F(q, t) = -S(q) \frac{d^2}{dt^2} f(q, t) \quad (11.1)$$

Diese Größe ist demnach noch mit der Besetzungsstärke der betrachteten Mode in Form des Strukturfaktors $S(q, t)$ gewichtet. Um einen Vergleich der Moden zu erhalten wird daher in dieser Arbeit die

normierte CCCF

$$C_l^{normiert}(q, t) = \frac{C_l(q, t)}{S(q)} = -\frac{d^2}{dt^2} f(q, t)$$

verwendet. Diese Größe wird im Weiteren als CCCF $C(q, t)$ bezeichnet.

Messdatenerfassung

Die CCCF wurden in dieser Arbeit für zwei verschiedene Partikelarten (CA519 und MS118) jeweils in einem Volumenbruchbereich von $\Phi \approx 0$ bis $\Phi \approx 0,53$ bestimmt. Um Artefakte aufgrund der Messapparatur auszuschließen, erfolgten die Messungen an zwei unterschiedlichen Lichtstreuanlagen. Verwendet wurden dabei die arbeitsgruppeneigene SEDII-Anlage und die Zwei-Farben-Kreuzkorrelations-Anlage. Im Folgenden sollen nur die wesentlichen Parameter dieser beiden Messanlagen aufgeführt werden.

SEDII-Anlage

Diese stellt eine Weiterentwicklung der Kombinationslichtstreuapparatur dar, die von H. J. Schöpe im Rahmen seiner Promotion konzipiert und konstruiert wurde. Details dazu finden sich in [187]. Als Beleuchtungslaser wurde ein HeNe-Laser^{II} mit einer Wellenlänge von $632,8\text{ nm}$ verwendet. Die Detektion erfolgte über Monomode-Faser und anschließendem Photomultiplier im photon counting mode mit kombinierter Diskriminator-Einheit (PMPD). Die IAKF wurde mit Hilfe eines digitalen Hardwarekorrelators^{III} bestimmt. Die Probenküvette befindet sich während der Messung in einem Indexmatchbad, das mit einem Silikonöl^{IV} (Brechungsindex $n_D^{20} = 1,58$) gefüllt ist. Die Temperatur des Indexmatchbads kann mit Hilfe eines Thermostats variiert werden. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $T = 23 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Zwei-Farben-Kreuzkorrelations-Anlage (Two Colour DLS: TCDLS):

Der Aufbau dieser Messanlage wurde von H. J. Schöpe konzipiert und von A. Lederer im Rahmen seiner Diplomarbeit in Betrieb genommen. Details dazu finden sich in [115]. Im Wesentlichen besteht der Aufbau aus zwei identischen Lichtstreuexperimenten. Durch Kreuzkorrelation des gemessenen IAKF kann der Beitrag der Mehrfachstreuung innerhalb des Probenvolumens unterdrückt werden. Da die hier verwendeten Proben auf Grund der Brechungsindexanpassung nur in sehr geringem Maße Mehrfachstreuung aufweisen, wurde auf eine Kreuzkorrelation verzichtet und zur Erhöhung der Statistik stattdessen die IAKF der beiden Einzelexperimente verwendet.

Als Beleuchtungslaser dienen ein durchstimmbarer Argon-Ionen Laser^V, der bei einer Wellenlänge von $\lambda_{blau} = 488\text{ nm}$ betrieben wurde und ein diodenlasergepumpter Festkörperlaser (DPSSL)^{VI} mit einer Wellenlänge von $\lambda_{grün} = 532\text{ nm}$. Bei einigen Proben wurde an Stelle des Argon-Ionen-Lasers ein Diodenlaser^{VII} mit einer Wellenlänge von $\lambda_{rot} = 641\text{ nm}$ verwendet. Die Berechnung der IAKF beider Detektoren erfolgte mit einem digitalen Hardwarekorrelator^{VIII}. Das Indexmatchbad ist mit Isopropanol gefüllt und ist im Gegensatz zur SED-II-Anlage nicht separat temperierbar. Die Messungen wurden bei einer Labortemperatur von $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt.

^{II}Laser 2000 GmbH, Model No. 30995

^{III}ALV-GmbH, ALV-7002

^{IV}Dow Corning[®] silicone diffusion pump fluids ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$)

^VLexel 88-p

^{VI}Pfusch OptoTech GmbH

^{VII}Coherent Cube 640-40C

^{VIII}ALV-GmbH, ALV-7004

Um die Einflüsse von Nichtlinearitäten und Totzeiteffekte der Detektionseinheit zu minimieren, wurde mit Zählraten im Bereich von 200 – 600 kHz gearbeitet. Da der Anteil des gestreuten Lichts stark vom Streuvektor q abhängt, wurde die Beleuchtungsintensität im Fall der SEDII mit Hilfe von Neutralfiltern bzw. Graufiltern variiert. Bei der TCDLS kann die Beleuchtungsintensität über die Faserkoppler angepasst werden. Aus der IAKF wurde anschließend der dynamische Strukturfaktor $f(q, \tau)$ berechnet (vgl. Kapitel 7.1.1).

Zur Minimierung der Einflüsse durch Küvettenbeschaffenheit und Positionierung der Streuküvette in der Messanlage auf die IAKF, wurde für Messungen, die an der SEDII-Anlage durchgeführt wurden, die Probenhalterung inklusive Küvette nach jeder Einzelmessung um 60° bezüglich der Symmetrieachse gedreht. Die Probenhalterung kann durch einen in die Messanlage implementierten Schneckenantrieb gedreht werden. Die Rotation wurde mit Hilfe eines in das ALV-Messprogramm integrierten LabView-Programms automatisch nach jeder Einzelmessung durchgeführt. Eine Drehung der Probenküvette musste im Fall der TCDLS-Anlage per Hand erfolgen. Aus den einzelnen IAKF wurden anschließend die dynamischen Strukturfaktoren berechnet und gemittelt.

Durchführung der Messung

Die Messung des dynamische Strukturfaktoren erfolgte für jede Probe bei zehn unterschiedlichen Streuwinkeln. Die korrespondierenden Streuvektoren decken die Umgebung des Strukturfaktormaximums ($qR \approx 3,5$) ab. Um eine möglichst gute Statistik insbesondere für lange Korrelationszeiten zu erhalten, wurden für Proben unterhalb des Gefriervolumenbruchs bei jedem Streuwinkel fünf Einzelmessungen von jeweils 200 Minuten durchgeführt. Um Effekte durch Sedimentation auszuschließen, betrug die Standzeit der Proben maximal 2,5 Tage. Vor einer weiteren Messung wurden die Proben für mindestens vier Stunden auf dem Rotationsmischer equilibriert.

Um einen Einfluss durch einsetzende Kristallisation für Proben um den bzw. oberhalb des Gefriervolumenbruchs auszuschließen, wurde die Messzeit jeder Einzelmessung für solche Proben reduziert. Die minimale Messzeit betrug dabei 20 Minuten. Nach jeder Einzelmessung wurden Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs für mindestens 30 Minuten auf dem Rotationsmischer equilibriert.

Bestimmung der CCCF

Die Berechnung der CCCF erfolgt wie oben bereits beschrieben mittels der zweiten Ableitung des dynamischen Strukturfaktors. Da die Messdatenaufnahme in diskreten Zeitschritten erfolgt, wäre ein übliches Vorgehen zur Bestimmung der Ableitung die Bildung des Differenzenquotienten:

$$\frac{d}{dx} f(x_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} + \frac{f(x_{i-1}) - f(x_i)}{x_{i-1} - x_i} \right) \quad (11.2)$$

Allerdings führt ein solches Vorgehen bei Messdaten, die mit statistischen Rauschen behaftet sind, zu einer Verstärkung des Rauschens auf die berechnete Ableitung. Dies ist anhand von Abbildung 11.2a) und b) gut zu erkennen. Insbesondere die Berechnungen höherer Ableitung mittels Differenzenquotienten führt dazu, dass der zu Grunde liegende funktionale Zusammenhang nicht mehr erkennbar ist.

Zur Berechnung der zweiten Ableitung des dynamischen Strukturfaktors wurde daher eine andere Herangehensweise gewählt. Dazu wurde im Datenbereich x_{i-N} bis x_{i+N} ein Polynom n -ter Ordnung angepasst und die Ableitung für den Datenpunkt x_i analytisch aus den Fitdaten bestimmt.

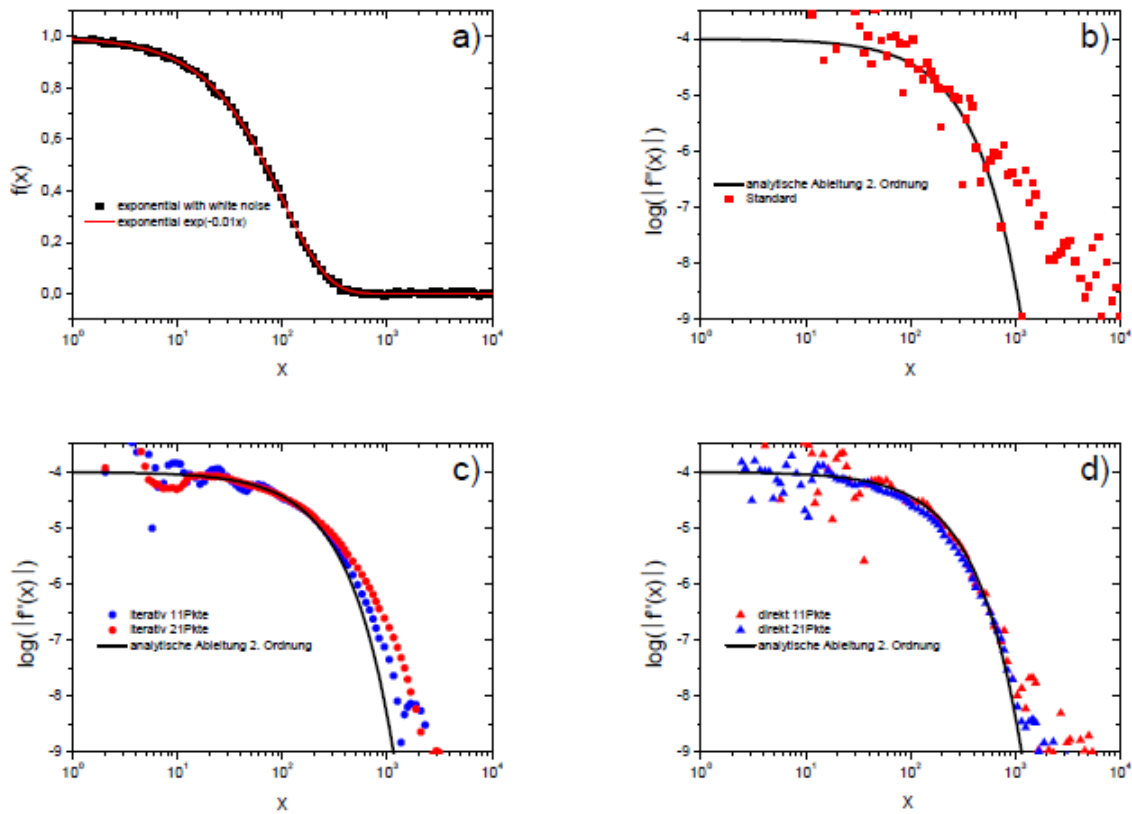


Abbildung 11.2.: Einfluss des verwendeten Verfahrens auf die Bestimmung der zweiten Ableitung

a) Exponentialfunktion $f(x) = e^{-0,01 \cdot x}$ ohne und mit weißem Rauschen. Die diskreten x -Werte sind dabei so gewählt, dass sie den τ -Werten des Hardwarekorrelators entsprechen.

b) Iterative Bestimmung der 2. Ableitung gemäß 11.2.

c) Iterative Bestimmung der 2. Ableitung gemäß 11.3 (Anzahl der Fitpunkte $2 \cdot N + 1$; $N = 5$, $N = 10$).

d) Direkte Bestimmung der 2. Ableitung gemäß 11.3 (Anzahl der Fitpunkte $2 \cdot N + 1$; $N = 5$, $N = 10$).

Zusätzlich eingezeichnet ist die 2. analytische Ableitung der Funktion $f(x)$. Um die Abweichungen deutlich zu machen, sind die Ableitungen in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. Die iterative und die direkte Ableitung geben den tatsächlichen funktionalen Zusammenhang gut wieder.

$$f^{(i)}(x) = \sum_{k=0}^n a_k^{(i)} x^k.$$

$$\frac{d^j}{dx^j} f^{(i)}(x) = \sum_{k=j}^n \frac{k!}{(k-j)!} \cdot a_k^{(i)} x^{k-j}. \quad (11.3)$$

Bei dieser Methode ergeben sich zwei Möglichkeiten. Die zweite Ableitung kann entweder direkt aus dem lokalen Polynomfit oder durch Iteration bestimmt werden. Bei der direkten Bestimmung wird die zweite Ableitung für jeden Datenpunkt aus der zweiten analytische Ableitung des lokalen Polynoms bestimmt.

$$f''(x_i) = \frac{d^2}{dx^2} f^{(i)}(x) \big|_{x=x_i}.$$

Beim iterativen Vorgehen wird zunächst die erste Ableitung für jeden Datenpunkt über die erste

analytische Ableitung des lokalen Polynoms berechnet.

$$f'(x_i) = \frac{d}{dx} f^{(i)}(x) \mid x = x_i.$$

An die resultierende erste Ableitung wird wiederum ein lokales Polynom angefitet und anschließend die lokale Steigung für jeden Datenpunkt in gleicher Weise bestimmt.

$$f''(x_i) = \frac{d}{dx} f^{(i)'}(x) \mid x = x_i.$$

Die Resultate der unterschiedlichen Methoden und für unterschiedlich große Datenbereiche zeigen Abbildung 11.2c) und d).

Für die Bestimmung der CCCF wurden sowohl das iterative und als auch das direkte Verfahren ein Polynoms 2. Ordnung und ein Fitbereich von 11 und 21 Datenpunkte getestet. Je nach verwendetem Verfahren kommt es zu quantitativen Abweichungen der Datenpunkte. Die Abweichungen sind allerdings gering. Der Einfluss des verwendeten Verfahrens und des verwendeten Datenbereichs wurde systematisch untersucht und es zeigt sich, dass die Kurvenform der resultierenden CCCF unabhängig vom verwendeten Verfahren durch eine Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion beschreibbar sind. Auf diese Funktion wird in Kapitel 11.4.2.1 noch näher eingegangen. Auch Abweichungen in den Absolutwerten der Fitkurven bleiben gering.

11.4. Ergebnisse Probensystem CA519

In diesem Kapitel wird die Diskussion der Datenanalyse anhand der Ergebnisse der Partikelsorte CA519 stattfinden. Die Datenauswertung der Partikelsorte MS118 erfolgt in gleicher Weise. In Kapitel 11.5 werden daher nur die relevante Ergebnisse präsentiert. Um die Resultate der unterschiedlichen Partikelsorten miteinander zu vergleichen, werden in diesem Kapitel stets die reskalierten Volumenbrüche

$$\Phi_{skaliert} = \Phi \frac{0,494}{\Phi_f}$$

angegeben. Aus Gründen der Übersicht wird im Folgenden auf die Indizierung des Volumenbruchs verzichtet.

$$\Rightarrow \Phi := \Phi_{skaliert}$$

Abbildung 11.3 zeigt die untersuchten q -Vektoren zusammen mit dem theoretischen Strukturfaktor für einen exemplarischen Volumenbruch von $\Phi = 0,353$.

Aus den gemessenen dynamischen Strukturfaktoren $f(q, t)$ werden in oben beschriebener Weise die $C(q, t)$ bestimmt. Um einen Vergleich mit bereits vorhandenen experimentellen Daten des PMMA-Systems [139] zu gewährleisten, wird bei der Bestimmung der CCCF das iterative Verfahren mit $N = 10$ verwendet. Zudem wurde die Korrelationszeiten τ auf die Brownsche Zeit τ_B normiert.

Abbildung 11.3 zeigt exemplarisch die dynamischen Strukturfaktoren und die resultierenden CCCF für eine Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,353$.

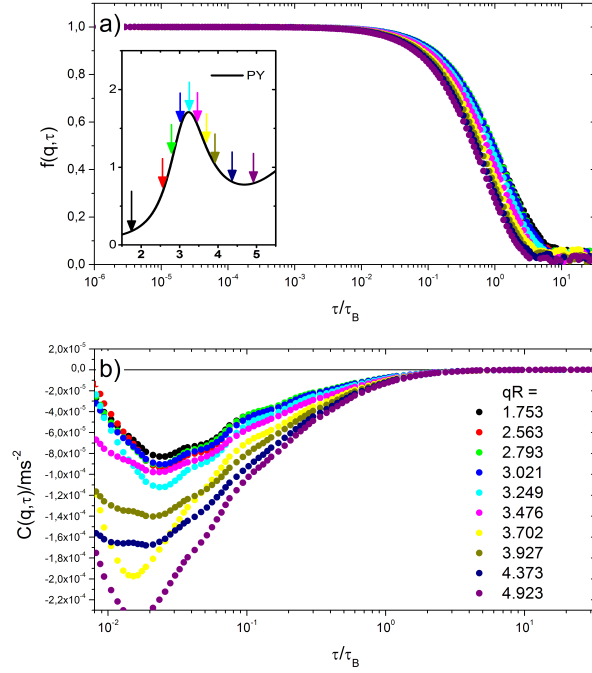


Abbildung 11.3.: a) Gemessene dynamische Strukturfaktoren $f(q, \tau)$. Einsatz: Lage der untersuchten q -Vektoren bezüglich des korrespondierenden PY-Strukturfaktors.
 b) daraus berechnete $C(q, \frac{\tau}{\tau_B})$
 für eine exemplarische Probe mit $\Phi = 0,353$

Zugänglich ist $C(q, \tau)$ typischerweise in einem Zeitbereich von $10^{-2} \lesssim \frac{\tau}{\tau_B} \lesssim 10^2$. Bei kleineren und größeren Zeiten sind die statistischen Fehler zu groß, um verlässliche Daten aus der zweiten Ableitung des dynamischen Strukturfaktors zu erhalten. Die CCCF ist für alle gemessenen Volumenbrüche und q -Vektoren im betrachteten Zeitfenster negativ.

Um den zeitlichen Zerfall der Korrelation der Partikelflussdichten besser aufzulösen, ist es zweckmäßig für die graphische Darstellung und die weitere Analyse von $C(q, \frac{\tau}{\tau_B})$ die logarithmierte Größe $\log \left| C(q, \frac{\tau}{\tau_B}) \right|$ zu verwenden. Abbildung 11.4 zeigt $\log \left| C(q, \frac{\tau}{\tau_B}) \right|$ für vier exemplarische Volumenbrüche.

Wie in Kapitel 5.2.1 diskutiert, ist die Dynamik bei kurzen Zeiten durch den kollektiven Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten $D_c^{short}(q)$ dominiert und für den dynamischen Strukturfaktor $f(q, \tau)$ gilt

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(q, \tau) = e^{-q^2 D_c^{short}(q) \tau}. \quad (11.4)$$

Aus den gemessenen dynamischen Strukturfaktoren lässt sich der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient bestimmen (vgl. 7.1.3.1). Auf die Eigenschaften der kollektiven Diffusionskoeffizienten im hier untersuchten q -Bereich wurde bereits in Kapitel 8.5.5 eingegangen. Die Werte zeigen dabei eine gute Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Datensätzen.

Ausgehend von Gleichung 11.4 und Gleichung 11.1 muss für die CCCF gelten

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} C(q, \tau) = - \left(q^2 D_c^{short}(q) \right)^2 e^{-q^2 D_c^{short}(q) \tau}.$$

Daher wird sowohl die Amplitude als auch der zeitliche Zerfall der Korrelationsfunktion zumindest für den Kurzzeitbereich im Wesentlichen durch den kollektiven Kurzzeitdiffusionskoeffizienten bestimmt.

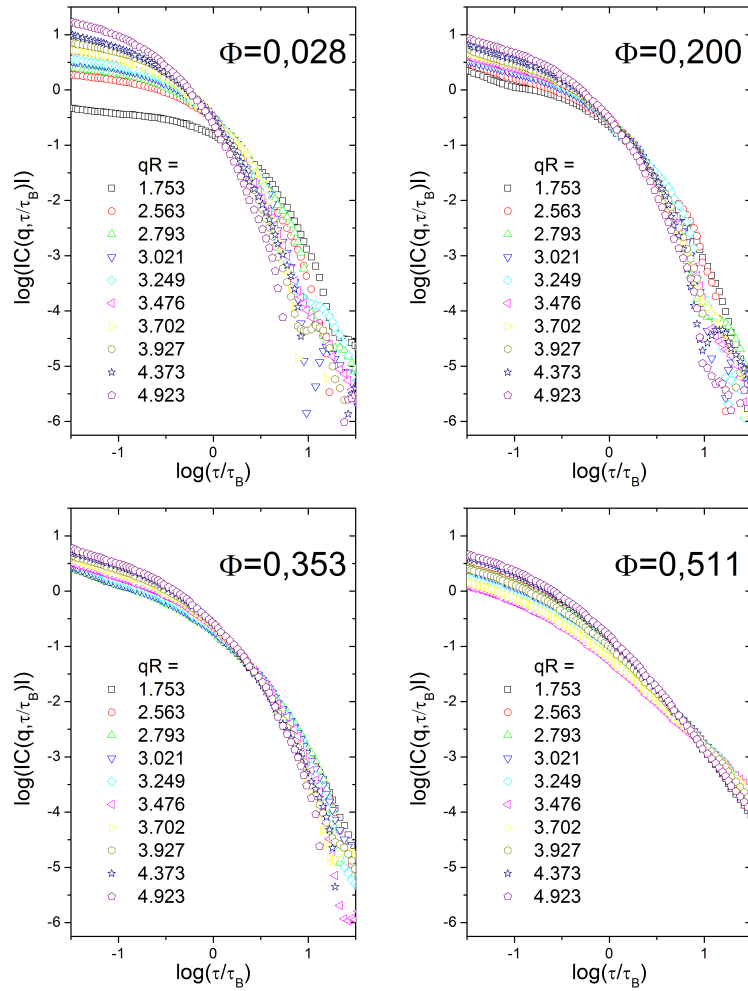


Abbildung 11.4.: $\left|C\left(q, \frac{\tau}{\tau_B}\right)\right|$ in doppellogarithmischer Auftragung für drei exemplarische Volumenbrüche unterhalb und einen Volumenbruch oberhalb des Gefriervolumenbruchs.

11.4.1. Reskalierung der CCCF

Unter der Annahme, dass auch im Zeitbereich, in dem die CCCF bestimmt werden kann, ein rein diffusives Verhalten vorliegt, würde gelten

$$f(q, \tau) = e^{-q^2 D \tau}$$

und für die CCCF ergibt sich

$$C(q, \tau) = -(q^2 D(q))^2 e^{-q^2 D(q) \tau}.$$

In Analogie zu Arbeiten von Pusey und Segrè [197] wurde von Martinez und van Megen vorgeschlagen, die Amplitude der CCCF und die Korrelationszeit τ auf die schnellste detektierbare diffusive Partikelanzahldichtefluktuation $D_c^{short}(q)$ und auf die im Experiment betrachtete Längenskala q^2 zu normieren. Die Skalierung der Korrelationszeit τ erfolgt gemäß

$$\tau^* = q^2 D_c^{short}(q) \cdot \tau.$$

Für die Skalierung der Amplitude gilt

$$C^*(q, \tau^*) = \frac{1}{(q^2 D_c^{short}(q))^2} \cdot C(q, \tau^*).$$

Der Grund für dieses Reskalierungsverfahrens ist, dass durch diese Skalierung der Zeit und der Amplitude auf die Diffusionskonstante der kollektiven Kurzzeitdiffusion $D_c^{short}(q)$, der Anteil des Zerfalls der CCCF, der durch die Brownsche Diffusion der Partikel zu Stande kommt, herausgefiltert wird. Dadurch zeigen sich in den resultierenden reskalierten CCCF die von der Brownsche Diffusion der Partikel unabhängigen Diffusionsprozesse. Im reskalierten CCCF manifestieren sich demnach Prozesse die nicht von der Struktur oder der Brownschen Bewegung bzw. Kurzzeitdiffusion abhängen und daher nur von der Packungsdichte des Fluids abhängen. In Abbildung 11.5 sind die resultierenden $C^*(q, \tau^*)$ für die bereits in Abbildung 11.4 gezeigten Volumenbrüche zu finden. Bei der weiteren Diskussion der Resultate wird zunächst auf das stabile Fluid ($\Phi < \Phi_f$) und anschließend auf das metastabile Fluid eingegangen.

11.4.2. Stabiles Fluid ($\Phi < \Phi_f$)

Im Gegensatz zu $S(q)$ und $D_c^{short}(q)$ zeigt $C^*(q, \tau^*)$ für Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs Φ_f keine Variation mit der betrachteten Längenskala (dem untersuchten q -Vektor). Anhand von Abbildung 11.5 ist gut zu erkennen, dass für die Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs die reskalierten CCCF in einem Zeitbereich von $10^{-1,3} < \tau^* < 10^{1,3}$ unabhängig vom betrachteten q -Vektor auf eine Masterkurve fallen. Dieses Zeitfenster liegt im Bereich der Strukturrelaxation und somit deutlich oberhalb des Zeitbereichs, auf denen der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient Gültigkeit hat ($\tau \ll \tau_B$). Da die reskalierten CCCF $C^*(q, \tau^*)$ für unterschiedliche Volumenbrüche nicht identisch sind, handelt es sich nicht um reine Kurzzeitdiffusion. Wäre der Zerfall allein durch die kollektive Kurzzeitdiffusion bestimmt, müssten alle Volumenbrüche einen monoexponentiellen Abfall zeigen.

Zur weiteren Datenanalyse werden die individuellen $C^*(q, \tau^*)$ des jeweiligen Volumenbruchs zu einer einzigen Masterkurve zusammengefasst. Die Masterkurven für eine Auswahl von Volumenbrüchen sind in Abbildung 11.6a) zu finden. Sie zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf, unterscheiden sich jedoch quantitativ deutlich. Mit zunehmendem Volumenbruch werden die Kurven gestreckter. Dieser Trend soll im Folgenden quantitativ untersucht werden.

11.4.2.1. Quantitative Auswertung der reskalierten CCCF ($C^*(q, \tau^*)$)

Die volumenbruchabhängigen Masterkurven können durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben werden. Eine solche Funktion wird in der Literatur häufig als Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion) bezeichnet.

$$C_{KWW}^*(\tau^*) = A e^{-\left(\frac{\tau^*}{\tau_x}\right)^\gamma} \quad (11.5)$$

Der Parameter γ ist der sogenannte Stretching-Index. Ist $\gamma < 1$ fällt die Funktion langsamer ab bzw. ist gestreckter als die gewöhnliche Exponentialfunktion. Für $\gamma > 1$ erhält man eine Stauchung der Exponentialfunktion.

Dieser funktionale Zusammenhang wurde von Kohlrausch herangezogen, um die Relaxationsprozesse der elektrischen Polarisierung eines Kondensators (Leidener-Flasche) zu beschreiben [106]. Die Verwen-

dung dieser Funktion war dabei rein empirisch begründet. Die Anwendbarkeit der KWW-Funktion bei der Beschreibung von Relaxationsprozessen, die keinen rein exponentiellen Zerfall aufweisen, konnte in vielen Bereichen der Physik und Chemie gezeigt werden [198, 40, 241, 160]. Insbesondere bei der Beschreibung von Relaxationsprozessen in Glasbildnern findet diese Funktion sehr häufig Anwendung (siehe beispielsweise [160] und darin enthaltene Referenzen). Wie schon bei Kohlrausch ist ihre Anwendung in den meisten Fällen rein empirisch begründet, um die relevanten Parameter wie beispielsweise die charakteristische Zeit τ_x aus den experimentellen Daten zu extrahieren. Dennoch scheint sie bei der Beschreibung von Relaxationsprozessen einen universellen Charakter zu haben.

Das Auftreten eines gestreckten Exponentialzerfalls bei Relaxierungsprozessen kann unterschiedlichen Ursprungs sein. Eine Erklärung, die breite Akzeptanz besitzt, ist die Superposition von individuellen Relaxationsprozessen i , wobei jeder von diesen einen Exponentialzerfall mit charakteristischer Relaxationszeit τ_i aufweist und mit einer Wahrscheinlichkeit P_i im System auftritt. Dann gilt für den gesamten Relaxationsprozess

$$f(\tau) = \sum_i P_i \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_i}\right) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_x}\right)^\gamma,$$

wobei

$$\sum_i P_i = 1$$

$$\langle \tau \rangle = \sum_i P_i \tau_i.$$

Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Wahrscheinlichkeitsverteilungen $G(\tau, \sigma)$ auf die resultierende Relaxationsfunktion und die Fitparametern einer KWW-Funktion

$$f(\tau) = \sum_i P_i \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_i}\right) = \int G(\tau, \sigma) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau'}\right) d\tau' = e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_x}\right)^\gamma}$$

findet sich in [198]. Die KWW-Funktion liefert für die untersuchten Verteilungen (Lorentz-, Normal-, Lognormalverteilung) eine gute Beschreibung der Daten. Allerdings können in manchen Fällen die resultierenden Fitwerte (τ_x, γ) nicht direkt mit den charakteristischen Werten der Verteilungsfunktion ($\langle \tau \rangle$, Breite σ) in einen quantitativen Zusammenhang gebracht werden. Es zeigt sich aber, dass die Fitwerte die Parameter der Verteilungsfunktion qualitativ widerspiegeln. Eine kleinere, mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ korrespondiert mit einem kleineren τ_x und eine breitere Verteilung (größeres σ) korrespondiert mit einem größeren Stretching (kleinerem γ).

Auf das Bild der Superposition von individuellen Relaxationsprozessen mit unterschiedlicher charakteristischer Relaxationszeit stützt sich die weitere Diskussion und Interpretation der Resultate aus der Anpassung einer KWW-Funktion an die reskalierten CCF.

Um die Unterschiede der einzelnen Masterkurven zu quantifizieren wurden KWW-Funktionen für die untersuchten Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs angepasst. Die Anpassung erfolgte auf einer doppellogarithmischen Skala. Exemplarisch zeigt Abbildung 11.6b) die Anpassung einer KWW-Funktion an die Masterkurve der Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,353$. Der Fitbereich wurde für jeden Volumenbruch individuell angepasst. Die Auswirkungen des Fitbereichs auf die Resultate wurden systematisch untersucht und es hat sich gezeigt, dass die Wahl des Fitbereichs nur geringe Auswirkungen auf die Fitresultate hat. Die aus der Anpassung einer KWW-Funktion erhaltenen Fitkurven einer Auswahl von Volumenbrüchen zeigt Abbildung 11.7a) und die Parameter für alle un-

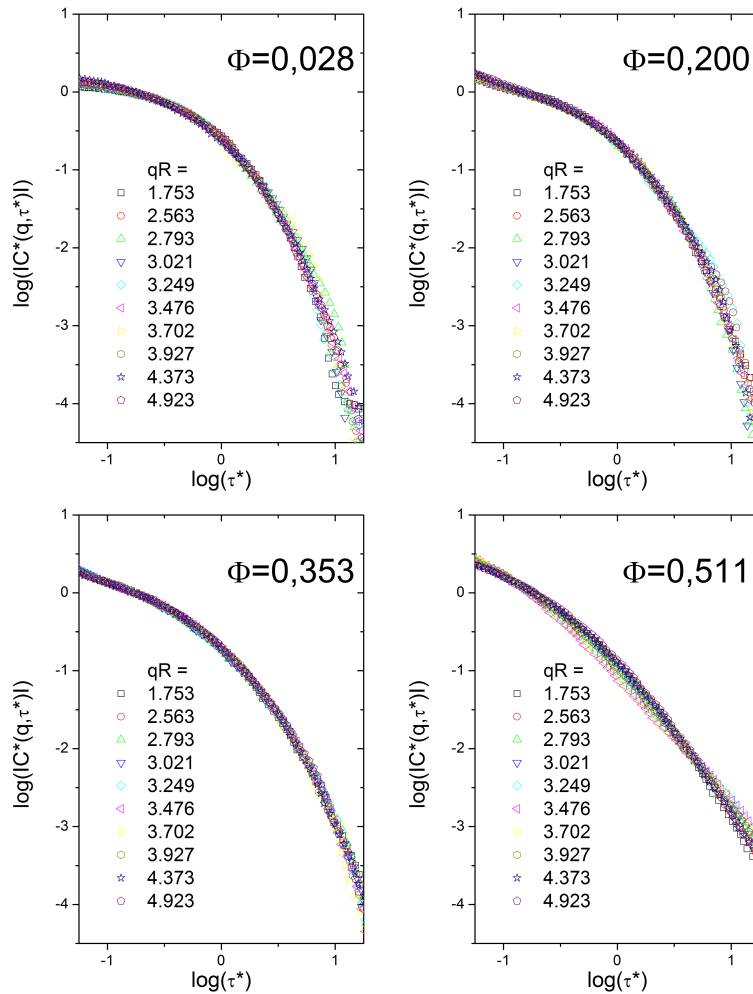


Abbildung 11.5.: $|C^*(q, \tau^*)|$ in doppellogarithmischer Auftragung für drei exemplarische Volumenbrüche unterhalb und einen Volumenbruch oberhalb des Gefriervolumenbruchs.

tersuchten Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs sind in Abbildung 11.7b) dargestellt. Dabei wurde für die Amplitude A und die charakteristische Zeit τ_x wegen der großen Variation der Fitwerte eine logarithmische Skala gewählt.

Die Fitresultate belegen quantitativ den bereits beobachteten Trend. Das Stretching der Korrelationsfunktion wird mit zunehmendem Volumenbruch immer stärker. Das zeigt sich in der Abnahme des Fitparameters γ . Die Amplitude A nimmt bei Annäherung an der Gefriervolumenbruch Φ_f um annähernd zwei Größenordnungen zu und die charakteristische Zeit τ_x zeigt eine sehr starke Abnahme um etwa 3,5 Größenordnungen. Wie aus der Theorie zu erwarten zeigt die Probe mit der höchsten Verdünnung einen annähernd rein exponentiellen Zerfall, was sich anhand der zugehörigen Fitwerte zeigt. $\log(A)$ und $\log(\tau_x)$ sind in Grenzfall unendlicher Verdünnung annähernd null und der Stretching-Index γ weist einen Wert von annähernd eins auf. Die Abweichungen von diesen Idealwerten liegen in den systematischen Fehlern des zur Berechnung der zweiten Ableitung verwendeten Verfahrens begründet.

11.4.3. Metastabiles Fluid ($\Phi \gtrsim \Phi_f$)

Das im stabilen Fluid beobachtete Skalierungsverhalten der individuellen $C^*(q, \tau^*)$ ist für Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs Φ_f nicht mehr gegeben. Betrachtet man die resultierenden $C^*(q, \tau^*)$ für

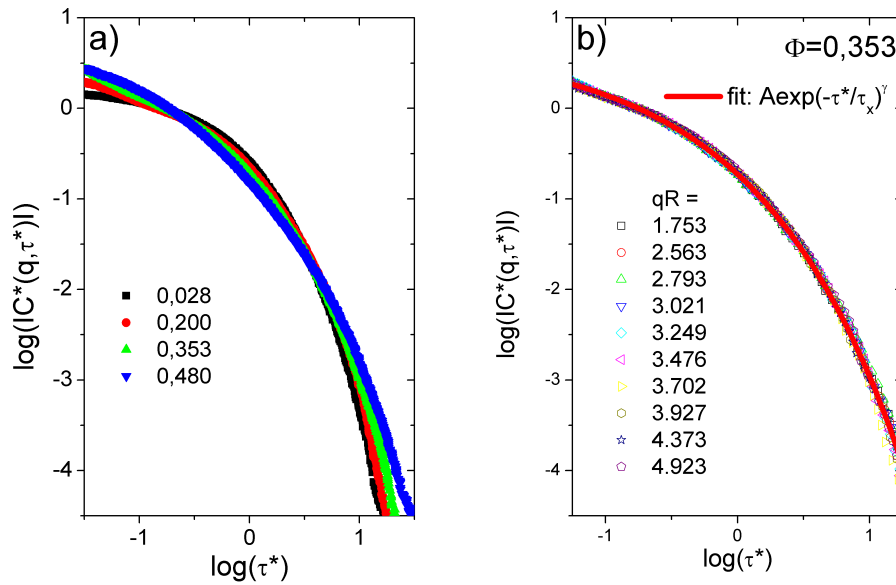


Abbildung 11.6.: a) Masterkurven für unterschiedliche Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs.
 b) Masterkurve für eine Probe mit einem Volumenbruch $\Phi = 0,353$ und die angefitete KWW-Funktion.

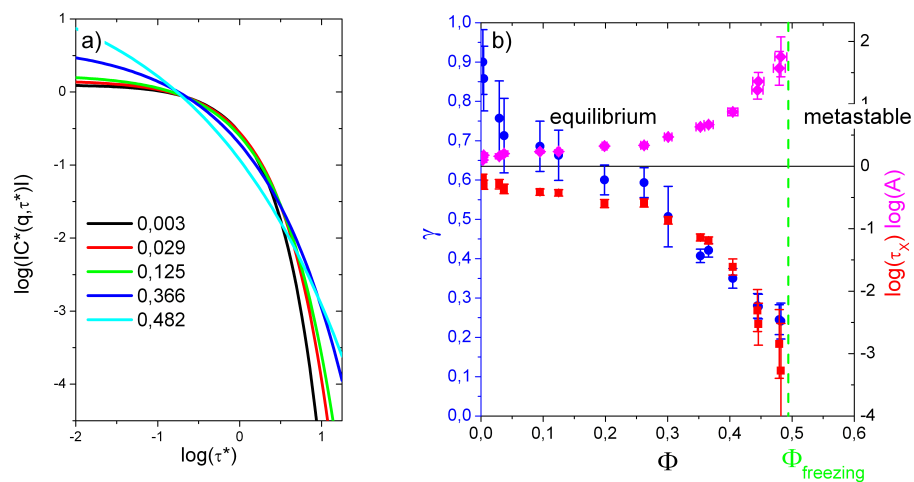


Abbildung 11.7.: a) KWW-Funktion für die in der Legende angegebenen Volumenbrüche.
 b) Fitresultate der Anpassung einer KWW-Funktion an die Masterkurven. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung der Fitresultate bei Verwendung unterschiedlicher Fitbereiche.

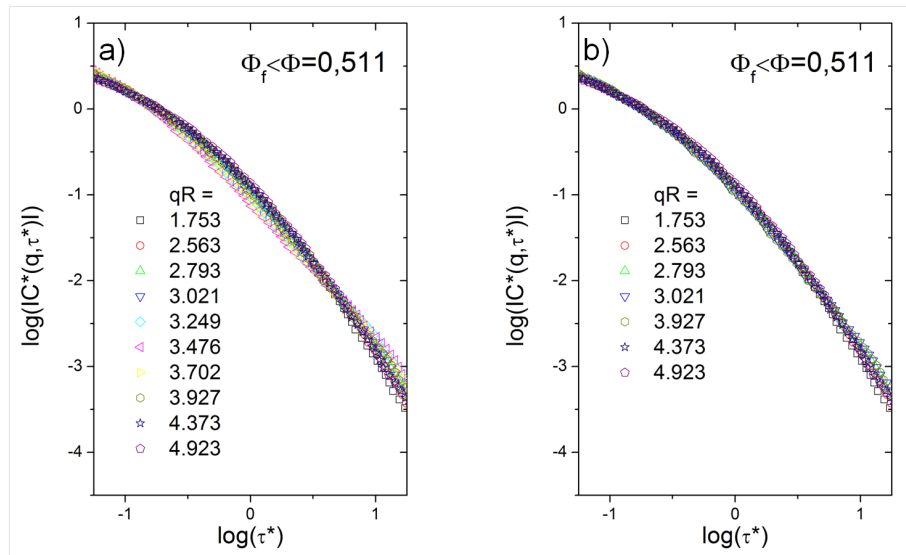


Abbildung 11.8.: a) $C^*(q, \tau^*)$ für die Probe mit Volumenbruch $\Phi = 0,511$ für alle untersuchten q -Werte
 b) $C^*(q, \tau^*)$ für solche q -Werte, die nicht in der Umgebung des Strukturfaktormaximums liegen.

die Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,511$ fällt auf, dass sich für q -Werte in der Umgebung des Strukturfaktormaximums ($qR = 3, 5$) im Vergleich zu den übrigen q -Werten eine deutlich abweichende Kurvenform ergibt (vgl. Abbildung 11.8a)). Die CCCF in der Umgebung des Strukturfaktormaximums können nicht mit einer KWW-Funktion beschrieben werden. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass sich die kollektive Dynamik im metastabilen Fluid ($\Phi \gtrsim \Phi_f$) signifikant von der im stabilen Fluid ($\Phi < \Phi_f$) unterscheidet.

Interessanterweise bleibt für solche $C^*(q, \tau^*)$, die nicht in der Umgebung des Strukturfaktormaximums liegen, das aus dem stabilen Fluid bereits bekannte Skalierungsverhalten (vgl. Abbildung 11.8b)) erhalten. Unter Ausschluss der Kurven um das Strukturfaktormaximum wurden in Analogie zur Untersuchung des stabilen Fluids die Masterkurven bestimmt. In Abbildung 11.9a) zeigt exemplarisch die Masterkurven für zwei Proben im Koexistenzbereich zusammen mit der Masterkurve einer Probe knapp unterhalb des Gefriervolumenbruchs.

Die Kurvenverläufe aller Proben oberhalb von Φ_f sind sehr ähnlich und zeigen im Rahmen der Fehler keine Abhängigkeit vom Volumenbruch. Darüber hinaus stimmen sie gut mit der Masterkurve der Probe knapp unterhalb von Φ_f überein und können mit einer KWW-Funktion beschrieben werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 11.9b) die Anpassung für eine Probe mit $\Phi = 0,511$. Die Fitresultate sind in Abbildung 11.10 zusammen mit den Resultaten des stabilen Fluids aufgetragen. Sie bestätigen die qualitative Beobachtung, dass für die Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs keine Abhängigkeit der Masterkurven vom untersuchten Volumenbruch besteht.

11.4.3.1. Quantitative Analyse der abweichenden Moden

Um diese Abweichungen der nicht skalierenden Moden genauer zu spezifizieren, wurden in Anlehnung an die Veröffentlichung von Martinez und van Megen die logarithmischen Ableitungen der logarithmierten skalierten CCCF gebildet.

$$L(q, \tau^*) = \frac{d \log(C^*(q, \tau^*))}{d \log(\tau^*)}$$

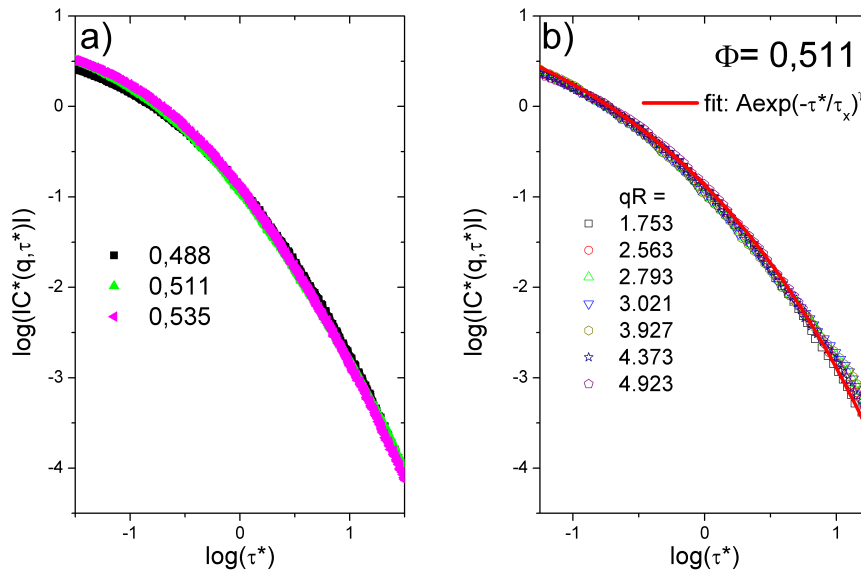


Abbildung 11.9.: a) Masterkurven für zwei exemplarische Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs. Für die Bestimmung wurden die $C^*(q, \tau^*)$ um das Strukturformmaximum nicht berücksichtigt. Zum Vergleich ist zudem die Masterkurve für eine Probe knapp unterhalb des Gefriervolumenbruchs eingezeichnet. b) Masterkurve für eine Probe mit einem Volumenbruch $\Phi = 0,511$ und die angefitete KWW-Funktion.

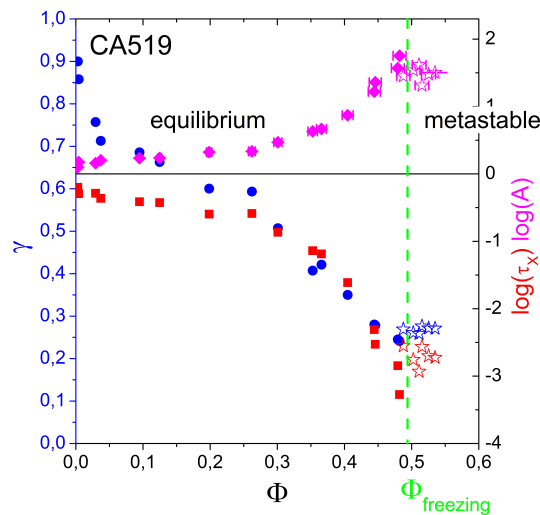


Abbildung 11.10.: Fitresultate der Anpassung einer KWW-Funktion an die Masterkurven. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung der Fitresultate bei Verwendung unterschiedlicher Fitbereiche.

offene Symbole: Volumenbrüche, bei denen zur Bestimmung der Masterkurve die Werte um das Strukturformmaximum ausgespart wurden.

Aus Gründen der Übersicht wurde auf die Darstellung der Fehlerbalken in y-Richtung verzichtet. Diese können für Proben unterhalb von Φ_f der Abbildung 11.7 entnommen werden. Für Proben oberhalb von Φ_f sind die Fehler ähnlich zu denen der Proben nah an Φ_f .

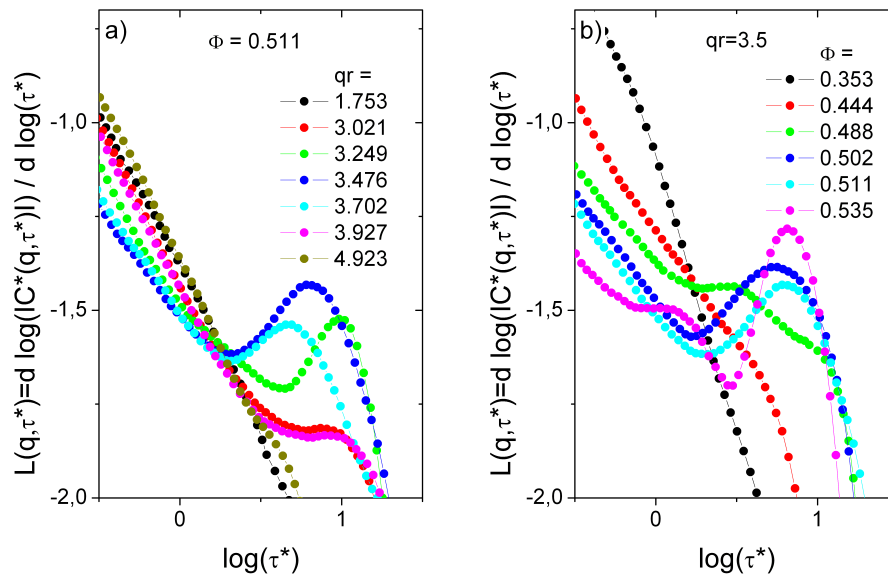


Abbildung 11.11.: a) $L(q, \tau^*)$ für eine Probe mit einem Volumenbruch $\Phi = 0,511$ und unterschiedlichen Streuvektoren.

b) $L(q, \tau^*)$ für unterschiedliche Volumenbrüche und identischem Streuvektor $qr = 3,5$.

Die Resultate für Proben der Partikelsorte CA519 zeigt Abbildung 11.11. Anhand von Abbildung 11.11a) ist gut zu erkennen, dass die Ableitung $L(q, \tau^*)$ für q -Werte weit entfernt vom Strukturfaktormaximum monoton abfallen. Nähert man sich dem Strukturfaktormaximum $qr = 3,5$ an, ist zunächst ein Abfall auf ein Plateau zu beobachten. Bei Überschreiten des Gefriervolumenbruchs, treten in der Ableitungen an $qr = 3,5$ ein lokales Minimum und ein lokales Maximum auf. Dieses kann auch bei weiteren Moden in der Umgebung von $qr = 3,5$ beobachtet werden, wobei die größte Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert am Strukturfaktormaximum vorliegt. Abbildung 11.11b) zeigt die $L(q, \tau^*)$ unterschiedlicher Volumenbrüche am Strukturfaktormaximum $qr = 3,5$. Für Volumenbrüche unterhalb des Gefriervolumenbruchs weisen die Kurven einen monotonen Abfall auf. Erstmals ist die Ausbildung eines Plateaus für den Volumenbruch $\Phi = 0,488$ knapp unterhalb des Gefriervolumenbruchs auszumachen. Für Proben oberhalb von $\Phi = 0,488$ sind ein Minimum und ein Maximum zu erkennen, wobei die Differenz zwischen diesen beiden mit ansteigendem Volumenbruch zunimmt.

Zur weiteren Quantifizierung wird die Differenz vom Wert des Maximums und Minimums bei den untersuchten Streuvektoren gebildet.

$$\Delta = L_{max}(q, \tau^*) - L_{min}(q, \tau^*)$$

Diese Differenz ist in Abbildung 11.12 als Funktion des q -Vektors für die unterschiedlichen nicht skalierenden Volumenbrüche dargestellt. Mit ansteigender Metastabilität nehmen sowohl die Spreizung der Kurve als auch die Differenzen der Minima und Maxima zu. Die Spreizung korrespondiert mit einer zunehmenden Anzahl von Moden (q -Werten), die eine Abweichung vom Skalierungsverhalten aufweisen. Der Anstieg in der Differenz zeigt, dass die Stärke der Abweichung mit ansteigendem Volumenbruch zunimmt.

Bevor eine abschließende Diskussion und Interpretation der Ergebnisse erfolgt, werden zunächst noch die Ergebnisse des Probensystem MS118 präsentiert.

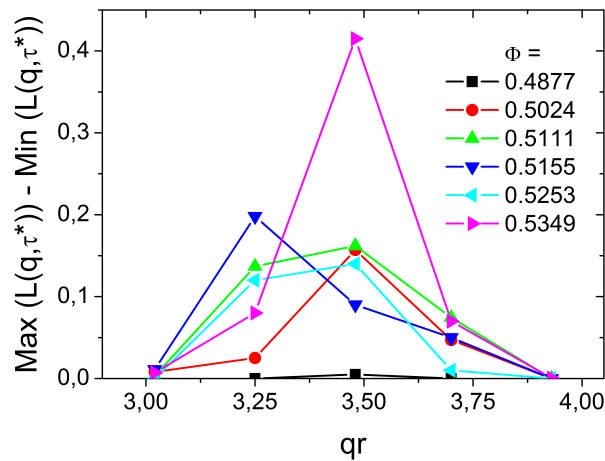


Abbildung 11.12.: Differenz $\Delta = L_{max}(q, \tau^*) - L_{min}(q, \tau^*)$ als Funktion des q -Vektors für die in der Legende angegebenen Volumenbrüche.

11.5. Ergebnisse Probensystem MS118

Die Datenaufnahme und Auswertung der Partikelsorte MS118 wurde in gleicher Weise wie bei der Partikelsorte CA519 durchgeführt. Im Unterschied zur Partikelsorte CA519 wurde im Fall der Partikelsorte MS118 die Messzeit auf 5 mal 20 Minuten pro q -Vektor reduziert und die Anzahl der untersuchten q -Vektoren erhöht.

Wie bei der Partikelsorte CA519 setzt die Abweichung der skalierten $C^*(q, \tau^*)$ in der Nähe des Gfriervolumenbruchs ein und die abweichenden CCCF liegen ebenfalls in der Umgebung des Strukturfaktormaximums. Die aus der Anpassung einer KWW-Funktion gewonnenen Fitdaten sind in Abbildung 11.13 graphisch dargestellt. Sie zeigen den Verlauf, der bereits für die Partikelsorte CA519 beobachtet wurde. Der Anstieg der Amplitude beträgt dabei knapp 2,5 und die Abnahme der charakteristischen Zeit knapp 5 Größenordnungen. Für beide Größen ist dieses Phänomen im Fall der Partikelsorte MS118 noch stärker ausgeprägt, als dies für die Partikelsorte CA519 der Fall ist.

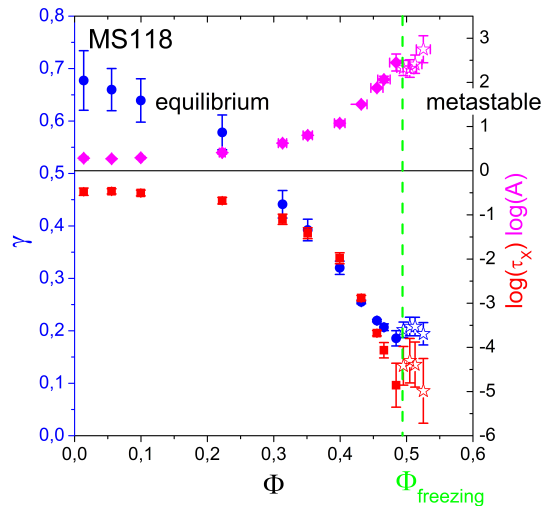


Abbildung 11.13.: Fitresultate der Anpassung einer KWW-Funktion an die Masterkurven. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung der Fitresultate bei Verwendung unterschiedlicher Fitbereiche.

offene Symbole: Volumenbrüche, bei denen zur Bestimmung der Masterkurve die Werte um das Strukturfaktormaximum ausgespart wurden.

11.6. Zusammenfassung, Diskussion und Interpretation

11.6.1. Vergleich mit anderen experimentellen Systemen und Simulationen

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten an zwei kolloidalen HK-Systemen bestätigen zum einen die bereits veröffentlichten Resultate von Martinez und van Meegen [139] und eröffnen darüber hinaus weitere Erkenntnisse zur Dynamik in stabilen und metastabilen Schmelzen. Jüngst durchgeführte MC-Simulationen eines monodispersen Systems mit idealer HK-WW von Sanz, Valeriani und Zaccarelli zeigen die gleiche Phänomenologie. Die resultierenden Masterkurven der reskalierten CCCF können bei allen untersuchten Systemen durch eine KWW-Funktion beschrieben werden. Abbildung 11.14 zeigt die vorläufigen Resultate der Computersimulation und der Daten des PMMA-PHSA-Systems zusammen mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten.

Zudem konnte im PMMA-System und in den Computersimulation das vom Autor dieser Arbeit erstmalig beobachtete Phänomen der Erhaltung des Skalierungsverhaltens im metastabilen Fluid bei Aussparung der Streuvektoren in der Umgebung des Strukturfaktormaximums bestätigt werden. Die Fitwerte für die so erhaltenen Masterkurven von Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs stimmen mit den Werten knapp unterhalb des Gefriervolumenbruchs überein (vgl. Abbildung 11.14).

Die gute Übereinstimmung der vier Datensätze zeigt, dass das beobachtete Phänomen unabhängig von systemspezifischen Parametern wie Partikelradius, Radienpolydispersität und Diffusionskoeffizient (Zahlenwerte in Tabelle 11.14) ist und einzig von der Lage des Gefriervolumenbruchs und somit vom thermodynamischen Potential bzw. der Potentialdifferenz zwischen fluiden und kristalliner Phase abhängig ist. Im Folgenden soll zunächst das stabile Fluid und anschließend das metastabile Fluid diskutiert werden.

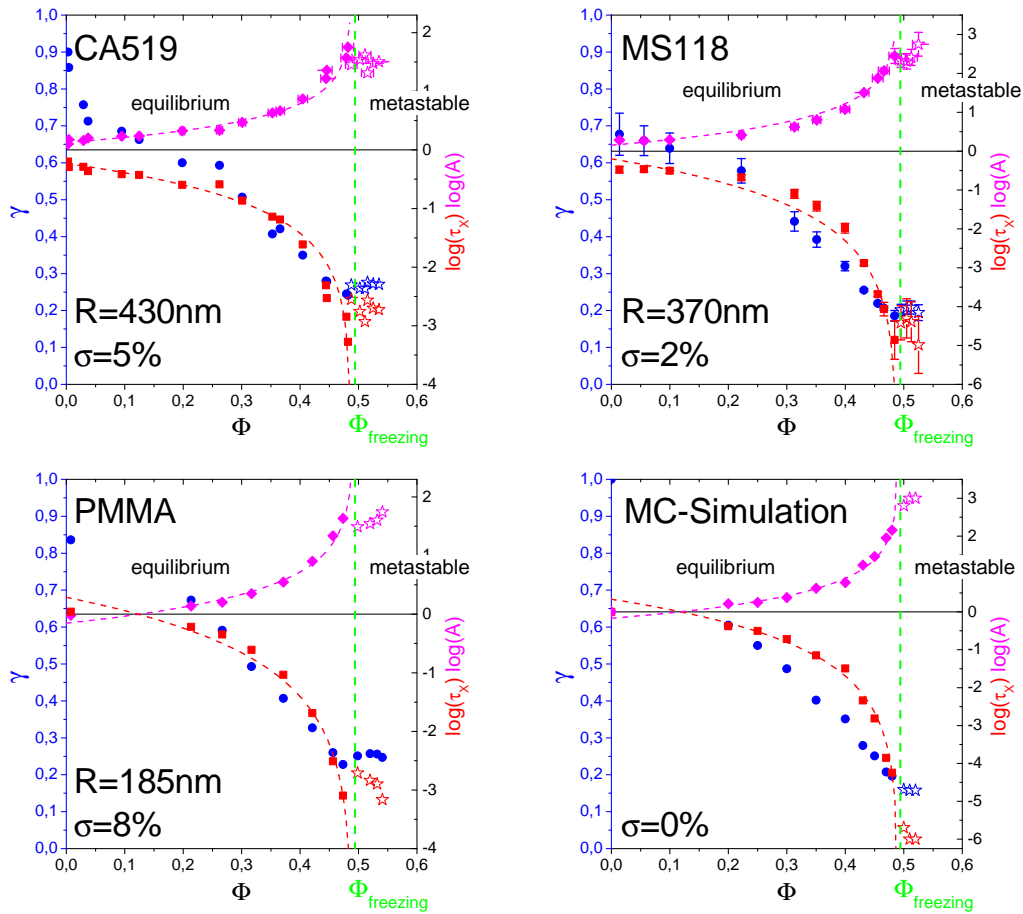


Abbildung 11.14.: Zusammenstellung der Fitergebnisse für die unterschiedlichen Probensysteme und der Simulation. Die Linien in den Graphen sind Fitkurven gemäß Gleichung 11.6 und 11.7. Die zugehörigen Fitwerte sind in Tabelle 11.1 aufgeführt.

System	$\langle R_h \rangle$	σ_{Radius}	A_0	Φ_a	α
CA519	$430 \pm 4 \text{ nm}$	5, 5%	$0,71 \pm 0,05$	$0,487 \pm 0,006$	$0,89 \pm 0,06$
MS118	$370 \pm 4 \text{ nm}$	2%	$0,50 \pm 0,03$	$0,491 \pm 0,003$	$1,46 \pm 0,05$
PMMA	$185 \pm 1 \text{ nm}$	8%	$0,24 \pm 0,06$	$0,495 \pm 0,006$	$1,6 \pm 0,2$
MC-Simulation	1	0%	$0,3 \pm 0,07$	$0,492 \pm 0,004$	$1,2 \pm 0,1$
	$\langle R_h \rangle$	σ_{Radius}	T_0	Φ_t	β
CA519	$430 \pm 4 \text{ nm}$	5, 5%	$1,8 \pm 0,2$	$0,487 \pm 0,006$	$1,6 \pm 0,1$
MS118	$370 \pm 4 \text{ nm}$	2%	$4,8 \pm 0,1$	$0,489 \pm 0,008$	$2,8 \pm 0,3$
PMMA	$185 \pm 1 \text{ nm}$	8%	$15,5 \pm 6$	$0,494 \pm 0,005$	$2,7 \pm 0,3$
MC-Simulation	1	0%	$10,0 \pm 3$	$0,490 \pm 0,004$	$2,3 \pm 0,2$

Tabelle 11.1.: Charakteristische Systemparameter der unterschiedlichen HK-Systeme und Fitparameter, die sich aus der Anpassung eines Potenzgesetzes an den Verlauf der Amplitude A und der charakteristische Zeit τ_x ergeben (siehe Abbildung 11.14).

11.6.2. Stabiles Fluid ($\Phi < \Phi_f$)

Für Proben unterhalb des Gefriervolumenbruchs (stabiles Fluid) fallen alle reskalierten CCCF eines Volumenbruchs auf eine Masterkurve. Da diese Masterkurven durch eine KWW-Funktion beschrieben werden können, liegt ein diffusiver Zerfall von kollektiven Partikelbewegungen vor. Im thermodynamisch stabilen Fluid ($\Phi < \Phi_f$) die kollektive Dynamik in Form der skalierten CCCF ($C^*(\tau^*)$) von der Struktur und der betrachteten Längenskala im System entkoppelt ist. Kollektive Partikelbewegungen wie sie durch die Anwendung des Reskalierungsverfahrens deutlich werden, führen zu Abweichungen von einem einfach exponentiellen Zerfall der $C^*(q, \tau^*)$. Legt man das Superpositionsprinzip von einzelnen, exponentiell abklingenden Relaxationsprozessen als Ursache für die KWW-Funktion zu Grunde, liegt im System eine Verteilung individueller diffusiver Relaxationsprozesse vor, deren Breite und damit Verteilung mit ansteigendem Volumenbruch zunimmt (γ wird kleiner) und deren mittlere Relaxationszeit abnimmt (τ_x wird kleiner). Die Partikel, die an solchen kollektiven dynamischen Prozessen teilnehmen, können auch als dynamische Cluster angesehen werden, die jeweils eine andere charakteristische Relaxationszeit τ_i aufweisen. Die Zunahme der Amplitude A mit zunehmendem Volumenbruch ist verbunden mit einer ansteigenden Anzahl bzw. einem ansteigenden Anteil von Partikeln, die an kollektiven Bewegungsprozessen teilnehmen. Im Gegensatz zur Amplitude A werden sowohl die charakteristische Zeit τ_x als auch der Stretching-Exponent γ mit zunehmendem Volumenbruch kleiner. Demnach nimmt die Anzahl unterschiedlicher dynamischer Cluster mit ansteigendem Volumenbruch zu. Die Abnahme der charakteristischen Zeit kann im Bild der Korrelation der Partikelflüsse mit einer immer schneller werdenden Umkehr der Richtung des Partikelflusses in Verbindung gebracht werden.

11.6.2.1. Singularität

Bei Annäherung an den Gefriervolumenbruch kommt es zu einem sehr starken Anstieg der Amplitude A und einer starken Abnahme der charakteristischen Zeit τ_x . Der Trend der Datenpunkte legt nahe, dass für die Werte der Amplitude A und der charakteristischen Zeit τ_x in der Umgebung des Gefriervolumenbruchs eine Singularität vorliegt. Der einfachste Ansatz, um den Verlauf der Datenpunkte unter Annahme einer Singularität zu beschreiben, ist die Verwendung eines Potenzgesetzes in der folgenden Form.

$$A = A_0 |\Phi - \Phi_a|^{-\alpha} \quad (11.6)$$

$$\tau_x = T_0 |\Phi - \Phi_t|^\beta \quad (11.7)$$

Die resultierenden Werte der Anpassung der Funktionen aus Gleichung 11.6 und 11.7 an die vier vorhandenen Datensätze finden sich in Tabelle 11.1. Die Fitkurven sind in Abbildung 11.14 zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt.

Für die Werte für die Amplituden A_0 und T_0 sowie die Exponenten α und β kann derzeit keine physikalische Interpretation gegeben werden. Daher werden hier nur die Werte für die kritischen Volumenbrüche (Φ_a bzw. Φ_t) diskutiert.

Es zeigt sich, dass die kritischen Volumenbrüche für alle Datensätze sowohl im Fall der Amplitude Φ_a als auch der charakteristischen Zeit Φ_t gut mit dem Gefriervolumenbruch $\Phi_f = 0,494$ übereinstimmen. Die Werte liegen im ein- bis zweifachen Fehlerbereich.

Das Auftreten einer Singularität mit einem divergierenden $A \rightarrow \infty$ und einer charakteristischen Zeit $\tau_x \rightarrow 0$ bei Erreichen des Gefriervolumenbruchs würde bedeuten, dass der Anteil von Partikeln, die an kollektiven Prozessen teilnehmen, alle Partikel des Ensembles beinhaltet und der Partikelrückfluss

instantan einsetzt. Folgt man diesem Bild, würde eine Singularität bei $\Phi \approx \Phi_f$ bedeuten, dass das gesamte System bei Erreichen des Gefriervolumenbruchs von einem dynamischen Cluster durchzogen ist. Dieser dynamische Cluster würde eine Equilibrierung von Impuls und Energie im System verhindern, was bedeuten würde, dass das Fluid zumindest auf den beobachteten Längen- und Zeitskalen nicht länger equilibrieren kann. Das Fluid würde somit den thermodynamischen Gleichgewichtszustand nie erreichen. Da eine solche Situation unphysikalisch ist, muss am Gefriervolumenbruch ein neuer nicht-diffusiver Relaxationsmechanismus auftreten.

11.6.3. Metastabiles Fluid ($\Phi > \Phi_f$) und dynamisches Gefrierkriterium

Um dieser Situation zu entgehen, tritt für Proben im metastabilen Bereich ein neuer nicht-diffusiver Relaxationsmechanismus auf. Das zeigt sich darin, dass für Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs das Skalierungsverhalten der CCCF nicht mehr für alle q -Werte gegeben ist. Die $C^*(q, \tau^*)$ weichen für solche q -Wert, die in der Umgebung des Strukturformfaktormaximums liegen, signifikant von den übrigen ab. Die Abweichungen sind nicht allein quantitativ, sondern auch qualitativ, was sich daran zeigt, dass resultierenden $C^*(q \approx q_{peak}, \tau^*)$ nicht länger mit einer KWW-Funktion beschrieben werden können. Das wiederum lässt den Schluss zu, dass für solche Moden ein nicht-diffusiver Mechanismus der Impulsrelaxation einsetzt.

Die Skalierung der CCCF schlägt allerdings nur auf den Längenskalen der am stärksten besetzten Moden im System fehl, bleibt aber auf den übrigen Längenskalen erhalten. Für die skalierenden Streuvektoren bleiben die Masterkurven weiterhin durch einer KWW-Funktion beschreibbar. Im Gegensatz zu Proben unterhalb des Gefriervolumenbruchs ändert sich die Form der Masterkurve der skalierenden CCCF für Proben oberhalb des Gefriervolumenbruchs mit zunehmendem Volumenbruch unwesentlich. Hingegen zeigt sich, dass mit zunehmendem Volumenbruch die Zahl der vom Skalierungsverhalten abweichenden Moden zunimmt (vgl. Kapitel 11.4.3.1).

11.6.4. Dynamisches Gefrierkriterium

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es im metastabilen Fluid zu einer Separation der Dynamik in mindestens zwei Fraktion kommt. Eine, deren Dynamik die Eigenschaften eines stabilen Fluids aufweist (skalierende Moden) und eine zweite Fraktion, deren Dynamik an die Struktur koppelt und nicht länger in einem diffusiven Regime relaxiert (von der Skalierung abweichende Moden). Die weitere Analyse in Kapitel 11.4.3.1 zeigt, dass sowohl die Anzahl der abweichenden Moden als auch die Stärke der Abweichungen zunimmt.

Eine abweichende Mode tritt erstmals in der Nähe des Gefriervolumenbruchs beim Strukturformfaktormaximum bzw. der am stärksten besetzten Mode auf. Das Fluid wird somit im metastabilen Bereich heterogen in Bezug auf die Dynamik. Das Fehlschlagen der Reskalierung und die Kopplung der Dynamik an die Struktur im Fall eines metastabilen HK-Fluids kann als dynamisches Gefrierkriterium angesehen werden. Es kann nur spekuliert werden, dass diese Kopplung die dynamischen Voraussetzungen für Nukleation und somit den Übergang zu einer alternativen thermodynamischen Phase (kristallin) schafft.

11.6.5. Spekulation

Eine mögliche Erklärung für einen neuen Relaxationsmechanismus in der metastabilen Schmelze ist das Auftreten einer neuen Phase, die sich in ihren physikalische Eigenschaften signifikant vom stabilen Fluid

unterscheidet und daher einen signifikanten Einfluss auf die dynamischen Eigenschaften der metastabilen Schmelze hat. Anhand der Erkenntnisse, die sich aus der Untersuchung der Kristallisationskinetik ergeben (siehe Kapitel 9 und 10), kann spekuliert werden, dass die Veränderung der dynamischen Eigenschaften in der metastabilen Schmelze mit der Nukleation von Precursoren und somit strukturellen Heterogenitäten in der metastabilen Schmelze in Zusammenhang steht^{IX}. Strukturelle Heterogenitäten in einem metastabilen Fluid wurden in diversen Veröffentlichungen beobachtet [99, 213]. Diese strukturellen Heterogenitäten bzw. Precursor könnten verantwortlich für die Abweichungen der kollektiven Dynamik sein und umgekehrt.

$$\begin{array}{ccc}
 \text{strukturelle Heterogenitäten} & \cong & \text{Precursor} \\
 \updownarrow & & \updownarrow \\
 \text{dynamische Heterogenitäten} & \cong & \text{abweichende Moden}
 \end{array}$$

Im Rahmen dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass in metastabilen kolloidalen HK-Systemen strukturelle Heterogenitäten in Form von Precursoren und dynamische Heterogenitäten in Form der nicht skalierenden CCCF-Moden auftreten. Diese Beobachtungen stützen das von Fischer et al. entwickelte ein Konzept von heterophase fluctuations in metastabilen Schmelzen [58]. Bei diesen handelt es sich um langlebige Fluktuationen in der Schmelze, die sich dadurch auszeichnen, dass sie schon gewisse Eigenschaften der eigentlichen stabilen Phase besitzen. Dieses Konzept wurde erstmals von Frenkel eingeführt [62] und im Zusammenhang mit dem Glasübergang werden diese langlebigen Fluktuationen daher auch als Fischer-Cluster bezeichnet [15].

Heterophase fluctuations treten ausschließlich in metastabilen Fluiden auf, wohingegen in stabilen Fluiden nur homophase fluctuations beobachtet werden. Homophase fluctuations haben im Gegensatz zu heterophase fluctuations ähnliche Eigenschaften wie das stabile Fluid. Eine ausführliche Diskussion des sehr komplexen Themas der heterophase fluctuation würde weit über das Ziel dieser Arbeit hinausgehen. Details und weiterführende Literatur zu diesem Thema findet der interessierte Leser im Übersichtsartikel von Yukalov [243].

11.6.6. Ausblick

Eine gemeinsame Veröffentlichung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten (Probensystem CA519), der experimentellen Daten von Martinez und van Megen sowie der Daten aus der Computersimulation von Sanz, Valeriani und Zaccarelli ist derzeit im Begutachtungsprozess.

Bisher wurden nur Systeme mit einer HK-WW im Hinblick auf die CCCF und dem dynamischen Gefrierkriterium untersucht. Um die Allgemeingültigkeit des gefundenen dynamischen Gefrierkriteriums zu überprüfen, ist für die Zukunft geplant, das Konzept der CCCF auch in langreichweitig repulsiv und attraktiv wechselwirkenden Systemen zu untersuchen. Diese WW können durch die Verwendung von ladungsstabilisierten kolloidalen Systemen und durch die Zugabe von freiem Polymer zu kolloidalen HK-Systemen (depletion-attraction) erreicht werden.

^{IX}Dass die Veränderung der Dynamik mit Kristalliten in der metastabilen Schmelze in Zusammenhang steht, kann durch die hohen Nukleationsbarrieren und somit großen Induktionszeiten ausgeschlossen werden.

12. Heterogene Nukleation an einer flachen Wand

Neben dem Vorgang der homogenen Nukleation ist insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen und somit entsprechend hoher Nukleationsbarriere ΔG_{hom}^c die heterogene Nukleation meist der dominierende Nukleationsmechanismus. In praktischen, industriellen Anwendungen und Kristallisationsexperimenten ist die heterogene Nukleation somit ein unvermeidbarer oder sogar erwünschter Prozess. Im Gegensatz zur homogenen Nukleation, bei der die Bildung eines kristallinen Keims innerhalb der Schmelze erfolgt, findet die Nukleation eines Keims im Fall der heterogenen Nukleation an Inhomogenitäten in der Schmelze statt. Diese Inhomogenitäten können beispielsweise die Containerwände oder Verunreinigungen sein. Häufig werden auch gezielt Verunreinigungen in die Schmelze eingebracht, welche dann als Nukleationskeime dienen und häufig als Saatkeime (engl. Seeds) bezeichnet werden. Durch die Anzahl, Verteilung und Art der verwendeten Saatkeime kann gezielt Einfluss auf den Nukleations- und Kristallisationsvorgang und somit auf die resultierende Mikrostruktur des auskristallisierten Materials (Gefüge) genommen werden. Das Gefüge eines Materials hat großen Einfluss auf seine mechanischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften [90]. Um diese Eigenschaften gezielt verändern zu können, ist eine genaue Kenntnis des zu Grunde liegenden Nukleationsvorgangs und der daraus resultierenden Mikrostrukturbildung, sowohl für die Forschung als auch für die Industrie, von großer Bedeutung. Dabei wird sich zunächst auf den Fall der heterogenen Nukleation an einer flachen, harten Wand beschränkt. In einem zweiten Schritt wird der Einfluss von sphärischen Seed-Partikeln auf den Kristallisationsvorgang untersucht.

Die Untersuchung der heterogenen Nukleation an einer strukturlosen, unendlich flachen Wand erfolgte im Rahmen dieser Arbeit am Probensystem CA519. Als strukturlose, flache Wand diente dabei die Quarzwand der verwendeten Lichtstreu Küvetten. Diese stellt für das verwendete System in guter Näherung eine flache strukturlose Wand dar. Wie bereits in Kapitel 9 erwähnt und in diversen experimentellen Arbeiten und Simulationen gezeigt, ist der Vorgang der homogenen Nukleation bei höheren Unterkühlung dominierend, wohingegen bei niedrigen Unterkühlungen der Effekt der heterogenen Nukleation auf Grund der hohen Nukleationsbarriere für homogene Nukleation an Dominanz gewinnt. Um im Speziellen den Vorgang der heterogenen Nukleation zu untersuchen, wurden mehrere Proben mit Volumenbrüchen im Koexistenzbereich ($\Phi = 0,52$ bis $0,55$) und somit niedriger Unterkühlung präpariert. Oberhalb des Schmelzbvolumenbruchs wird der gesamte Kristallisationsprozess von der homogenen Nukleation, wie sie in Kapitel 9 diskutiert wurde, dominiert.

Als primäre Untersuchungsmethode kommt wiederum die SLS zum Einsatz. Durch die Verwendung einer speziellen Streugeometrie im SLS-Experiment ist es möglich, zu frühen Zeiten heterogene Wandnukleation und homogene Nukleation im Volumen (engl. Bulk) zeitgleich und getrennt voneinander zu beobachten. Aus den so gewonnenen winkel- und zeitabhängigen Intensitätsdaten $I(\theta, t)$ lässt sich die Kristallisationskinetik sowohl für die homogene als auch für die heterogene Nukleation bestimmen. Darüber hinaus wurden noch ergänzende Untersuchungen mittels Bragg-Mikroskopie und optischer Inspektion der Proben vorgenommen. Auf die im Experiment vorliegende Streugeometrie und die be-

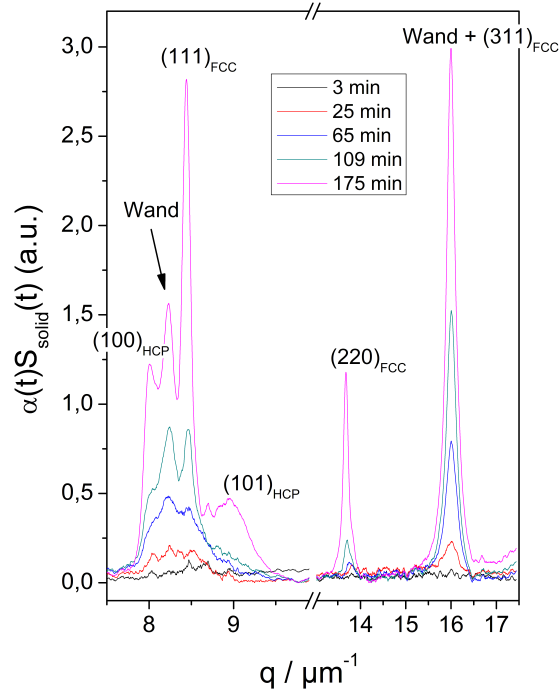


Abbildung 12.1.: Zeitliche Entwicklung des Strukturfaktors $\alpha(t)S_{solid}(q,t)$ für eine Probe mit $\Phi = 0,54$. Die beobachteten Peaks sind mit den Millerschen Indices für eine fcc- bzw. hcp-Struktur versehen. Zusätzlich tritt ein Reflex zwischen dem $(111)_{fcc}$ - und dem $(100)_{hcp}$ -Reflex auf. Dieser Peak stammt von Wandkristallen, deren dichtest gepackte Ebene parallel zur Küvettenwand liegt.

nötigte Ewaldkonstruktion wird im Folgenden näher eingegangen.

12.1. Streugeometrie und Ewaldkonstruktion

Die Messung der Kristallisationskinetik erfolgte wiederum an der in Kapitel 6.2 beschriebenen Bragg-Anlage. Wie bereits ausführlich besprochen, ist das verwendete Messverfahren analog zur Pulverkristallmethode bzw. zum Debye-Scherrer-Verfahren.

12.1.1. Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors bei niedrigen Unterkühlungen

Abbildung 12.1 zeigt exemplarisch die zeitliche Entwicklung des festen bzw. kristallinen statischen Strukturfaktors $\alpha(t)S_{solid}(q,t)$ einer Probe mit $\Phi = 0,54$. Im Gegensatz zu Proben oberhalb des Schmelzvolumenbruchs sind zu frühen Zeiten in der zeitlichen Entwicklung von $\alpha(t)S_{solid}(q,t)$ ein breiter Peak bei $q \approx 8,3 \mu m^{-1}$ und ein weiterer Peak bei $q \approx 16,2 \mu m^{-1}$ sichtbar. Erst zu späteren Zeiten ($t \approx 100 \text{ min}$) werden auch die weiteren Kristallreflexe, die von zufällig orientierten Kristallen mit einer rhcp-Struktur stammen, sichtbar. Dieser Zeitpunkt entspricht dem Startzeitpunkt der in Kapitel 9.3.2.1 ausführlich diskutierten Hauptkristallisationsphase ($t_{start}^{main} \approx 100 \text{ min}$). Der schon vor dem Eintritt der Hauptkristallisationsphase vorhandene Reflex bei hohen q -Werten kann dem $(311)_{fcc}$ -Reflex zugeordnet werden. Allerdings kann dieser nicht von homogen nukleierten Kristalliten im Bulk stammen, da er schon deutlich vor dem Eintritt der Hauptkristallisationsphase vorhanden ist. Darüber hinaus über-

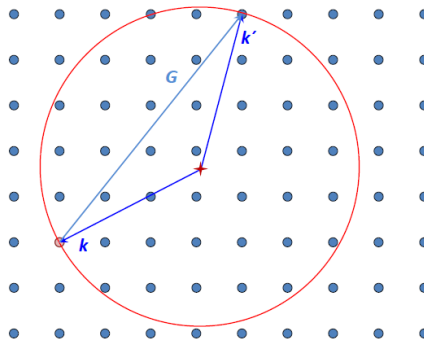


Abbildung 12.2.: Darstellung der elastischen Streuung am Punktgitter anhand der Ewaldkugel (Kreis im zweidimensionalen reziproken Raum) [73]. \mathbf{k} und \mathbf{k}' sind die Wellenvektoren der einlaufenden und der gestreuten Welle, \mathbf{G} ist ein Vektor des reziproken Gitters. Für $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ kann ein Bragg-Reflex beobachtet werden.

steigt die Intensität des $(311)_{fcc}$ -Reflexes die Intesität des $(220)_{fcc}$ -Reflexes über die gesamte Messzeit deutlich. Für Proben oberhalb des Schmelzvolumenbruchs sind die beiden Reflexe üblicherweise ähnlich stark ausgeprägt oder die Intensität des $(220)_{fcc}$ -Reflexes übersteigt sogar die des $(311)_{fcc}$ -Reflexes. Auffällig ist weiterhin, dass im Gegensatz zum Reflex bei hohen q -Werten dem breiten Peak bei kleinen q -Werten kein rhcp-Reflex entspricht. Wie man anhand der zeitlichen Entwicklung in Abbildung 12.1 gut erkennen kann, bleibt dieser Reflex über die gesamte Messzeit erhalten. Im Gegensatz zu den mit Indices versehenen Kristallreflexen ändert sich die Position dieses Reflexes im weiteren Zeitverlauf kaum.

Das Auftreten dieser beiden Reflexe zu frühen Zeiten des Kristallisationsprozesses ist charakteristisch für alle Proben unterhalb des Schmelzvolumenbruchs. Daher kann darauf geschlossen werden, dass bei niedriger Unterkühlung ein anderer Nukleationsprozess an Bedeutung gegenüber dem der homogenen Nukleation gewinnt. Über die im Folgenden beschriebene Ewaldkonstruktion für die in diesem Experiment vorliegende Streugeometrie kann der Nachweis erbracht werden, dass heterogene Nukleation an der Küvettenwand auftritt und verantwortlich für die Abweichungen ist.

12.1.2. Ewaldkonstruktion für die vorliegende Streugeometrie

Eine Veranschaulichung der Streuung an einer Gitterstruktur geht auf eine geometrische Konstruktionsvorschrift von Ewald zurück. Die Vorschrift findet sich in diversen Lehrbüchern [11, 46] und beruht auf der Konstruktion der sogenannten Ewaldkugel im reziproken Raum inklusive der reziproken Gitterpunkte. Anhand der Ewaldkonstruktion kann die Laue-Bedingung $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = \mathbf{G}_{hkl}$ für das Auftreten eines Bragg-Reflexes graphisch dargestellt werden. Abbildung 12.2 zeigt eine solche Ewaldkonstruktion.

Wenn die Ewaldkugel einen reziproken Gitterpunkt schneidet, ist ein Reflex beobachtbar. Wie man anhand von Abbildung 12.2 erkennen kann, ist Wahrscheinlichkeit einen Kristall mit einer festen Orientierung beobachten zu können äußerst gering, da in diesem Fall sowohl die Richtung und Länge des einfallenden Wellenvektors \mathbf{k}_i und somit die Position der Ewaldkugel, als auch die Positionen der reziproken Gitterpunkte und somit Gittervektoren \mathbf{G} festliegen. Im Gegensatz dazu liegen bei der Pulverkristallmethode alle möglichen Orientierung vor. Dies kann bei einer Ewaldkonstruktion durch die Drehung des reziproken Gitters, um den Aufpunkt des einfallenden Wellenvektors repräsentiert werden, so dass immer einige Kristallite die Bragg-Bedingung $|\mathbf{q}| = |\mathbf{G}|$ erfüllen.

12. Heterogene Nukleation an einer flachen Wand

Die Ewaldkonstruktion für die in diesem Experiment vorliegende Streugeometrie kann zeigt, dass die Bragg-Reflexe zu frühen Zeiten von einem heterogen nukleiertem hcp-Wandkristall stammen. Dieser wächst mit der dichtest gepackten Ebene ($(111)_{fcc}$ bzw. $(002)_{hcp}$) parallel zur Küvettenwand und somit senkrecht zum einfallenden Laserstrahl auf. Die Stapelrichtung und somit der Gittervektor \mathbf{G} ist daher identisch mit der Richtung des einfallenden Laserstrahls \mathbf{k}_i .

Für die graphische Darstellung einer solchen Streugeometrie und die sich ergebende Ewaldkonstruktion ist es sinnvoll, den Gittervektor $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ zunächst in seine Komponenten parallel G_{\parallel} (q_3 -Achse) und senkrecht G_{\perp} (q_{12} -Achse) zur Stapelrichtung zu zerlegen. Für eine rhcp-Struktur mit der $(111)_{fcc}$ - bzw. $(002)_{hcp}$ -Ebene parallel zur Wand gilt in sh-Notation

$$G_{\parallel} = \frac{2\pi}{a_c} \frac{\sqrt{3}}{2} l,$$

$$G_{\perp} = \frac{2\pi}{a_c} \sqrt{\frac{8}{3}(h^2 + k^2 + hk)}.$$

Die Lage der reziproken Gitterpunkte einer fcc-Struktur in sc-Notation ergibt sich über eine Projektion der primitiven Gittervektoren der sc-Struktur auf die primitiven Gittervektoren der sh-Struktur [89].

$$G_{\parallel} = \frac{2\pi}{a_c} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) - \frac{1}{3}(h + k + l)^2},$$

$$G_{\perp} = \frac{2\pi}{a_c} \frac{h + k + l}{\sqrt{3}}.$$

Diese Vektoren dienen als Basisvektoren für die zweidimensionale Dartstellung des reziproken Raums.

Die Ewaldkugel ist ist einer solchen Darstellung durch folgende Funktion definiert.

$$y^2 = \sqrt{x^2 - 2k_i^{norm}x},$$

wobei die x -Achse der Achse q_3 -Achse und die y -Achse der q_{12} -Achse entspricht. k_i^{norm} ist der Radius der Ewaldkugel in normierten Einheiten (Gleichung 12.1).

Dabei ist zu beachten, dass durch die Normierung der Achsen mit der Gitterkonstanten a_c , die Lage der Punkte des reziproken Gitters unabhängig von der Gitterkonstanten und somit auch vom Radius a_{HK} der Partikel und dem Volumenbruch Φ sind. Diese Aspekte des reziproken Gitters werden in der Konstruktion der Ewaldkugel wie folgt berücksichtigt.

Der Radius der Ewaldkugel wird auf die Länge der kubischen Einheitszelle a_c normiert

$$k_i^{norm} = k_i \frac{a_c}{2\pi} = \frac{na_c}{\lambda} \quad (12.1)$$

Die Länge der kubischen Einheitszelle a_c ist abhängig vom Volumenbruch Φ der kristallinen Phase und dem mittleren Radius a_{HK} der Partikel.

$$a_c = \left(\frac{\frac{4}{3}\pi a_{HK}^3 \cdot 4}{\Phi} \right)^{1/3} = \left(\frac{\frac{2}{3}\pi}{\Phi} \right)^{1/3} \cdot 2a_{HK}$$

Dieses Ergebnis kann mit Hilfe des Volumenbruchs der dichtesten Kugelpackung

$$\Phi_{cp} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

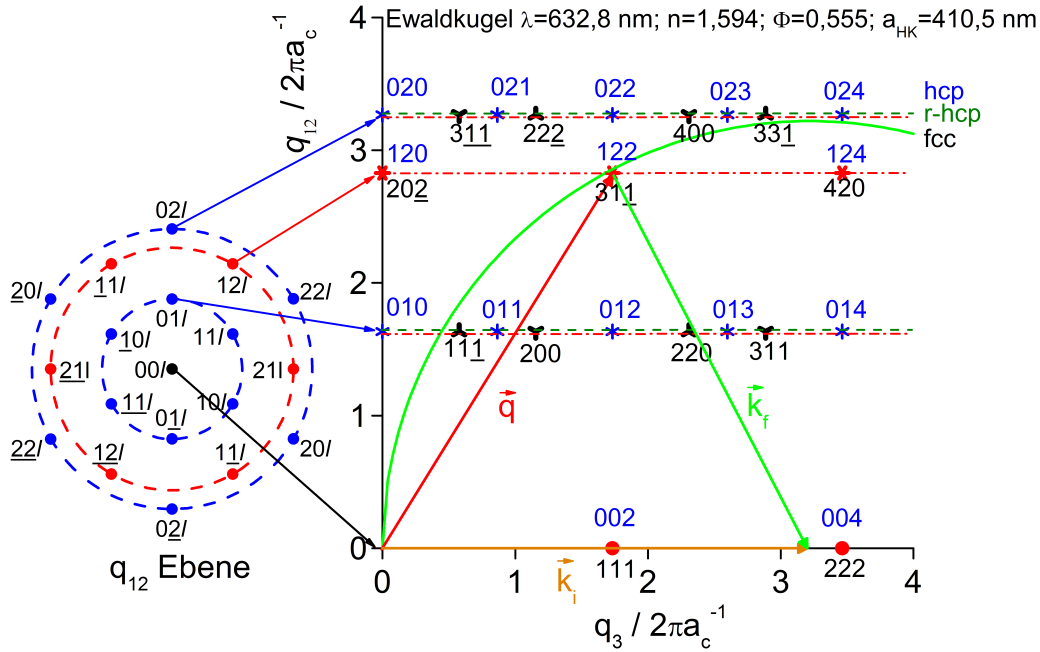


Abbildung 12.3.: Reziprokes Gitter für eine Stapelung von hexagonalen Lagen (fcc, hcp und rhcp).

Links: Ebene parallel zur dichtest gepackten Ebene und parallel zur Substratoberfläche (Küvettenwand).

Rechts: Struktur im reziproken Raum in Abhängigkeit von den Komponenten G_{\parallel} in Stapelrichtung und G_{\perp} senkrecht zur Stapelrichtung.

Die Symbole kennzeichnen dabei die Reflexe für die entsprechende Gitterstruktur. Bei hcp-Reflexen stehen die Millerschen Indizes in sh-Notation oberhalb und bei fcc-Reflexen in sc-Notation unterhalb der Symbole. Bei Stapelfehlern oder random stacking (rs) tritt Streuung entlang der grünen, gestrichelten Linien auf.

Zusätzlich eingezeichnet ist die Ewald-Kugel für die im Experiment vorliegende Geometrie und die in der Abbildung angegebenen Systemparameter.

Bragg-Reflexe treten immer dann im Streusignal auf, wenn die Ewaldkugel einen Bragg-Rod (rote, gestrichelte Linie) oder einen Bragg-Spot trifft.

geschrieben werden als

$$a_c = \sqrt{2} \cdot \left(\frac{\Phi_{cp}}{\Phi} \right)^{1/3} \cdot 2a_{HK}.$$

Für die im Experiment vorliegende Streugeometrie und Systemparameter ist die Ewaldkonstruktion in Abbildung 12.3 zusammen mit den verwendeten Parametern bei der Berechnung dargestellt. Dabei ist auf der linken Seite die q_{12} -Ebene eines hcp-Kristalls mit der oben beschriebenen Orientierung dargestellt. Die rechte Seite zeigt die Projektion dieses Gitters senkrecht zur q_{12} -Ebene.

Lediglich für unendlich ausgedehnte Kristalle resultieren entlang der gestrichelten Linien die reziproken Gitterpunkte (Bragg-Spots). Im Extremfall einer einzelnen hexagonalen Lage werden aus den Gitterpunkten in dieser Richtung ausgedehnte Linien (Bragg-Rods). Dies führt zu einer Verbreiterung der Bragg-Spots, so dass auch zwischen den einzelnen Bragg-Spots ein Streusignal beobachtet werden kann. Es tritt immer dann ein Reflex auf, wenn die Ewaldkugel einen solchen Bragg-Rod schneidet. Mit zunehmender Lagenzahl gehen die ausgedehnten Bragg-Rods in die Bragg-Spots über. Dieses Phänomen wird häufig eingesetzt, um Oberflächenstrukturen von ausgedehnten Kristalliten zu untersuchen

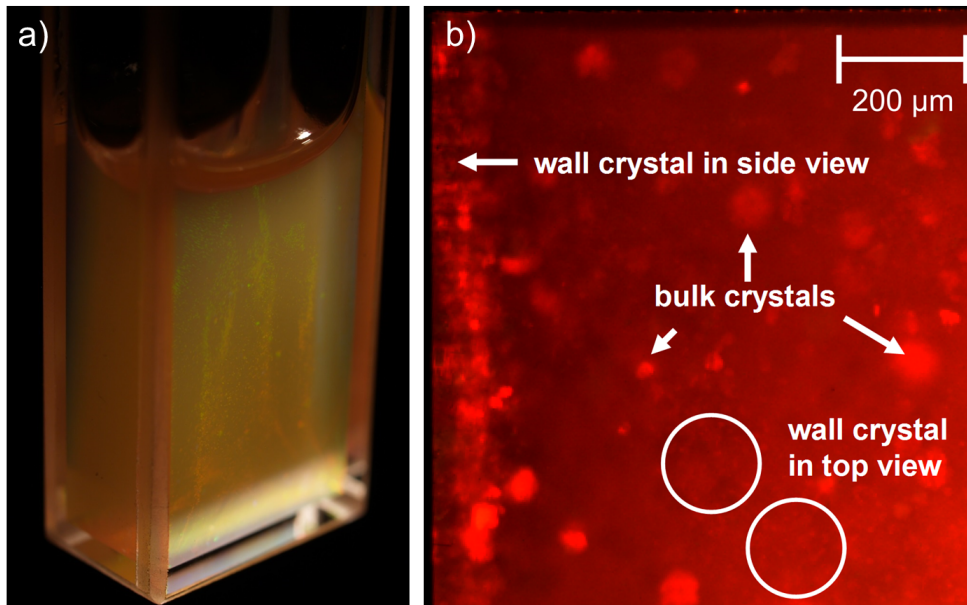


Abbildung 12.4.: a) Fotografie einer Probe mit $\Phi = 0,54$ fünf Tage nach Ende des Scherschmelzvorgangs. Dabei wurde die Probe mit einer Weißlichtlampe derart beleuchtet, dass die Bragg-Bedingung für einige Wandkristalldomänen in Beobachtungsrichtung erfüllt ist.

b) Bragg-Mikroskopieaufnahme der Probe $\Phi = 0,54$ 1,5 Tage nach Ende des Scherschmelzvorgangs. Dabei wurde die Probe mit einem feinen Lichtbrett derart beleuchtet, dass der Wandkristall die Bragg-Bedingung erfüllt. Im Bulk der Probe sind zudem einige wenige Kristallite zu erkennen, die die richtige Orientierung aufweisen.

(X-ray crystal truncation rod scattering). Auf die genauen Details dieser Methode soll hier nicht weiter eingegangen werden. Eine gute Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in [56].

Die Intensitäten, die von solchen Bragg-Rods stammen, sind meist so gering, dass sie bei einem typischen Lichtstreuexperiment an polykristallinen Proben nicht beobachtbar sind, da die Gesamtintensität durch die homogen nukleierten Kristallite dominiert wird. Da allerdings bei Proben im Koexistenzbereich die Nukleationsbarriere für homogene Nukleation sehr hoch ist und somit keine oder nur sehr wenige Kristallite im Streuvolumen vorliegen, ist das Streusignal zu frühen Zeiten von solchen hexagonalen Lagen, die parallel zur Küvettenwand aufwachsen, dominiert. Anhand der Ewaldkonstruktion (Abbildung 12.3) können die beiden Reflexe ($q \approx 8,3 \mu\text{m}^{-1}$ und $q \approx 16,2 \mu\text{m}^{-1}$) zu frühen Zeiten klar einem Wandkristall zugeordnet werden, der mit seiner dichtest gepackten Ebene parallel zur Wand aufwächst. Die Existenz der Wandkristalle konnte auch durch die optische Inspektion der Proben einige Tage nach Beendigung des Scherschmelzvorgangs bestätigt werden (siehe Abbildung 12.4). Auf Grund der Tatsache, dass im resultierenden Streubild keine sechszählige Symmetrie entlang des Debye-Scherrer-Rings beobachtet werden konnte, kann darauf geschlossen werden, dass Domänen hexagonaler Lagen mit unterschiedlicher Orientierung in der q_{12} -Ebene vorliegen. Der Wandkristall weist daher ein polykristallines Gefüge auf. Die Existenz unterschiedlich orientierter Domänen ist gut in den fotografischen und in den Bragg-mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 12.4 zu erkennen.

12.2. Auswertung der Kristallisationskinetik

Für die Analyse der Kristallisationskinetik der homogenen sowie der heterogenen Nukleation wird nach der in Kapitel 6.3 beschriebenen Prozedur die zeitliche Entwicklung des statischen Struktur factors un-

tersucht. Um die Kinetik der homogenen Nukleation und der Wandnukleation getrennt voneinander untersuchen und vergleichen zu können, werden bei der Analyse unterschiedliche Bragg-Reflexe verwendet.

Heterogene Nukleation Die Bestimmung der Kristallisationskinetik für die Wandnukleation erfolgt am $(311)_{fcc}$ -Reflexes. Der Vorteil bei der Analyse dieses Reflexes gegenüber des Reflexes im vorderen q -Bereich ist, dass der $(311)_{fcc}$ -Reflex exakt von der Ewaldkugel getroffen wird (vgl. Abbildung 12.3). Falls dies nicht der Fall ist, hat der Übergang von einem Bragg-Rod zu einem Bragg-Spot einen zusätzlichen Einfluss auf die gestreute Intensität. Daher ist der Wand-Peak bei kleinen q -Werten nicht geeignet, um eine quantitative Analyse der Wandnukleation und des Wandkristalls vorzunehmen. Zudem ist die Auswertung des Wandkristallreflexes im vorderen q -Bereich zusätzlich durch die Überlagerung mit den $(100)_{hcp}$ -, $(111)_{fcc}$ -, $(101)_{hcp}$ -Reflexen der homogen nukleierten Kristalle erschwert. Zu frühen Zeiten ist darüber hinaus noch der Precursorpeak überlagert.

Bei der Auswertung des $(311)_{fcc}$ -Reflexes ist zu beachten, dass dieser zu späteren Zeiten noch Streuintensität von homogen nukleierten Kristallen beinhaltet. Allerdings zeigt sich bei Betrachtung der Kristallisationskinetik, dass dieser Reflex nahezu über die gesamte Messzeit vom Wandkristall dominiert wird.

Homogene Nukleation Die Auswertung der homogenen Nukleation erfolgt sowohl am $(111)_{fcc}$ - als auch am $(220)_{fcc}$ -Reflex. Die zusätzliche Auswertung des $(220)_{fcc}$ -Reflexes bietet dabei den Vorteil, dass auf Grund der Streugeometrie für diesen Reflex jeglicher Einfluss vom Wandkristall ausgeschlossen werden kann. Der Nachteil bei der Auswertung des $(220)_{fcc}$ -Reflexes ist, dass diese erst in der Hauptkristallisationsphase (siehe Kapitel 9.3.2) möglich ist.

Kristallisationskinetik Die Ergebnisse der Analyse der zeitlichen Entwicklung nach 6.3 ist exemplarisch für die Probe mit $\Phi = 0,54$ in Abbildung 12.5 dargestellt. Dabei erkennt man deutlich, dass die so erhaltenen Daten für die heterogene Wandnukleation $(311)_{fcc}$ -Peak und die homogene Nukleation $(220)_{fcc}$ - und $(111)_{fcc}$ -Peak unterschiedliche Kinetiken aufweisen. Die Hauptkristallisationsphase an der Wand setzt früher ein ($t_{start}^{het} \approx 40 \text{ min}$) als die im Bulk ($t_{start}^{hom} \approx 100 \text{ min}$). Daraus lässt sich schließen, dass die heterogene Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation favorisiert ist. Auch in der weiteren zeitlichen Entwicklung der Kristallinität zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Kristallinität für den Wandkristall steigt deutlich langsamer an als es für die homogen nukleierten Kristallite im Bulk der Fall ist. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

Die Kristallinität setzt sich aus der Anzahl N der Kristallite und ihrer mittleren Ausdehnung zusammen und es gilt

$$X(t) \propto N(t)L_1(t)L_2(t)L_3(t),$$

wobei L_i die entsprechende Ausdehnung des Kristalls in Raumrichtung i ist.

Zum Vergleich der beiden unterschiedlichen Szenarien wurden im Bereich, in dem die Kristallinität einem Powerlaw $X \propto t^\nu$ gehorcht, lineare Fits in doppellogarithmischer Auftragung durchgeführt. Dabei ergeben sich für die unterschiedlichen Peaks die Exponenten

$$\nu_{111} \approx \nu_{220} = 3,82 \pm 0,4$$

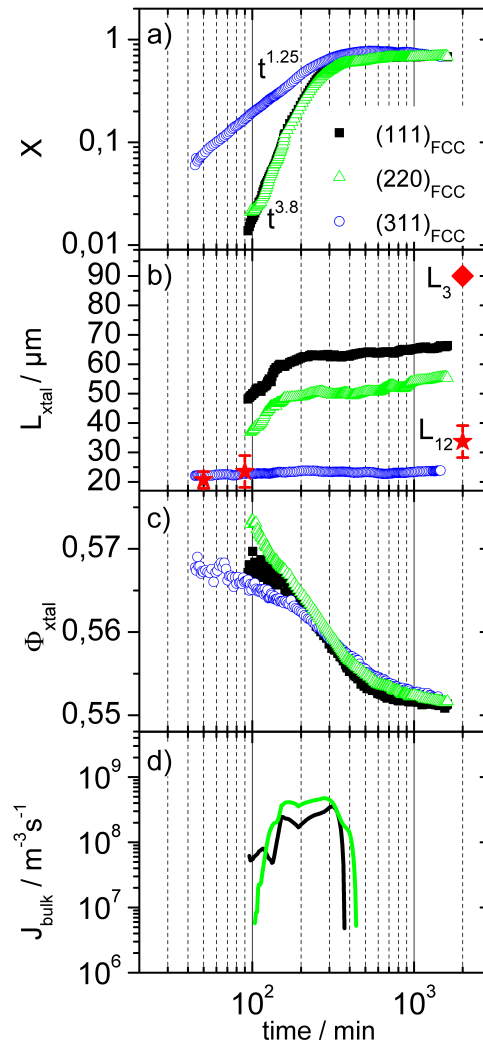


Abbildung 12.5.: Kristallisationskinetik der Probe mit $\Phi = 0,54$ anhand der zeitlichen Entwicklung der charakteristischen Parameter

- a) Kristallinität X ,
- b) Mittleren Kristallitgröße L ,
- c) Volumenbruch der kristallinen Phase Φ_{xtal} ,
- d) NRD der homogenen Nukleation im Bulk J_{Bulk} .

Zusätzlich eingezeichnet in b) sind die Domainengrößen des Wandkristalls aus der Bragg-Mikroskopie (rote Sterne). Die Indizierung korrespondiert zur Ausdehnung der Domänen parallel (L_{12}) und senkrecht zur Wand (L_3).

und

$$\nu_{311} = 1,25 \pm 0,25.$$

Der Wert für die homogene Kristallisation kann dabei gut mit einer konstanten NRD von Kristalliten ($N(t) \propto t$) während der Hauptkristallisationsphase und einem im Wesentlichen reaktionslimitiertem Wachstum in alle drei Raumdimensionen ($L_i(t) \propto t$) erklärt werden. Das Zeitverhalten für den Wandkristall hingegen stimmt gut mit einem reaktionslimitierten, unidirektionalen Wachstum einer konstanten Anzahl von Kristalliten überein.

Die mittlere Kristallitgröße steigt für den Fall der homogenen Nukleation (L_{111} und L_{220}) im Zeitbereich der Hauptkristallisation (100 – 200 min) zunächst stark an und geht anschließend in ein Sätti-

gungsverhalten über. Am Ende der Messzeit liegen Kristallite mit Größen im Bereich von $L \approx 60 \mu\text{m}$ vor. Dabei ist über die gesamte Messzeit die Kristallitgröße im Fall des $(111)_{fcc}$ -Reflexes größer als die aus der Auswertung des $(220)_{fcc}$ -Reflexes. Der Unterschied beträgt dabei etwa $10 \mu\text{m}$. Die Erklärung für dieses Phänomen ergibt sich aus der Struktur der Objekte, die zum Streusignal des entsprechenden Kristallreflexes beitragen (vgl. Kapitel 9).

Auf Grund der festen Streugeometrie lässt sich aus der Peakbreite des $(311)_{fcc}$ -Reflexes nur die mittlere Domänengröße des Wandkristalls parallel zur Wand (L_{12}) bestimmen. Zu Beginn zeigt sich nur ein sehr geringes Wachstum der kristallinen Domänen parallel zur Wand. Ergänzend zur Auswertung des $(311)_{fcc}$ -Reflexes wurden daher noch Messungen der Wandkristallausdehnung mittels Bragg-Mikroskopie zu verschiedenen Zeitpunkten des Kristallisationsprozesses durchgeführt. Die Probe wird dabei so beleuchtet, dass die Bragg-Reflektion ins Objektiv gelangt. Somit werden nur Bragg-streuende Bereiche sichtbar [151]. Die daraus erhaltenen Daten sind zum Vergleich mit den aus der Lichtstreuung erhaltenen Daten in Abbildung 12.5 zu finden. Zu frühen Zeiten des Kristallisationsprozesses stimmen die aus der Lichtstreuung ermittelten, lateralen Ausdehnungen sehr gut mit den Daten aus der Bragg-Mikroskopie überein. Das bestätigt wiederum die Annahme, dass die aus der Lichtstreuung ermittelten Kristallitgrößen für den Wandkristall im Wesentlichen sensitiv auf deren laterale Ausdehnung ist. Zu späten Zeiten wird die laterale Ausdehnung über die Analyse der Peakbreite leicht unterschätzt.

Die Ausdehnung des Wandkristalls senkrecht zur Küvettenwand (L_3) kann zu Beginn des Kristallisationsprozesses nicht aufgelöst werden. Zu späten Zeiten liegt sie für alle untersuchten Volumenbrüche hingegen deutlich oberhalb der lateralen Ausdehnung und auch oberhalb der Ausdehnung der homogen nukleierten Kristallite. Für die hier exemplarisch gezeigte Probe liegt die Ausdehnung des Wandkristalls zum Ende des Experiments bei $L \approx 90 \mu\text{m}$. Somit sind für diesen Fall etwa 4% des Volumens der Suspension von Wandkristall belegt.

12.2.1. Bestimmung der NRD J

homogene Nukleation Die Bestimmung der zeitabhängigen NRD für die homogene Nukleation $J_{bulk}(t)$ erfolgt nach Gleichung 6.15. Die Resultate sind in Abbildung 12.5d) zu finden. Dabei ist die NRD aus der Auswertung des $(220)_{fcc}$ -Reflexes und die aus dem $(111)_{fcc}$ -Reflex annähernd identisch

heterogene Nukleation Da im Fall der heterogenen Nukleation das Volumen der einzelnen Kristallite nicht über die Peakbreite zugänglich ist und zudem auch das freie Volumen für heterogene Nukleation nicht über die Subtraktion der Kristallinität bestimmt werden kann, muss für die Bestimmung der heterogenen Wand-NRD $J_{wall}(t)$ ein anderer Ansatz verwendet werden. Wie bereits erwähnt, ergibt sich aus der zeitlichen Entwicklung der Peakfläche ein Exponent von $\nu_{311} \approx 1$, der zu einem unidirektionalen Kristallwachstum senkrecht zur Küvettenwand korrespondiert. Aus der zeitlichen Entwicklung der Kristallinität $X(t)$ kann die Induktionszeit t_{ind}^{het} der heterogenen Nukleation bestimmt werden. Dafür wird auf einer linearen Skala die Kristallinität auf einen Wert $X(t_{ind}^{het})=0$ extrapoliert. Die Induktionszeiten sind für alle untersuchten Volumenbrüche annähernd identisch und betragen $t_{ind}^{het} = 0 \pm 2 \text{ min}$. Für die weitere Auswertung wird dieser Zeitpunkt mit dem Einsetzen der heterogenen Nukleation an der Wand identifiziert.

Der Startzeitpunkt der Hauptkristallisationsphase t_{start} , in der die Kristallinität ihren stärksten Anstieg zeigt, wird anhand des kristallinen Strukturfaktors bestimmt und mit dem Zeitpunkt identifiziert, bei dem erstmals ein $(311)_{fcc}$ -Reflex (t_{start}^{het}) bzw. ein $(220)_{fcc}$ -Reflex (t_{start}^{hom}) im kristallinen Strukturfaktor auftritt. Abbildung 12.6 zeigt die Startzeitpunkte der heterogenen Kristallisation (t_{start}^{het}) für die

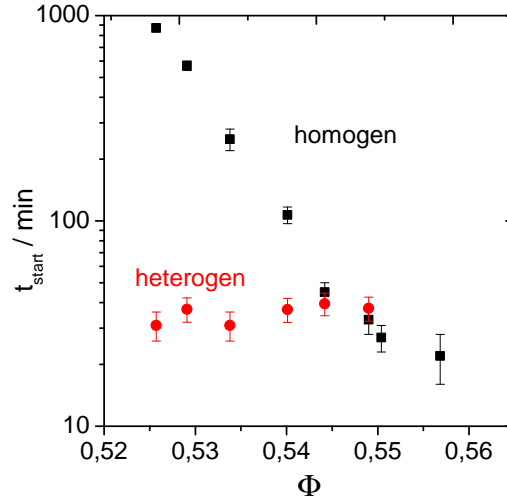


Abbildung 12.6.: Startzeiten der Hauptkristallisationsphase der homogenen (schwarze Quadrate) sowie der heterogenen Kristallisation (rote Kreise) für die untersuchten Volumenbrüche.

unterschiedlichen Volumenbrüche zusammen mit den Startzeitpunkten der homogenen Kristallisation (t_{start}^{hom}). Dabei fällt auf, dass die Startzeitpunkte für die heterogene Nukleation annähernd unabhängig vom präparierten Volumenbruch sind. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die homogenen Nukleation eine starke Abnahme der Zeiten mit zunehmendem Volumenbruch. Diese erklärt sich durch die Abnahme der Nukleationsbarriere ΔG_{hom}^c der homogenen Nukleation auf Grund der zunehmenden Metastabilität. Beim Erreichen des Schmelzvolumenbruchs $\Phi \approx 0,55$ sind die Startzeiten für homogene und heterogene Nukleation annähernd identisch.

Auf Grund der zeitlichen Entwicklung des Streusignals und den Beobachtungen aus der Bragg-Mikroskopie kann davon ausgegangen werden, dass zum Zeitpunkt t_{start}^{het} , bei dem der Wandreflex erstmals im Streusignal sichtbar wird, die Wand vollständig von Kristalliten mit einer mittleren lateralen Ausdehnung von L_{12} belegt ist. Die Anzahl der Wandkristalle im Beobachtungsvolumen kann aus der mittleren Ausdehnung und der ausgeleuchteten Fläche der Küvettenwand A_{ill} berechnet werden mit

$$N^{het} = \frac{A_{ill}}{L_{12}^2}.$$

Diese müssen in der Zeitspanne $t_{start}^{het} - t_{ind}^{het}$ nukleiert sein und es kann daraus eine Nukleationsrate für die heterogene Wandnukleation abgeschätzt werden durch

$$\Gamma = \frac{N^{het}}{(t_{start}^{het} - t_{ind}^{het})}.$$

Um die homogene Nukleation mit der heterogenen Nukleation zu vergleichen, muss diese Größe noch in eine Volumen-NRD umgerechnet werden. Dazu muss eine dritte Längenskala l_3 eingeführt werden, um aus den Flächenratendichten der heterogenen Nukleation Volumenratendichten zu erhalten. Für diese Längenskala wird die mittlere Ausdehnung der Wandkristalle parallel zur Wand zum Zeitpunkt t_{start}^{het} gewählt.

$$J_{het} = \frac{\Gamma}{A_{ill} l_3}$$

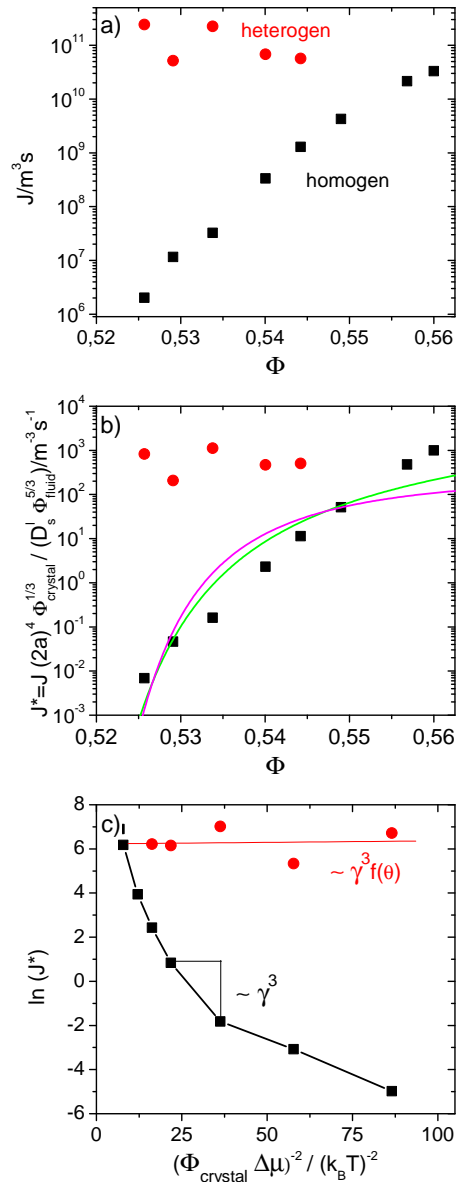


Abbildung 12.7.: a) Experimentell bestimmte homogene (schwarz) und heterogene (rot) NRD J .
 b) Normierte NRD J^* .
 c) Normierten NRD in Arrhenius-Auftragung.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Wahl der Längenskala einzig den Absolutwert ändert und auf die weitere Datenauswertung keinen Einfluss hat, da l_3 für alle untersuchten Volumenbrüche identisch ist.

Die mittleren NRD sind in Abbildung 12.7 als Funktion des Volumenbruchs aufgetragen. Diese steigt im Fall der homogenen Nukleation mit zunehmendem Volumenbruch annähernd exponentiell an. Für die heterogene Wandnukleation zeigt sich hingegen eine schwache Abnahme. Deutlich zu erkennen ist, dass die heterogene NRD die homogene NRD für niedrige Unterkühlung um mehrere Größenordnungen übersteigt.

12.2.2. Weitere Analyse gemäß CNT

Die NRD kann gemäß CNT durch folgenden Ausdruck beschrieben werden (siehe Kapitel 3.2.2):

$$J = A_0 \frac{1}{(2a)^4} D_s^l \Phi_{xtal}^{-\frac{1}{3}} \Phi_{fluid}^{\frac{5}{3}} \sqrt{\gamma^*} \exp(-(\Delta G^c)^*), \quad (12.2)$$

$$(\Delta G^c)^* = \frac{4}{27} \frac{\pi^3 (\gamma^*)^3}{\Phi_{solid}^2 (\Delta\mu^*)^2} \cdot f(\theta). \quad (12.3)$$

Wobei der katalytische Faktor $f(\theta)$ nur im Fall der heterogenen Nukleation auftritt. Im Fall der homogenen Nukleation gilt $f(\theta) = 1$.

Zur weiteren Datenanalyse und zum Vergleich mit anderen Experimenten wird aus den gemessenen NRD zunächst die normierte NRD gemäß

$$J^* = J \cdot \frac{(2a)^4 \Phi_{xtal}^{\frac{1}{3}}}{\Phi_{fluid}^{\frac{5}{3}} D_s^{long}(\Phi)}$$

berechnet. Wobei

$$D_s^{long}(\Phi) = D_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_g}\right)^{2,58}$$

[82] verwendet wird. Die normierten NRD zeigt 12.7b). In Analogie zu einem Arrhenius-Graph werden im Anschluss die normalisierten NRD logarithmisch gegen den Kehrwert der Unterkühlung $((\Phi_{xtal} \Delta\mu^*)^{-2})$ aufgetragen. Der Arrhenius-Plot findet sich in Abbildung 12.7c).

homogene Nukleation Im Fall einer konstanten Oberflächenspannung γ , wie es die CNT voraussetzt, erwartet man in der Arrhenius-Auftragung eine konstante Steigung m mit

$$m = \frac{\Delta \ln(J^*)}{\Delta((\Phi_{xtal} \Delta\mu^*)^{-2})} = \frac{4}{27} \frac{\pi^3 (2a)^6 \gamma^3 f(\theta)}{(k_B T)^3} = \frac{4\pi^3}{27} (\gamma^*)^3 f(\theta). \quad (12.4)$$

Der katalytische Faktor $f(\theta)$ tritt dabei nur im Fall der heterogenen Nukleation auf. Im Fall der homogenen NRD ist $f(\theta)=1$. Aus der Steigung in Arrhenius-Auftragung lässt sich die reduzierte Oberflächenspannung gemäß

$$\Rightarrow \gamma^* = \left(\frac{27}{4\pi^3} m_{homogen} \right)^{1/3}$$

bestimmen. Der Vorteil der Bestimmung der Oberflächenspannung über die Steigung liegt darin begründet, dass die Auswertung vom exakten Wert des kinetischen Vorfaktors $A_0 \cdot \sqrt{\frac{\gamma^*}{k_B T}}$ unabhängig ist, da dieser in der Arrhenius-Auftragung nur den Achsenabschnitt definiert.

Allerdings zeigen die experimentellen Daten der homogenen NRD mit ansteigender Unterkühlung eine Abnahme der lokalen Steigung. Daraus lässt sich schließen, dass die Oberflächenspannung γ^* nicht wie von der CNT vorausgesetzt eine Konstante ist, sondern von der Unterkühlung bzw. dem Volumenbruch abhängt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung als Funktion der Unterkühlung bzw. des Volumenbruchs werden drei unterschiedliche Verfahren verwendet. Diese Verfahren werden ausgiebig in einer Veröffentlichung von Wette und Schöpe beschrieben [231]. Daher soll das Vorgehen hier nur kurz erläutert werden.

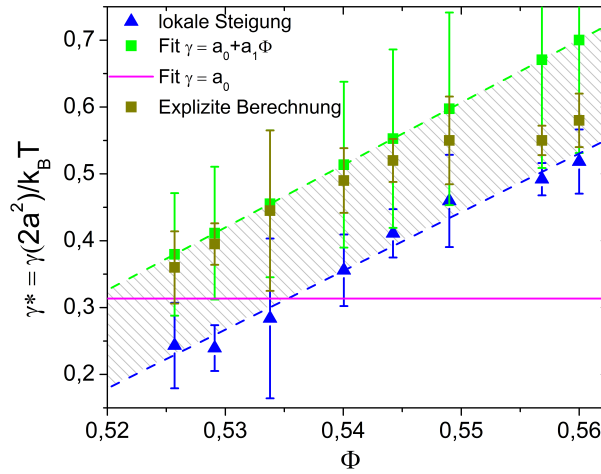


Abbildung 12.8.: Oberflächenspannung γ^* als Funktion des Volumenbruchs. Der gestrichelte Bereich stellt den Vorhersagebereich der Oberflächenspannung ermittelt aus den unterschiedlichen Methoden dar.

1. Graphische Analyse der NRD In der Arrhenius-Auftragung würde bei einer Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Unterkühlung gelten, dass

$$\ln(J^*) = \ln(A_0) + \frac{1}{2} \ln(\gamma^*(x)) + (\gamma^*(x))^3 \cdot \frac{4\pi^3}{27} \cdot x,$$

wobei $x = (\Phi_{xtal} \Delta\mu^*)^{-2}$. Unter der Voraussetzung, dass die Oberflächenspannung γ^* nur schwach mit der Unterkühlung variiert, kann aus der lokalen Steigung m in der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 12.7b)) die Oberflächenspannung γ bzw. die reduzierte Oberflächenspannung γ^* bei der zugehörigen Unterkühlung bestimmt werden.

$$\gamma^*(x) \approx \left(\frac{27}{4\pi^3} m_{homogen}(x) \right)^{1/3}$$

Für die Bestimmung der lokalen Steigung wurde dabei eine Zwei-Punkt-Ableitung durchgeführt. Die auf diese Weise bestimmten Oberflächenspannungen sind in Abbildung 12.8 dargestellt und weisen einen annähernd linearen Anstieg mit dem Volumenbruch auf.

2. Fit der NRD Da aus der graphischen Analyse bekannt ist, dass die Oberflächenspannung eine lineare Abhängigkeit vom Volumenbruch aufweist, können in einem zweiten Schritt die normierten NRD direkt mit den Ausdruck der CNT gefittet werden, wobei die Oberflächenspannung γ eine lineare Abhängigkeit vom Volumenbruch aufweisen darf.

$$J^*(\Phi) = A_0 \cdot \sqrt{\gamma^*(\Phi)} \exp \left(\frac{4 \pi^3 (2a)^6 (\gamma^*(\Phi))^3}{27 (\Phi_{xtal} \Delta\mu^*)^2} \right)$$

mit

$$\gamma(\Phi) = a_0 + a_1 \Phi.$$

Da die NRD als Funktion des Volumenbruchs über mehrere Größenordnungen variieren, ist es zweckmäßig, den Ausdruck der CNT auf einer doppellogarithmischen Skala anzupassen. Die resultierende

12. Heterogene Nukleation an einer flachen Wand

Fitkurve ist in Abbildung 12.7b) eingezeichnet. Die zugehörigen Oberflächenspannungen γ^* sind in Abbildung 12.8 dargestellt und liegen oberhalb der Werte aus der graphischen Bestimmung. Zum Vergleich wurde zusätzlich ein Fit unter Annahme einer konstanten Oberflächenspannung durchgeführt. Für diesen Fall ergibt sich eine reduzierte Oberflächenspannung von

$$\gamma_{const}^* = 0,313 \pm 0,072.$$

Die experimentell bestimmten NRD werden durch die Annahme einer linearen Abhängigkeit besser beschrieben als unter Annahme einer konstanten Oberflächenspannung.

3. Explizite Berechnung Mit Hilfe von Gleichung 12.2 kann aus den experimentell bestimmten NRD direkt die Oberflächenspannung γ berechnet werden. Dabei ist die einzige unbekannte Größe der Vorfaktor A_0 . Aus den Fitergebnissen erhält man unter anderem den Wert A_0 , der für die explizite Berechnung verwendet wird. Die reduzierten Oberflächenspannungen wurden in Mathematica berechnet. Dabei wurde sowohl A_0 aus dem Fit mit einer Konstanten Oberflächenspannung als auch A_0 mit einer linearen Abhängigkeit verwendet. Die Resultate wurden anschließend gemittelt und sind in Abbildung 12.8 zu finden.

Bei allen verwendeten Methoden liegt der Wert der reduzierten Oberflächenspannung in der gleichen Größenordnung. Mit Ausnahme vom Fit mit einer Konstanten zeigen die reduzierten Oberflächenspannungen unabhängig von der verwendeten Methode (graphisch, Fit, explizite Berechnung) einen linearen Anstieg mit zunehmender Unterkühlung. Im untersuchten Bereich zeigt sich im Mittel eine Zunahme von $\gamma^* \approx 0,3$ ($\Phi = 0,525$) bis $\gamma^* = 0,60$ ($\Phi = 0,56$). Eine ausführlich Diskussion der reduzierten Oberflächenspannungen ist Inhalt von Kapitel 10.7.2.1.

12.2.3. Nukleationsbarrieren

homogene Nukleation Aus den erhaltenen Daten der Oberflächenspannung kann darüber hinaus mit Hilfe von Gleichung 12.3 die Nukleationsbarriere berechnet werden. Für die Berechnung wurden die Daten aus dem Fit unter Annahme einer linearen Zunahme der Oberflächenspannung verwendet. Die resultierenden Nukleationsbarrieren zeigt Abbildung 12.7c). Sie zeigen die erwartete Abnahme mit zunehmendem Volumenbruch.

heterogene Nukleation Für die heterogene Nukleation zeigt sich im Arrhenius-Plot im Gegensatz zur homogenen Nukleation kein eindeutiger Trend. Im Rahmen der Fehler ist die reduzierte NRD in einer solchen Auftragung konstant. Um quantitative Aussagen für die Nukleationsbarriere ΔG_{het}^c der heterogenen Nukleation und den katalytischen Faktor $f(\theta)$ zu machen, wurde eine Gerade an die Datenpunkte angepasst (vgl. Abbildung 12.7b)).

$$\ln(J_{wall}^*) = b + m_{heterogen}(\Phi_{xtal}\Delta\mu^*)^{-2}$$

$$m_{heterogen} = 0,0014 \pm 0,0129$$

Wie bereits bei der Auswertung der homogenen Nukleation erwähnt, ist die Auswertung der Steigung im Arrhenius-Plot unabhängig vom kinetischen Vorfaktor und somit auch von der Wahl der Längenskala l_3 . Der positive Wert von $m_{heterogen}$ korrespondiert zu einem negativen katalytischen Faktor. Das ist per Definition nicht möglich. Es ist daher davon auszugehen, dass die Steigung sehr nahe bei null liegt.

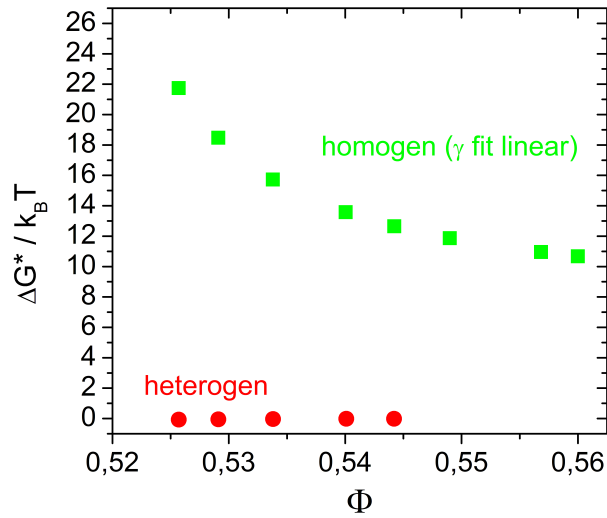


Abbildung 12.9.: Nukleationsbarrieren ΔG^c der homogenen (grün) und heterogenen (rot) Nukleation.

Prinzipiell lassen sich aus Gleichung 12.4 bei Kenntnis der Steigungen aus der Arrhenius-Auftragung der katalytische Faktor und der Benetzungswinkel θ gemäß

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))}{4} = \frac{m_{heterogen}}{m_{homogen}}$$

berechnen. Eine Steigung $m_{heterogen} \approx 0$ ergibt einen verschwindenden katalytischen Faktor und korrespondiert zu einem Benetzungswinkel von $\theta \approx 0^\circ$. Bei der heterogenen Nukleation eines kolloidalen HK-Systems an einer flachen Wand liegt demnach eine annähernd vollständige Benetzung vor und die Nukleationsbarriere verschwindet (siehe Abbildung 12.7c)).

12.3. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde erstmals der Vorgang der heterogenen Nukleation an einer flachen Wand und der Vorgang der homogenen Nukleation eines kolloidalen HK-Systems im Koexistenzbereich des Phasendiagramms mittels SLS und somit für ein großes Ensemble von Partikeln untersucht. Anhand der Ewald-Konstruktion für die vorliegende Streugeometrie konnte nachgewiesen werden, dass die zusätzlichen Reflexe von hexagonal dicht gepackten Lagen, die parallel zur Küvettenwand liegen, stammen. Erst zu späteren Zeiten ist auch ein $(220)_{fcc}$ -Reflex im Streusignal zu beobachten, der von homogen nukleierten Kristalliten im Bulk stammt. Diese Beobachtungen konnten durch optische Inspektion und Bragg-Mikroskopie bestätigt werden. Aus der weiteren Analyse der Streuintensitäten konnten die charakteristischen Zeiten für die heterogene Wandnukleation und für die homogenen (Bulk-)Nukleation sowie die zugehörigen NRD bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass die charakteristischen Zeiten der heterogenen Nukleation im Rahmen ihrer Fehler über den gesamten Koexistenzbereich konstant bleiben, wohingegen eine deutliche Abnahme der charakteristischen Zeiten der homogenen Nukleation mit zunehmender Unterkühlung bzw. zunehmendem Volumenbruch zu beobachten ist. Bei Annäherung an den Schmelzvolumenbruch werden die charakteristischen Zeiten beider Nukleationsvorgänge annähernd identisch und für höhere Volumenbrüche kann keine Wandnukleation mehr beobachtet werden. Oberhalb des Schmelzvolumenbruchs wird zu allen Zeiten des Nukleations- bzw. Kristallisationsvorgang von der homogenen Nukleation und dem Wachstum der Kristallite im Bulk dominiert.

Im Koexistenzbereich ist die Flächen-NRD der heterogenen Nukleation annähernd konstant. Eine

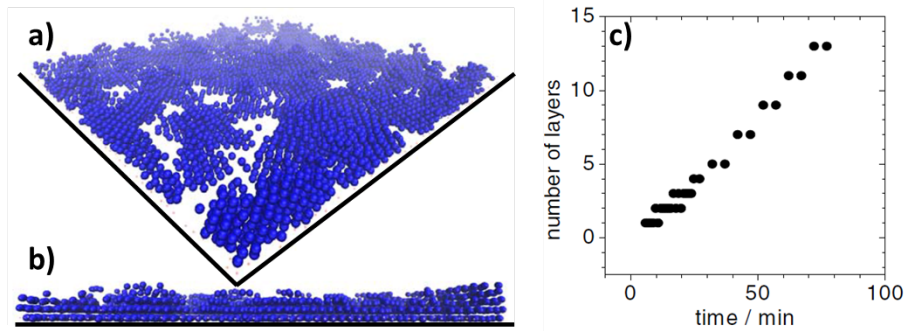


Abbildung 12.10.: Konfokalmikroskopische Momentaufnahme des Kristallisationsvorgangs von HK-Kolloiden an einer flachen Wand. Zur Verfügung gestellt von A. Lederer.

a) Perspektivischer Ansicht,

b) Seitenansicht

des Substrats. Dargestellt sind ausschließlich Partikel mit einer kristallinen Umgebung.

c) Anzahl der kristallinen Lagen als Funktion der Wartezeit.

Umrechnung der Flächen-NRD in Volumen-NRD zeigt, dass die Ratendichten der heterogenen Nukleation die der homogenen Nukleation um mehrere Größenordnungen übersteigt. Aus der weiteren Datenanalyse gemäß CNT ergibt sich, dass im Fall der heterogenen Nukleation an einer flachen Wand eine annähernd vollständige Benetzung ($\theta \approx 0^\circ$) vorliegt und daher die Nukleationsbarriere im Fall der heterogenen Nukleation verschwindet.

Dieser experimentelle Befund ist im Einklang mit diversen Simulationsarbeiten, bei denen auch eine annähernd vollständige Benetzung eines monodispersen HK-System mit der $(111)_{fcc}$ -Ebene parallel zur Wand beobachtet wurde [109, 49, 13]. Sandomirski et al. konnten in Simulation und konfokalmikroskopischer Untersuchung ebenfalls eine verschwindende Induktionszeit für die heterogene Nukleation eines Kristalls mit der $(111)_{fcc}$ -Ebene parallel zur Wand nachweisen.

Arbeiten von A. Lederer, bei denen der Vorgang der heterogenen Nukleation an einer flachen und diversen strukturierten Wänden in einem kolloidalen HK-System intensiv untersucht wurden, bestätigen ebenfalls das hier beobachtete Szenario [114]. Dabei wurden fluoreszenzmarkierte, sterisch stabilisierte PMMA-Partikel verwendet und der Nukleations- und Kristallisationsvorgang mit Hilfe von konfokaler Mikroskopie auf Partikelebene untersucht. In Übereinstimmung mit den hier präsentierten Resultaten konnte eine Lagenbildung (engl. Layering) von hexagonal dicht gepackten Lagen an der Wand und ein Layer-by-Layer-Wachstum des Wandkristalls mit einem Wachstumsexponenten von eins nachgewiesen werden. Abbildung 12.10 zeigt eine Momentaufnahme des Kristallisationsvorgangs, wie man sie aus der Auswertung der konfokalen Mikroskopie erhält. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der SLS ergibt sich auch im Fall der PMMA-Partikel ein verschwindende Induktionszeit und ein Benetzungswinkel von annähernd $\theta \approx 0^\circ$.

Trotz der verschwindenden Nukleationsbarriere im Fall von heterogener Nukleation sind selbst bei der niedrigsten Unterkühlung zum Ende des Experiments nur etwa 4 – 10% des Probenvolumens mit Wandkristall belegt. Im Gegensatz dazu ist in ladungsstabilisierten, kolloidalen System zum Ende des Kristallisationsvorgangs das Probenvolumen annähernd vollständig von Wandkristall belegt [54, 230]. Eine mögliche Erklärung ist, dass im Vergleich zu ladungsstabilisierten System das Kristallwachstum in kolloidalen HK-Systemen sehr langsam ist. Insbesondere im Koexistenzbereich kommt es bei HK-Systemen zu einem Übergang von reaktions- zu einem langsameren diffusionslimitierten Wachstum

[4], so dass homogene Bulk-Nukleation und anschließendes Wachstum dieser Kristallite in drei Dimensionen selbst bei niedrigen Unterkühlungen auftreten können und für lange Standzeiten die Struktur dominieren.

Die weitere Analyse der homogenen Nukleation gemäß CNT zeigt darüber hinaus, dass die gemessenen NRD nicht unter Annahme einer konstanten Oberflächenspannung, wie sie in vielen Arbeiten implizit angenommen wird, beschrieben werden können. Aus den verwendeten Auswertemethoden ergibt sich, dass die reduzierte Oberflächenspannung als Funktion des Volumenbruchs annähernd linear ansteigt. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu früheren, experimentellen Arbeiten, in denen eine von der Unterkühlung unabhängige, reduzierte Oberflächenspannung von $\gamma^* \approx 0,5$ beobachtet wird [199, 137, 82]. Für eine weiterführende Diskussion der CNT, ihrer Gültigkeit beim Erstarrungsszenario in HK-Systemen sowie der Diskussion der Oberflächenspannung wird auf Kapitel 10.7.2 verwiesen.

13. Heterogene Nukleation an sphärischen Seeds: Vorarbeiten und Testmessungen

13.1. Motivation und Stand der Forschung

Im vorigen Kapitel wurde die heterogene Nukleation an einer flachen harten Wand in einem HK-System untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Nukleationsbarriere für die heterogene Nukleation verschwindet und somit eine vollständige Benetzung der flachen Wand vorliegt. Der nächste Schritt zum Verständnis der heterogenen Nukleation in HK-Systemen besteht darin, die Untersuchung der heterogenen Nukleation auf sphärische Oberflächen zu erweitern. Die heterogene Nukleation auf sphärischen Oberflächen wurde von Fletcher analytisch im Rahmen klassischer Nukleationstheorie behandelt [59]. Dabei wurde gezeigt, dass der Radius der sphärischen Oberfläche bzw. das Radienverhältnis von kritischem Keimradius zum Seed-Radius entscheidend für die Absenkung der Nukleationsbarriere ist (vgl. Kapitel 3.2.3.2).

Bezüglich der heterogenen Nukleation an sphärischen Oberflächen in HK-Systemen sind bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht [182, 224, 223, 38]. Monte-Carlo-Simulationen eines HK-Systems von Cacciuto et al. zeigen, dass das Radienverhältnis von Seed-Partikel R_S zu den Partikeln der Schmelze R_P entscheidend für den Nukleationsprozess ist [38]. Um eine heterogene Nukleation auf der Seed-Oberfläche anzuregen, muss dieser einen kritischen Radius von $R_S \simeq 5 \cdot R_P$ überschreiten. Auf Grund der gekrümmten Oberfläche kommt es beim Anwachsen des heterogen nukleierten Kristallits zu einer Verspannung im kristallinen Gefüge. Diese führt letztlich zu einem Ablösen des Kristallits von der Seed-Oberfläche.

In neueren Arbeiten von Sandomirski et al. wurde der Einfluss des Seed-Radiuses auf die Kristallisation (Nukleation und anschließendes Wachstum) mittels konfokaler Mikroskopie systematisch untersucht [182]. Die Arbeiten zeigen, dass Seed-Partikel mit Radien $R_S \lesssim 20 \cdot R_P$ die Kristallisation eher frustrieren als fördern. Der dominierende Prozess ist die homogene Nukleation und das anschließende Wachstum der Kristallite wird durch die Seed-Partikel behindert. Für größere Seed-Radien wird der heterogene Nukleationsprozess zunehmend dominanter, wobei die Kristallisation ganz entscheidend von den Wachstumsgeschwindigkeiten der heterogen nukleierten Kristallite abhängt. Diese steigt auf Grund der abnehmenden Verspannung des kristallinen Gefüges mit zunehmender Seed-Größe an.

Die oben genannten Veröffentlichungen betrachten den Nukleationsprozess und das anschließende Wachstum des heterogen nukleierten Keims auf Partikelebene. Die Arbeiten sind dabei beschränkt auf nur einen Saatkeim bzw. ein Seed-Partikel. Bisher gibt es keine Arbeiten, die den Einfluss von Seed-Partikeln auf die Kristallisationskinetik eines kolloidalen HK-Systems im Bulk behandeln. Insbesondere ist dabei der Einfluss der Seed-Konzentration bzw. der Seed-Anzahldichte und die resultierende Struktur von großem Interesse. Eine geeignete Messmethode für quantitative Untersuchungen der Kristallisationskinetik stellt dabei wiederum die zeitaufgelöste SLS dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Vorarbeiten für die geeignete Probenpräparation und erste Testmessungen mit zwei unterschiedlichen Seed-Partikeln bei Variation der Seed-Konzentration durchgeführt. Die Ergebnisse der Vorarbeiten

und Testmessungen werden im Folgenden kurz vorgestellt und diskutiert. Systematische Messungen der heterogenen Nukleation an sphärischen Seeds soll Inhalt zukünftiger Arbeiten sein.

13.2. Verwendetes Probensystem

Als Probensystem wurde für die Testmessungen die Partikelsorte KS62 verwendet. Diese Partikel weisen bei Dispergierung in 1-EN einen Lichtstreuradius von $R_P = R_{LS} = 423 \pm 20 \text{ nm}$ auf. Weitere Details und ein vorläufiges Phasendiagramm der Partikel dispergiert in 1-EN finden sich in Anhang A.3.

13.3. Sphärische Seeds

Als sphärische Seeds wurden kommerziell erworbene Partikel verwendet. Die untersuchten Seed-Partikel haben einem nominellen Durchmesser von $R_1 = 10,1 \pm 0,2 \mu\text{m} = 24 \cdot R_P$ ^I und $R_2 = 19,0 \pm 0,2 \mu\text{m} = 45 \cdot R_P$ ^{II}. Dabei handelt es sich ebenfalls um vernetzte Poly(styrol-co-vinylbenzol)-Partikel. Dadurch kann ein Einfluss auf Grund von unterschiedlichen Arten der sterischen Stabilisierung ausgeschlossen werden. Mit Hilfe von optischer Mikroskopie, durchgeführt von R. Beyer, konnte nachgewiesen werden, dass der Quellfaktor der Partikel in 1-EN vernachlässigbar klein ist. Diese Beobachtung wird durch die Analyse der Sedimenthöhe unter Annahme eines rcp-Sediments bestätigt. Eine detailliert Charakterisierung der Seeds steht noch aus.

13.3.1. Dichteanpassung

Auf Grund ihrer Größe sind die *Pe*-Zahlen (vgl. Kapitel 8.5.4) für die Seed-Partikel sehr viel größer als die der Partikelsorte KS62. Um einen Einfluss der Gravitation bzw. der Sedimentation der Seed-Partikel auf die Nukleation bzw. Kristallisation auszuschließen, ist eine sehr gute Dichteanpassung des Dispersionsmediums an die Partikel notwendig. Diese Anpassung wird durch die Zugabe von Tetrachlorethen erreicht, das eine deutlich höhere Dichte als 1-EN besitzt ($\rho_{\text{Tetrachlorethen}} = 1,62 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, $\rho_{1-EN} = 1,008 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). Bei einem Massenverhältnis von

$$\frac{m_{\text{Tetrachlorethen}}}{m_{1-EN}} = 0,28$$

konnte in einer Zeitspanne von zwei Tagen keine Sedimentation der Seed-Partikel beobachtet werden.

Für die Messungen der Kinetik wurden daher Proben mit einem Lösungsmittelgemisch von Tetrachlorethen und 1-EN im oben angegebenen Verhältnis verwendet. Der Einfluss des Lösungsmittelgemischs auf das Quellungs- und das Phasenverhalten der Partikelsorte KS62 bzw. der Seeds wurde bisher nicht untersucht. In zukünftigen Arbeiten, die die systematische Messung des Einflusses der Seed-Partikel auf das Kristallisationsverhalten zum Inhalt haben, ist ebenfalls die Bestimmung eines Gleichgewichtsphasendiagramms der Partikelsorte KS62 für das Lösungsmittelgemisch geplant.

13.3.2. Ergebnisse der Testmessungen

Um den Einfluss der Seed-Größe und der Seed-Konzentration zu untersuchen wurden zwei Proben mit annähernd identischem Volumenbruch präpariert. Unter der Annahme, dass die Zugabe von Tetrachlorethylen keinen Einfluss auf das Quellungsverhalten der PS-Partikel hat, haben die Proben

^ICharge: PU358.305 (BS-Partikel GmbH)

^{II}Charge: PU315.111 (BS-Partikel GmbH)

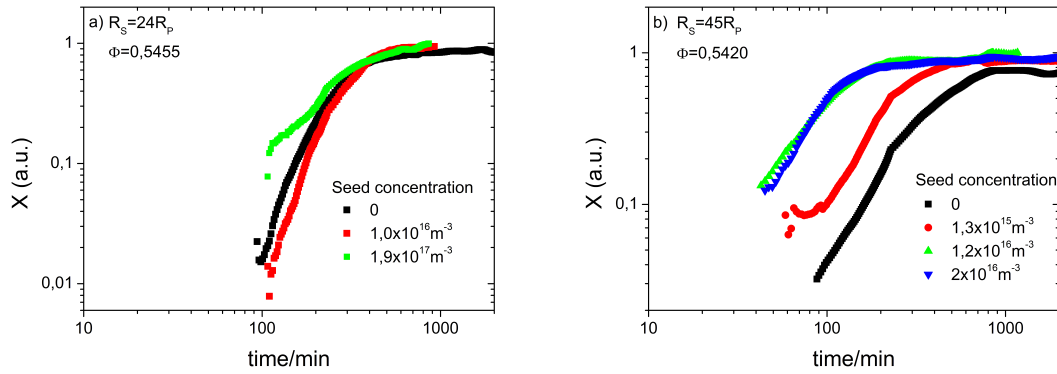


Abbildung 13.1.: Zeitlicher Verlauf der Kristallinität für die in der Legende angegebenen Seed-Konzentrationen.

a) Seed-Partikel mit Radius $R_S = 24 \cdot R_P$

b) Seed-Partikel mit Radius $R_S = 45 \cdot R_P$

einen nominellen Volumenbruch von $\Phi_1 = 0,5455$ und $\Phi_2 = 0,5420$. Die Indices stehen dabei für die Seed-Partikel, die der entsprechenden Probe zugegeben wurden.

Die Kristallisationskinetik wurde wiederum in der Bragganlage gemessen, wobei die Seed-Konzentration variiert wurde. Die zeitlichen Verläufe der Kristallinität X für beide Arten von Seed-Partikeln und unterschiedliche Seed-Konzentrationen zeigen die Abbildungen 13.1a) und b). Auf Grund der Formfaktorstreuung der Seed-Partikel und der erhöhten Turbidität ($n_D^{20}(\text{Tetrachlorethen}) = 1,5059$, $n_D^{20}(1\text{-EN}) = 1,606$)^{III} der Proben ist die Datenauswertung gemäß Kapitel 6.3 erschwert. Insbesondere bei kurzen Zeiten, im Bereich der Precursornukleation, ist die Datenlage sehr unsicher. Daher wurde sich bei der Auswertung auf den Zeitbereich bei dem erstmals höherwertige Peaks im Strukturfaktor sichtbar werden und somit die Hauptkristallisations- und die Reifungsphase beschränkt. Trotz dieser Einschränkung ist gut zu erkennen, dass die Zugabe der kleineren Seed-Partikel ($R_S = 24 \cdot R_P$) die Kristallisationskinetik nur in geringem Maße verändert, wohingegen die größeren Seed-Partikel ($R_S = 45 \cdot R_P$) einen signifikanten Einfluss auf die Kristallisationskinetik haben. Das Einsetzen der Hauptkristallisationsphase verschiebt sich zu kleineren Zeiten.

Um den Einfluss der Seed-Partikel auf die Kristallisationskinetik zu quantifizieren wurden wie in Kapitel 9.3.2.1 beschrieben Potenzgesetze an den Verlauf der Kristallinität angepasst und die charakteristischen Zeiten bestimmt. Der Startzeitpunkt der Hauptkristallisationsphase t_x^{start} wurde dabei mit dem Zeitpunkt des erstmaligen Auftretens von höherwertigen Peaks im Strukturfaktor identifiziert. Abbildung 13.2 zeigt die charakteristischen Zeiten, die sich aus einer solchen Auswertung ergeben^{IV}. Im Rahmen der Fehler sind die charakteristischen Zeiten der Kristallisation von der Beigabe der Seed-Partikel mit Radius $R_S = 24 \cdot R_P$ unabhängig. Bei Zugabe der größeren Seed-Partikel $R_S = 45 \cdot R_P$ ist eine signifikante Verschiebung sowohl des Startzeitpunkts t_x^{start} als auch des Endzeitpunkts t_x^{end} der Hauptkristallisationsphase zu kleineren Werten zu beobachten.

^{III}Der Brechungsindex des Lösungsmittelgemisches findet sich in Anhang A.9.

^{IV}Die charakteristischen Zeiten liegen trotz annähernd gleicher Partikelgröße unterhalb der Zeiten der Partikelsorte CA519 bei den entsprechenden Volumenbrüchen. Eine mögliche Erklärung ist die höhere Viskosität des Lösungsmittels 1-EN (vgl. Anhang A.9).

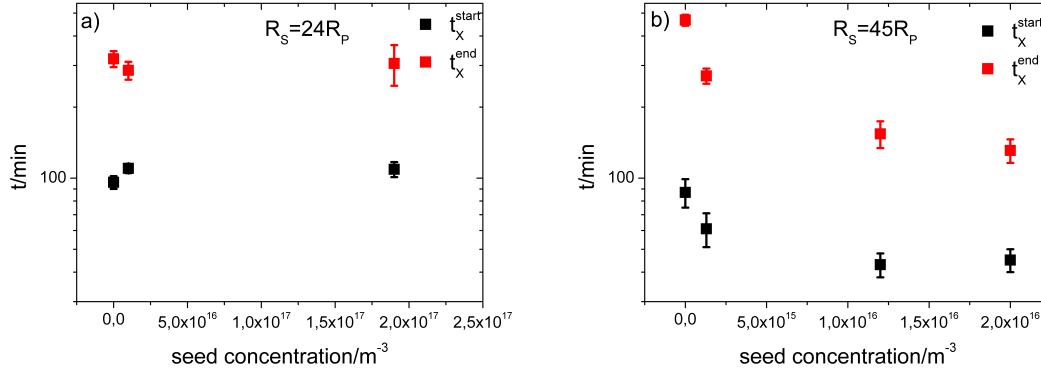


Abbildung 13.2.: Charakteristische Zeiten des Kristallisationsprozesses in Abhängigkeit von der Seed-Konzentration.

- a) Seed-Partikel mit Radius $R_S = 24 \cdot R_P$
- b) Seed-Partikel mit Radius $R_S = 45 \cdot R_P$

13.3.3. Diskussion und Ausblick

Die durchgeführten Vorarbeiten und Testmessungen zeigen, dass vernetzte Polystyrol-Partikel, dispergiert in einem Lösungsmittelgemisch von 1-EN und Tetrachlorethen zur Verbesserung der Dichteanpassung, ein geeignetes Probensystem zur Untersuchung der heterogenen Nukleation an sphärischen Seed-Partikeln ist. Die Testmessungen zeigen, dass trotz der erhöhten Mehrfachstreuung auf Grund der schlechteren Brechungsindexanpassung die quantitative Untersuchung des Kristallisationsprozesses mittels zeitaufgelöster SLS möglich ist. Der Einfluss der Seed-Partikel auf die Kristallisationskinetik ist dabei vom Größenverhältnis

$$\alpha = \frac{R_S}{R_P}$$

der Seed-Partikel R_S zu den Partikeln des Probensystems R_P abhängig. Für $\alpha = 24$ kann im Experiment keine signifikante Änderung der Kristallisationskinetik beobachtet werden. Dieser Grenzwert stimmt gut mit dem von Sandomirski et al. ermittelten Grenzwert von $\alpha = 20$ überein [182]. Dagegen zeigt sich, dass für ein Größenverhältnis von $\alpha = 45$ der Beginn der Hauptkristallisationsphase zu kleineren Zeiten verschiebt und sich das Zeitfenster der Hauptkristallisationsphase verkleinert. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass Partikel mit einem Radienverhältnis von $\alpha \gtrsim 45$ als Keime für heterogene Nukleation dienen und diese heterogen nukleierten Keime den Kristallisationsprozess dominieren. Dieser Grenzwert liegt unterhalb des Grenzwerts den Sandomirski et al. [182] und oberhalb des Grenzwerts den Auer und Frenkel [38] angeben. Zu beachten ist allerdings, dass bei diesen Arbeiten der Nukleationsprozess auf isolierten Seed-Partikeln untersucht wurden. Im Gegensatz dazu wurde in der vorliegenden Arbeit die ensemblegemittelte Kristallisationskinetik eines HK-Systems in Anwesenheit einer größeren Anzahl von Seed-Partikeln gemessen.

Die konzentrationsabhängigen Messungen zeigen darüber hinaus, dass sich die Kristallisation durch die Anzahl bzw. Anzahldichte der zugegeben Seeds gezielt beeinflussen lässt. In Abhängigkeit von der Seed-Konzentration wird die resultierende Mikrostruktur der auskristallisierten Probe verändert. Da sich das Zeitfenster der Hauptkristallisationsphase mit zunehmender Seed-Partikel-Konzentration verkleinert, wird die Hauptkristallisationsphase immer stärker durch die Nukleation dominiert. Die mittlere Kristallitgröße nimmt ab und die Kristallitanzahldichte zu. Dieser Trend wird durch die Aus-

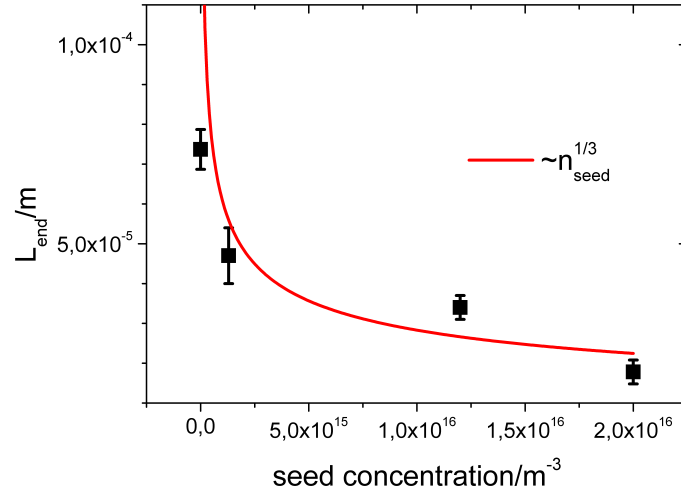


Abbildung 13.3.: Mittlere Kristallitgröße als Funktion der Seed-Konzentration ($R_S = 45 \cdot R_P$) am Ende des Kristallisationsprozesses. Die Bestimmung erfolgt anhand des $(220)_{fcc}$ -Peaks.

wertung der Kristallitgröße anhand des $(220)_{fcc}$ -Peaks bestätigt (vgl. Abbildung 13.3). Die Kristallitgrößen folgen dabei dem Trend, der bei einer Effektivität der Seed-Partikel von 100% erwartet wird. Der Zusammenhang ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Für die Kristallinität X gilt

$$X \propto N \cdot L^3,$$

wobei N die Anzahl der Kristallite und L die mittlere Kristallitgröße sind. Falls jedes Seed-Partikel als Nukleationskeim dient

$$n_{seed} \propto N$$

und die Endkristallinität identisch bleibt, gilt

$$L \propto n_{seed}^{1/3}$$

Abbildung 13.3 bestätigt die Resultate aus den Untersuchungen der Kristallisationskinetik und der Mikrostruktur ladungsstabilisierter, kolloidalen Systeme bei Zugabe von Seed-Partikeln [55]. Die Untersuchungen erfolgten in diesen Arbeiten mittels Polarisationsmikroskopie. In Übereinstimmung mit den hier gemachten Beobachtung wird die Induktionszeit mit steigender Seed-Konzentration kleiner und das Zeitfenster der Nukleation kürzer. Die resultierende Mikrostruktur zeigt bei hohen Seed-Konzentrationen ebenfalls eine Abnahme der mittleren Kristallitgröße und eine Effektivität für die Keimbildung an Seed-Partikeln von annähernd 100%. Für kleine Seed-Konzentrationen zeigt sich in ladungsstabilisierten Systemen ein Anstieg der mittleren Kristallitgröße. Dieses kann bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an einem HK-System nicht beobachtet werden. Mögliche Ursache sind die Verspannungen des kristallinen Gefüges in HK-Systemen, die das weitere Anwachsen der heterogen nukleierten Kristallite verhindern. Solche Verspannungen und stagnierendes Wachstum werden auch in konfokalmikroskopischen Untersuchungen beobachtet [182]. Um eine gesicherte Aussage zu machen, sind allerdings noch weitere systematische Untersuchungen nötig.

Ausblick In zukünftigen Arbeiten ist geplant, den Einfluss der Seed-Radien sowie der Seed-Konzentration systematisch zu untersuchen. Dafür stehen bereits vier unterschiedliche Partikelradien ($R_S = 6,30 \mu m$; $12,20 \mu m$; $20,2 \mu m$ und $38,0 \mu m$) zur Verfügung. Zunächst soll dabei der Einfluss bei einem festen Volumenbruch innerhalb des Koexistenzbereichs untersucht werden. Im nächsten Schritt ist geplant den Volumenbruch zu variieren, um insbesondere den Einfluss der Seeds bei niedrigen Unterkühlungen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang soll der Einfluss der Seed-Partikel auf die resultierende Mikrostruktur analysiert werden. Wünschenswert wäre es, die SLS-Messungen durch konfokalmikroskopische Messungen zu ergänzen, um den Einfluss der Seed-Partikel unterschiedlicher Größe auf das Wachstumsverhalten der nukleierten Kristallite auf Partikeleben zu untersuchen. Diese Untersuchungen wären besonders im Hinblick auf Verspannungen und Kristalldomänen auf den Seed-Partikeln von großem Interesse.

Teil IV.

Résumé und Ausblick

14. Résumé und Ausblick

Diese Arbeit widmete sich der ausgiebigen Untersuchung von Phasenübergängen in einem kolloidalen Modellsystem harter Kugeln.

Zunächst wurde eine umfassende Charakterisierung des Modellsystems vorgenommen. Die gute Übereinstimmung unterschiedlicher, charakteristischer Systemparameter mit Daten aus Experiment, Simulation und analytischer Theorie bestätigt, dass das verwendete System die Eigenschaften eines HK-Systems besitzt. Insbesondere die Lage der Phasenübergangspunkte (fluid-kristalliner Koexistenzbereich und vollkristalliner Bereich) sowie die Lage des Glasübergangspunktes konnte durch unterschiedliche Methoden genau bestimmt und durch die Messung der Gleichgewichtsstrukturen und der Dynamik im Gleichgewichtsfluid bestätigt werden. Die Kenntnis um diese charakteristischen Phasenübergangspunkte bildete die Grundvoraussetzung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der homogenen und heterogenen Kristallisation, der Verglasung sowie der dynamischen Eigenschaften stabiler und metastabiler Schmelzen.

Die Untersuchung der heterogenen Nukleation an einem flachen Substrat ergab eine verschwindende Nukleationsbarriere und eine vollständige Benetzung mit einem kristallinen Layer von Partikeln. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Vorhersagen aus Theorie, Simulation und konfokalmikroskopischen Messungen. Die NRD der heterogenen Nukleation übersteigen dabei die der homogenen Nukleation um mehrere Größenordnungen. Trotz der verschwindenden Nukleationsbarriere für den Wandkristall wird, im Gegensatz zur Wandnukleation in ladungsstabilisierten, kolloidalen Systemen, die resultierende Struktur von homogen nukleierten Kristallen dominiert und kann mit einem diffusionslimitierten Wachstum der Kristallite in HK-Systemen erklärt werden.

Die Vorarbeiten und ersten Testmessungen zur heterogenen Nukleation an sphärischen Seed-Partikeln zeigten, dass deren Einfluss auf die Kristallisationskinetik mittels zeitaufgelöster SLS gemessen werden kann. Die Resultate bestätigen, dass die Seed-Partikel eine kritische Größe überschreiten müssen, um die Kristallisation zu beschleunigen. Erstmals wurde der Einfluss der Seed-Konzentration auf die Kinetik und das resultierende, polykristalline Gefüge, die Mikrostruktur, untersucht. Die Resultate stimmen qualitativ mit den Untersuchungen an ladungsstabilisierten Systemen überein.

Durch die systematische Untersuchung der Erstarrungskinetik kristallisierender Proben konnte das mehrstufige Kristallisationsszenario etabliert werden. Der Mechanismus der Kristallisation einer unterkühlten Schmelze erfolgt im Gegensatz zu den Annahmen der klassischen Nukleationstheorie nicht über die direkte Nukleation eines kristallinen Keims, sondern über die Nukleation vorkristallin geordneter Objekte, sogenannter Precursor. Diese unterscheiden sich signifikant von der umgebenden Schmelze, weisen aber noch nicht die volle Symmetrie der thermodynamisch stabilen kristallinen Phase auf. In einem zweiten Schritt kommt es innerhalb der Precursor zu einer Konvertierung der strukturellen Anordnung der Partikel in eine langreichweitig kristalline Ordnung. Diese Stufe des Kristallisationsszenarios stellt die eigentliche Kristallnukleation dar und wird daher als Hauptkristallisationsphase bezeichnet. An die Hauptkristallisationsphase schließt sich die Reifungsphase an, in der die Anzahl der Korngrenzen im polykristallinen Gefüge verringert wird.

Die Messungen der Erstarrungskinetik über den Glasübergangspunkt hinaus zeigen klar, dass ein kolloidales HK-Glas eine zeitliche Entwicklung sowohl der dynamischen Eigenschaften als auch der strukturellen Eigenschaften aufweist. Ein Vergleich dieser Daten mit den Daten aus den Kristallisationskinetikmessungen zeigt, dass es beim Verglasen einer Probe ebenfalls zur Nukleation von Precursoren kommt. Die Precursor-nukleation ist daher ein fundamentaler Prozess in beiden Verfestigungsszenarien. Ein Glas wird üblicherweise als langzeitstabiler, metastabiler Zustand angesehen, dessen physikalische Eigenschaften sich von denen einer metastabilen Schmelze nicht unterscheiden. Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnte erstmals nachgewiesen werden, dass zumindest Teile des Kristallisationsprozesses in Form der Precursor-nukleation beim Glasübergang eine Rolle spielen. Im Unterschied zu kristallisierenden Proben bleibt allerdings die Konvertierung zuvor nukleierten Precursor in Kristallite im Rahmen der Messzeit aus. Durch die ergänzenden Messungen der dynamischen Eigenschaften, durchgeführt von S. Golde, konnte eine klare Korrelation der strukturellen und dynamischen Eigenschaften bei der Erstarrung nachgewiesen werden. Die Resultate beider Messungen werfen ein neues Licht auf ein bisher nicht verstandenes Phänomen in HK-Gläsern: Der Vergleich beider Experimente zeigt, dass das Ageing-Phänomen mit der Nukleation von Precursoren zusammenhängt.

Durch die quantitative Analyse der Erstarrungskinetiken wurden im Rahmen dieser Arbeit neben den Kristall-NRD erstmals Ratendichten für die Precursor-nukleation bis über den Glasübergangspunkt hinaus bestimmt. Die Resultate bestätigen das bekannte Phänomen, dass die Kristall-NRD aus Experiment und Simulation insbesondere bei niedrigen Unterkühlungen eine sehr große Diskrepanz aufweisen. Der Ausdruck der CNT, die eine konstante Grenzflächenspannung beim Nukleationsvorgang zu Grunde legt, kann die gemessenen NRD nicht beschreiben. Die durchgeführten Analysen zeigen, dass diese Annahme bei der Kristallisation nicht erfüllt ist und die fluid-kristalline Grenzflächenspannung unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen einen linearen Anstieg mit der Unterkühlung aufweist. Daher wurde der analytische Ausdruck der CNT um eine volumenbruchabhängige Grenzflächenspannung erweitert. Mit dem erweiterten Ausdruck konnten sowohl die Ratendichten der Kristall- als auch der Precursor-nukleation gut beschrieben werden, was darauf schließen lässt, dass es sich in beiden Fällen um einen Boltzmann-aktivierten Prozess handelt.

Um möglichen Ursachen für den von der CNT abweichenden Nukleationsprozessen in HK-Systemen nachzugehen, wurde die kollektive Partikeldynamik stabiler und metastabiler Schmelzen untersucht. Anhand der Flussdichte-AKF (CCCF) konnte nachgewiesen werden, dass sich die kollektive Partikeldynamik in stabilen und metastabilen Schmelzen signifikant unterscheiden. Bei Überschreitung des Gefriervolumenbruchs kommt es in metastabilen Fluiden zu einer Separation der Dynamik in mindestens zwei Fraktionen. Abweichungen treten dabei zunächst auf der am stärksten besetzten Mode und somit am Strukturfaktormaximum auf. Mit steigender Unterkühlung nimmt sowohl die Anzahl der abweichenden Moden als auch die Stärke der Abweichungen zu. Die Untersuchungen bestätigen die Resultate von Martinez und van Megen [139] und werden durch die Computersimulationen von Sanz et al. gestützt. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass die metastabile Schmelze nicht länger homogen und somit eine Grundvoraussetzung der CNT nicht erfüllt ist. Diese Veränderung könnte eine mögliche Erklärung für die von der CNT abweichenden experimentellen NRD sein.

Im stabilen Fluid können die streuvektorabhängigen CCCF und somit die Relaxationen der Flussdichte-AKF durch ein Reskalierungsverfahren mit einer volumenbruchabhängigen Masterkurve beschrieben werden. Diese Masterkurven folgen dem funktionalen Zusammenhang einer gestreckten Exponentialfunktion (KWW-Funktion). Die Resultate der Anpassung einer KWW-Funktion an die Masterkurven belegen, dass die charakteristischen Zeiten der Relaxation mit zunehmendem Volumenbruch abnehmen

und die Amplitude ansteigt. Zudem wird die Streckung (engl. stretching) stärker. Die durchgeführte quantitative Auswertung der Fitresultate zeigt Hinweise auf eine Singularität bei einem Volumenbruch, der identisch ist mit dem fluid-kristallinen Phasenübergangspunkt. Die Veränderung der kollektiven Dynamik bei Überschreitung bzw. das Auftreten einer Singularität am Gefriervolumenbruch kann empirisch als dynamisches Gefrierkriterium angesehen werden.

Ausblick Aus den Untersuchungen der Kristallisation und der Verglasung konnte ein Zusammenhang zwischen den strukturellen Heterogenitäten (Precursor) und der ensemblegemittelten Dynamik (Ageing) nachgewiesen werden. Die Frage nach der direkten Korrelation von strukturellen und dynamischen Heterogenitäten kann allerdings noch nicht hinreichend beantwortet werden. Räumlich aufgelöste DLS-Messungen, durchgeführt von S. Golde, an der von ihm realisierten MSCS zeigen, dass sich in metastabilen Schmelzen lokale Bereiche mit unterschiedlicher Dynamik ausbilden [70]. Durch den zur Zeit stattfindenden Umbau der MSCS sollte es in Zukunft möglich sein, sowohl räumlich aufgelöste DLS- als auch SLS-Messungen zeitgleich an mehreren Subensembles durchzuführen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, direkt die Korrelation von strukturellen und dynamischen Heterogenitäten zu untersuchen.

Bezüglich der heterogenen Nukleation ist geplant, den Einfluss der Seed-Größe sowie der Seed-Konzentration auf die Kristallisationskinetik und die resultierende Mikrostruktur zu untersuchen.

Die Untersuchung der Dynamik stabiler und metastabiler Schmelzen ladungsstabilisierter Systeme stellt den nächsten logischen Schritt dar, um die universelle Gültigkeit des dynamischen Gefrierkriteriums zu testen.

Literaturverzeichnis

- [1] *GESTIS-Stoffdatenbank des IFA*. <http://www.dguv.de/dguv/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp> (abgerufen am 25.03.2014 18:18 Uhr).
- [2] *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, Bd. 31. London Butterworth, 1972.
- [3] ACKERSON, B. J.: *Phase Transitions in Colloidal Suspensions: A Special Issue of the Journal Phase Transitions*. Taylor and Francis, 1990.
- [4] ACKERSON, B. J. und K. SCHÄTZEL: *Classical growth of hard-sphere colloidal crystals*. Physical Review E, 52:6448–6460, 1995.
- [5] AGRAWAL, R. und D. A. KOFKE: *Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence*. Molecular Physics, 85:23–42, 1995.
- [6] ALEXANDER, S., P. M. CHAIKIN, P. GRANT, G. J. MORALES, P. PINCUS und D. HONE: *Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory*. Journal of Chemical Physics, 80:5776–5781, 1984.
- [7] ALLEN, S. M. und W. CAHN: *A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening*. Acta Metallurgica, 27:1085–1095, 1979.
- [8] ANGELL, C. A.: *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*. Science, 267:1924–1935, 1995.
- [9] ASHCROFT, N. W. und D. C. LANGRETH: *Structure of Binary Liquid Mixtures. I*. Physical Review, 156:685–692, 1967.
- [10] ASHCROFT, N. W. und J. LEKNER: *Structure and Resistivity of Liquid Metals*. Physical Review, 145:83–90, 1966.
- [11] ASHCROFT, N. W. und D. N. MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007.
- [12] AUER, S. und D. FRENKEL: *Prediction of absolute crystal nucleation rate in hard-sphere colloids*. Nature, 407:1020–1023, 2001.
- [13] AUER, S. und D. FRENKEL: *Line tension controls wall-induced crystal nucleation in hard-sphere colloids*. Physical Review Letters, 91:015703, 2003.
- [14] AUER, S. und D. FRENKEL: *Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy*. Nature, 413:711–713, 2011.

- [15] BAKAI, A. S. und E. W. FISCHER: *Nature of long-range correlations of density fluctuations in glass-forming liquids*. Journal of Chemical Physics, 120:5235, 2004.
- [16] BAKKER, A. F. und C. P. LOWE: *The role of sound propagation in concentrated colloidal suspensions*. Journal of Chemical Physics, 116:5867–5876, 2002.
- [17] BANCHIO, A. J., J. BERGENHOLTZ und G. NÄGELE: *Rheology and Dynamics of Colloidal Suspensions*. Physical Review Letters, 82:1792–1795, 1999.
- [18] BANCHIO, A. J. und G. NÄGELE: *Short-time transport properties in dense suspensions: From neutral to charge-stabilized colloidal spheres*. Journal of Chemical Physics, 128:104903, 2008.
- [19] BANCHIO, A. J., G. NÄGELE und J. BERGENHOLTZ: *Viscoelasticity and generalized Stokes-Einstein relations of colloidal dispersions*. Journal of Chemical Physics, 111:8721, 1999.
- [20] BANCHIO, A. J., G. NÄGELE und J. BERGENHOLTZ: *Collective diffusion, self-diffusion and freezing criteria of colloidal suspensions*. Journal of Chemical Physics, 113:3381–3396, 2000.
- [21] BARTLETT, P.: *Fractionated crystallization in a polydisperse mixture of hard spheres*. Journal of Chemical Physics, 109:10970–10975, 1998.
- [22] BARTLETT, P.: *Freezing in polydisperse colloidal suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 12:A275–A280, 2000.
- [23] BARTSCH, E., V. FRENZ, J. BASCHNAGEL, W. SCHÄRTL und H. SILLESCU: *The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids. A mode coupling analysis*. Journal of Chemical Physics, 106:3743 – 3756, 1997.
- [24] BARTSCH, E., S. KIRSCH, P. LINDNER, T. SCHERER und S. STÖLKEN: *Spherical Microgel-Colloids - Hard Spheres from Soft Matter*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 102:1597–1602, 1998.
- [25] BAXTER, R. J.: *Ornstein Zernike Relation and Percus Yevick Approximation for Fluid Mixtures*. Journal of Chemical Physics, 52:4559–4562, 1970.
- [26] BECHINGER, C.: *Entropische Kräfte: Warum sich repulsiv wechselwirkende Teilchen anziehen können*. Physikalische Blätter, 55:53–56, 1999.
- [27] BECKER, R. und W. DÖRING: *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*. Annalen der Physik, 416:719–752, 1935.
- [28] BENES, K., P. TONG und B. J. ACKERSON: *Sedimentation, Péclet number, and hydrodynamic screening*. Physical Review E, 76:056302, 2007.
- [29] BERNE, B. J. und R. PECORA: *Dynamic light scattering*. R. E. Krieger Publishing Company, 1990.
- [30] BERTHIER, L. und G. BIROLI: *Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials*. Reviews of Modern Physics, 83:587–645, 2011.
- [31] BEURTEN, P. VAN und A. VRIJ: *Polydispersity effects in the small-angle scattering of concentrated solutions of colloidal spheres*. Journal of Chemical Physics, 74:2744–2748, 1981.

- [32] BIRDI, K. S. (Hrsg.): *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 2009.
- [33] BLAADEREN, PEETERSMANS, MARET und DHONT.: *Longtime selfdiffusion of spherical colloidal particles measured with fluorescence recovery after photobleaching*. Journal of Chemical Physics, 96:4591–4603, 1992.
- [34] BOER, WEERD, THOENES und GOOSSENS: *Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering*. Particle & Particle Systems Characterization, 4:14–19, 1987.
- [35] BOLHUIS, P. G. und D. A. KOFKE: *Monte Carlo study of freezing of polydisperse hard spheres*. Physical Review E, 54:634–643, 1996.
- [36] BORSALI, R. und R. PECORA (Hrsg.): *Soft-Matter Characterization*. Springer, 2008.
- [37] BRYANT, G., S. R. WILLIAMS, L. QIAN, I. K. SNOOK, E. PEREZ und F. PINCET: *How hard is a colloidal hard-sphere interaction?*. Physical Review E, 66:060501, 2002.
- [38] CACCIUTO, A., S. AUER und D. FRENKEL: *Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions*. Nature, 428:404–406, 2004.
- [39] CARNAHAN, N. F. und K. E. STARLING: *Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres*. Journal of Chemical Physics, 51, 1969.
- [40] CARROL und PATTERSON: *THE DISTRIBUTION OF RELAXATION FREQUENCIES FROM PHOTON-CORRELATION SPECTROSCOPY NEAR THE GLASS-TRANSITION*. Journal of Chemical Physics, 82:9–13, 1985.
- [41] CHENG, Z., P. CHAIKIN, W. RUSSEL, W. MEYER, J. Z. R. ROGERS und R. OTTEWILL: *Phase diagram of hard spheres*. Materials & Design, 22:529–534, 2001.
- [42] CHENG, Z., P. M. CHAIKIN, J. ZHU, W. B. RUSSEL und W. V. MEYER: *Crystallization kinetics of hard spheres in microgravity in the coexistence regime: Interactions between growing crystallites*. Physical Review Letters, 88:015501, 2002.
- [43] CIPELLETTI, BISSIG, TRAPPE, BALLESTA und MAZOYER: *Time-resolved correlation a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15:257–262, 2003.
- [44] COSLOVICH, D. und G. PASTORE: *Understanding fragility in supercooled Lennard-Jones mixtures. I. Locally preferred structures*. Journal of Chemical Physics, 127:124504–1 – 124504–13, 2007.
- [45] DAS, S. P.: *Statistical Physics of Liquids at Freezing and Beyond*. Cambridge University Press, 1 Aufl., 2011.
- [46] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 4 Aufl., 2010.
- [47] DHONT, J. K. G.: *Multiple Rayleigh-Gans-Debye scattering in colloidal systems-general theory and static light scattering*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 120:238–262, 1983.

- [48] DHONT, J. K. G.: *An Introduction to Dynamics of Colloids (Studies in Interface Science)*. Elsevier Science, 1996.
- [49] DIJKSTRA, M.: *Capillary Freezing or Complete Wetting of Hard Spheres in a Planar Hard Slit?*. Physical Review Letters, 93:108303, 2004.
- [50] DUIJNEVELDT, J. S. VAN: *Phase transitions in colloidal suspensions; Transition de phases dans les suspensions colloïdales; Fase-overgangen in colloïdale suspensies*. Doktorarbeit, University Utrecht, 1995.
- [51] DUIJNEVELDT, J. S. VAN und H. N. W. LEKKERKERKER: *Science and Technology of Crystal Growth*. Kluwer Academic, 1995.
- [52] ECKERT, T.: *Untersuchungen zur Glasübergangsdynamik kolloidaler Systeme mit extrem kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004.
- [53] EDIGER, M. D.: *Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids*. Annual Review of Physical Chemistry, 51:99–128, 2000.
- [54] ENGELBRECHT, A., RAFAELLA und H. J. SCHÖPE: *Heterogeneous and homogeneous crystal nucleation in a colloidal model system of charged spheres at low metastabilities*. Soft Matter, 12:5685–5690, 2011.
- [55] ENGELBRECHT, A. und H. J. SCHÖPE: *Experimental visualization of inoculation using a charged colloidal model system*. Soft Matter, 8:11034–11037, 2012.
- [56] FEIDENHANS'L, R.: *Surface structure determination by X-ray diffraction*. Surface Science Reports, 10:108–155, 1989.
- [57] FILION, L., M. HERMES, R. NI und M. DIJKSTRA: *Crystal nucleation of hard spheres using molecular dynamics, umbrella sampling, and forward flux sampling: A comparison of simulation techniques*. Journal of Chemical Physics, 133:244115, 2010.
- [58] FISCHER, E., A. BAKAIB, A. PATKOWSKI, W. STEFFEN und L. REINHARDT: *Heterophase fluctuations in supercooled liquids and polymers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 307-310:584–601, 2002.
- [59] FLETCHER, N. H.: *Size Effect in Heterogeneous Nucleation*. Journal of Chemical Physics, 29:572–576, 1958.
- [60] FRANCIS, P. S., S. MARTIN, G. BRYANT, W. VAN MEGEN und P. A. WILKSCH: *A Bragg scattering spectrometer for studying crystallization of colloidal suspensions*. Review of Scientific Instruments, 11:3878 – 3884, 2002.
- [61] FRENKEL, D., R. J. VOS, C. G. KRUIF und A. VRIJ: *Structure factors of polydispers systems of hard spheres: A comparison of Monte Carlo simulations and Percus-Yevick theory*. Journal of Chemical Physics, 84:4625–4630, 1986.
- [62] FRENKEL, J.: *A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena*. Journal of Chemical Physics, 7:538–547, 1939.

- [63] FUCHS, M.: *MCT Results for a simple liquid at the glass transition*. Transport Theory and Statistical Physics, 24:855–880, 1995.
- [64] FUCHS, M.: *Relaxation Kinetics in Supercooled Liquids-Mode Coupling Theory and Its Experimental Tests*. Transport theory and statistical physics, 24:855–880, 1995.
- [65] GASSER, U.: *Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21:203101, 2009.
- [66] GASSER, U., E. R. WEEKS, A. SCHOFIELD, P. N. PUSEY und D. A. WEITZ: *Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization*. Science, 292:258–262, 2001.
- [67] GAYLOR, K. J., I. K. SNOOK, W. J. VAN MEGEN und R. O. WATTS: *Dynamics of colloidal systems: time-dependent structure factors*. Journal of Chemical Physics A, 13:2513, 1980.
- [68] GENNES, P. G. DE: *Liquid dynamics and inelastic neutron scattering*. Physica, 25:825–839, 1959.
- [69] GOLDE, S.: *Multispeckle Correlation Spectroscopy*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012.
- [70] GOLDE, S., M. FRANKE und H. J. SCHÖPE: *Space-resolved dynamic light scattering probing inhomogeneous dynamics in soft matter*. AIP Conference Proceedings, 1518:304–307, 2013.
- [71] GRAHAM, T.: *Liquid Diffusion Applied to Analysis*. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 151:183–224, 1861.
- [72] GRÁNÁSY, L. und G. I. TÓTH: *CRYSTALLIZATION: Colloidal suspense*. Nature Physics, 10:12–14, 2014.
- [73] GROSS, R. und A. MARX: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [74] GÖTZE, W.: *Liquids, Freezing and Glass Transition*, Kap. Aspects of structural glass Transition. Elsevier Science Publisher B.V., 1991.
- [75] GÖTZE, W. und M. LÜCKE: *Dynamical current correlation functions of simple classical liquids for intermediate wave numbers*. Physical Review A, 11:2173–2190, 1975.
- [76] GÖTZE, W. und L. SJÖGREN: *Beta-Relaxation at the Glass Transition of Hard-Spherical Colloids*. Physical Review A, 43:5442–5448, 1991.
- [77] HANSEN, J. P. und I. R. MCDONALD: *Theory of simple liquids*. Academic Press, 3 Aufl., 1986.
- [78] HANSEN, J. P. und I. R. MCDONALD: *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*. Academic Press, 4 Aufl., 2013.
- [79] HANSEN, J. P. und L. VERLET: *Phase Transitions of the Lennard-Jones-System*. Physical Review, 184:151–161, 1969.
- [80] HARLAND, J. L.: *Kinetics of the Fluid to Crystal Transition in Dense, Hard Sphere, Colloidal Suspensions*. Doktorarbeit, Royal Melbourne Institute of Technology, 1998.
- [81] HARLAND, J. L., S. I. HENDERSON, S. M. UNDERWOOD und W. VAN MEGEN: *Observation of Accelerated Nucleation in Dense Colloidal Fluids of Hard Sphere Particles*. Physical Review Letters, 75:3572–3575, 1995.

- [82] HARLAND, J. L. und W. VAN MEGEN: *Crystallization kinetics of suspensions of hard colloidal spheres*. Physical Review E, 55:3054–3067, 1997.
- [83] HE, Y., B. J. ACKERSON, W. VAN MEGEN, S. M. UNDERWOOD und K. SCHÄTZEL: *Dynamics of crystallization in hard-sphere suspensions*. Physical Review E, 54:5286–5297, 1996.
- [84] HELLER, W.: *Remarks on Refractive Index Mixture Rules*. Journal of Physical Chemistry, 69:1123–1129, 1965.
- [85] HENDERSON, S., T. MORTENSEN, S. UNDERWOOD und W. VAN MEGEN: *Effect of particle size distribution on crystallisation and the glass transition of hard sphere colloids*. Physica A, 233:102–116, 1996.
- [86] HERLACH, D. M., I. KLASSEN, P. WETTE und D. HOLLAND-MORITZ: *Colloids as model systems for metals and alloys: a case study of crystallization*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22:153101, 2010.
- [87] HEYMANN, A.: *Statische Lichtstreuung zur Untersuchung von kristallisierenden Hartkugellkolloiden*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1997.
- [88] HEYMANN, A., C. SINN und T. PALBERG: *Particle characterization using multiple scattering decorrelation methods: Hard-sphere model system*. Physical Review E, 62:813–820, 2000.
- [89] HEYMANN, A., A. STIPP, C. SINN und T. PALBERG: *Observation of oriented close-packed lattice planes in polycrystalline hard-sphere solids*. Journal of Colloid and Interface Science, 207:119–127, 1998.
- [90] HOLLINGSWORTH, M. D.: *Crystal engineering: from structure to function*. Science, 295:2410–2413, 2002.
- [91] HOOVER, W. G. und F. H. REE: *Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres*. Journal of Chemical Physics, 49:3609–3617, 1968.
- [92] HÄRTEL, A., M. OETTEL, R. E. ROZAS, S. U. EGELHAAF, J. HORBACH und H. LÖWEN: *Tension and Stiffness of the Hard Sphere Crystal-Fluid Interface*. Physical Review Letters, 108:226101, 2012.
- [93] HUNTER, G. L. und E. R. WEEKS: *The physics of the colloidal glass transition*. Reports on Progress in Physics, 75:066501, 2012.
- [94] IACOPINI, S., T. PALBERG und H. J. SCHÖPE: *Crystallization kinetics of polydisperse hard-sphere-like microgel colloids: Ripening dominated crystal growth above melting*. Journal of Chemical Physics, 130:084502, 2009.
- [95] JACKSON, K. A.: *Crystal Growth: An Introduction*, Kap. Nucleation and Atomic kinetic. North-Holland, 1973.
- [96] JAMES, R. W.: *The optical principles of the diffraction of x-rays*. G. Bell, 1965.
- [97] KACHAR, EVANS und NINHAM: *Video enhanced differential interference contrast microscopy: a new tool for the study of association colloids and prebiotic assemblies*. Journal of Colloid and Interface Science, 100:287–301, 1984.

- [98] KASPER, BARTSCH und SILLESCU: *Self-diffusion in concentrated colloid suspensions studied by digital video microscopy of core-shell tracer particles*. *Langmuir*, 14:5004–5010, 1998.
- [99] KAWASAKI, T. und H. TANAKA: *Formation of a crystal nucleus from liquid*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107:14036–14041, 2010.
- [100] KEGEL, W. K.: *Crystallization in Glassy Suspensions of Colloidal Hard Spheres*. *Langmuir*, 16:939–941, 2000.
- [101] KELTON, K. und A. GREER: *Nucleation in Condensed Matter*. Elsevier, 2010.
- [102] KELTON, K. F. *Solid State Physics*, 45, 1993.
- [103] KERKER, M.: *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*. Academic Press, 1969.
- [104] KIRSCH, S., A. DÖRK, E. BARTSCH, H. SILLESCU, K. LANDFESTER und H. W. SPIESS: *Synthesis and characterization of highly cross-linked, monodisperse core-shell and inverted core-shell colloidal particles. Polystyrene/poly(tert-butyl acrylate) core-shell and inverse core-shell particles*. *Macromolecules*, 32:4508–4518, 1999.
- [105] KIRSCH, S., V. FRENZ, W. SCHÄRTL, E. BARTSCH und H. SILLESCU: *Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes*. *Journal of Chemical Physics*, 104:1758–1761, 1996.
- [106] KOHLRAUSCH: *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*. *Annalen der Physik und Chemie*, 91:56–82, 1854.
- [107] KRUIF, C. G. DE, W. J. BRIELS, R. P. MAY und A. VRIJ: *Hard-Sphere Colloidal Silica Dispersions. The Structure Factor Determined with SANS*. *Langmuir*, 4:668–676, 1988.
- [108] LADD, A. J. C.: *Hydrodynamic transport coefficients of random dispersions of hard spheres*. *Journal of Chemical Physics*, 93:3484–3494, 1990.
- [109] LAIRD, B. B. und R. L. DAVIDCHACK: *Wall-Induced Prefreezing in Hard Spheres: A Thermodynamic Perspective*. *Journal Physical Chemistry C*, 111:15952–15956, 2007.
- [110] LANGE, E., J. B. CABALLERO, A. PUERTAS und M. FUCHS: *Comparison of structure and transport properties of concentrated hard and soft sphere fluids*. *Journal of Chemical Physics*, 130:174903, 2009.
- [111] LANGFORD, J. I. und A. J. C. WILSON: *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*. *Journal of Applied Crystallography*, 11:102–113, 1978.
- [112] LEBOWITZ, J. L.: *Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres*. *Physical Review*, 133:A895–A899, 1964.
- [113] LECHNER, W., C. DELLAGO und P. G. BOLHUIS: *Role of the Prestructured Surface Cloud in Crystal Nucleation*. *Physical Review Letters*, 106:085701, 2011.

- [114] LEDERER, A., M. FRANKE und H. J. SCHÖPE: *Heterogeneous nucleation and microstructure formation in colloidal model systems with various interactions*. The European Physical Journal Special Topics, 223:389–407, 2014.
- [115] LEDERER, A. und H. J. SCHÖPE: *Easy-use and low-cost fiber-based two-color dynamic light-scattering apparatus*. Physical Review E, 85:031401, 2012.
- [116] LEOCMACH, M. und H. TANAKA: *Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition*. Nature Communications, 3:974, 2012.
- [117] LIDE, D. R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics (75th Edition)*. CRC Press, 1995.
- [118] LIFSHITZ, I. M. und V. V. SLYOZOV: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 19:35–50, 1961.
- [119] LINDEMANN, F. A.: *Über die Berechnung der molekularen Eigenfrequenzen*. Physikalische Zeitschrift, 11:609, 1910.
- [120] LINDNER, P. und T. ZEMB (Hrsg.): *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier, 2002.
- [121] LIONBERGER, R. A. und W. B. RUSSEL: *High frequency modulus of hard sphere colloids*. Journal of Rheology, 38:1885, 1994.
- [122] LIOU, K.-N.: *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Academic Press, 2 Aufl., 2002.
- [123] LUTHER, H. und G. WÄCHTER: *Preparation and physical measured values of alkyl-substituted naphthalene*. Chemische Berichte-Recueil, 82:161–176, 1949.
- [124] LÖWEN, H.: *Melting, freezing and colloidal suspensions*. Physics Reports, 237:249–324, 1994.
- [125] LÖWEN, H.: *Natur-, Ingenieur- und Wirtschaftswissenschaften Vorträge N 443*, Kap. Theorie der kolloidalen Systeme, S. 7–26. Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften, 2000.
- [126] LÖWEN, H., T. PALBERG und R. SIMON: *Dynamical criterion for freezing of colloidal liquids*. Physical Review Letters, 70:1557–1560, 1993.
- [127] MARCH, N. H. und M. P. TOSI: *Introduction to Liquid State Physics*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1 Aufl., 2002.
- [128] MARTIN, S., G. BRYANT und W. VAN MEGEN: *Crystallization kinetics of polydisperse colloidal hard spheres: Experimental evidence for local fractionation*. Physical Review E, 67:061405, 2003.
- [129] MARTINEZ, V.: *New Insights into the Mechanisms of Crystallisation and Vitriification - a Dynamic Light Scattering Study of Colloidal Hard Spheres*. Doktorarbeit, Applied Physics School of Applied Sciences, RMIT University Melbourne, Australia, 2009.
- [130] MARTINEZ, V. und W. VAN MEGEN: *Aging dynamics of colloidal hard sphere glasses*. Journal of Chemical Physics, 133:114906, 2010.
- [131] MARTINEZ, V. A., G. BRYANT und W. VAN MEGEN: *Slow Dynamics and Aging of a Colloidal Hard Sphere Glass*. Physical Review Letters, 101:135702, 2008.

- [132] MASRI, D. E., M. PIERNO, L. BERTHIER und L. CIPELETTI: *Ageing and ultra-slow equilibration in concentrated colloidal hard spheres*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17:S3543–S3549, 2005.
- [133] MAU, S.-C. und D. A. HUSE: *Stacking entropy of hard-sphere crystals*. Physical Review E, 59:4396–4401, 1999.
- [134] MEGEN, W. VAN: *Freezing, melting and the glass transition in a suspension of hard spheres*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14:7699–7717, 2002.
- [135] MEGEN, W. VAN: *Dynamical perspective of the freezing transition of a suspension of hard spheres from the velocity autocorrelation function*. Physical Review E, 73:020503, 2006.
- [136] MEGEN, W. VAN: *Random-walk analysis of displacement statistics of particles in concentrated suspensions of hard spheres*. Physical Review E, 73:011401, 2006.
- [137] MEGEN, W. VAN und B. J. ACKERSON: *Comparison of Bragg and SALS studies of crystallization in suspensions of hard spheres*. Progress in Colloid and Polymer Science, 104:97, 1997.
- [138] MEGEN, W. VAN und G. BRYANT: *Dynamical heterogeneity and the freezing transition in hard-sphere suspensions: Further analysis of the mean square displacement and the velocity autocorrelation function*. Physical Review E, 76:021402, 2007.
- [139] MEGEN, W. VAN, V. MARTINEZ und G. BRYANT: *Scaling of the Space-Time Correlation Function of Particle Currents in a Suspension of Hard-Sphere-Like Particles: Exposing When the Motion of Particles is Brownian*. Physical Review Letters, 103:258302, 2009.
- [140] MEGEN, W. VAN, T. MORTENSEN und G. BRYANT: *Change in relaxation scenario at the order-disorder transition of a colloidal fluid of hard spheres seen from the Gaussian limit of the self-intermediate scattering function*. Physical Review E, 72:031402, 2005.
- [141] MEGEN, W. VAN und P. N. PUSEY: *Dynamic light-scattering study of the glass transition in a colloidal suspension*. Physical Review A, 10:5429–5441, 1991.
- [142] MEGEN, W. VAN und S. UNDERWOOD: *Change in crystallization mechanism at the glass transition of colloidal spheres*. Nature, 362:616–618, 1993.
- [143] MEGEN, W. VAN und S. M. UNDERWOOD: *Glass transition in colloidal hard spheres. Measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent intermediate scattering function*. Physical Review E, 49:4206–4220, 1994.
- [144] MÜLLER, J. und T. PALBERG: *Probing slow fluctuations in nonergodic systems: Interleaved sampling technique*. Progress in Colloid and Polymer Science, 100:121–126, 1996.
- [145] MUTAFTSCHIEV, B.: *The Atomistic Nature Of Crystal Growth*. Springer, 2001.
- [146] NÄGELE, G.: *On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions*. Physics Reports, 272:215–372, 1996.
- [147] NÄGELE, G.: *The Physics of Colloidal Soft Matter*. Institute of Fundamental Technological Research Polish Academy of Sciences, 2004.

- [148] NÄGELE, G.: *Dynamics of Dispersion Colloids*. In: *Forth lecture session of the IGK*. International Research Training Group Soft Condensed Matter Physics of Model Systems University of Konstanz, Germany, 2005.
- [149] NOMARSKI, M. G.: *Microinterféromètre différentiel à ondes polarisées*. *Journal Physique Radium*, 16:9–13, 1955.
- [150] OSTWALD, W.: *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 22:289–330, 1897.
- [151] PALBERG, T., M. R. MAAROUFI, A. STIPP und H. J. SCHÖPE: *Micro-structure evolution of wall based crystals after casting of model suspensions as obtained from Bragg microscopy*. *Journal of Chemical Physics*, 137:094906, 2012.
- [152] PALBERG, T., R. SIMON, M. WÜRTH und P. LEIDERER: *Colloidal suspensions as model liquids and solids*. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 96:62–71, 1994.
- [153] PAULIN, S. E. und B. J. ACKERSON: *Observation of a phase transition in the sedimentation velocity of hard spheres*. *Physical Review Letters*, 64:2663–2666, 1990.
- [154] PECORA, R. (Hrsg.): *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Plenum Press, 1985. UH 5710 PEC1.
- [155] PEDERSEN, U. R., T. B. SCHRØDER, J. C. DYRE und P. HARROWELL: *Geometry of Slow Structural Fluctuations in a Supercooled Binary Alloy*. *Physical Review Letters*, 104:105701, 2010.
- [156] PESCHÉ, R., M. KOLLMANN und G. NÄGELE: *Brownian dynamics study of dynamic scaling and related freezing criteria in quasi-two-dimensional dispersions*. *Journal of Chemical Physics*, 114:8701–8707, 2001.
- [157] PHAM, K. N., S. U. EGELHAAF, A. MOUSSAID und P. N. PUSEY: *Ensemble-averaging in dynamic light scattering by an echo technique*. *Review of Scientific Instruments*, 75:2419–2431, 2004.
- [158] POON, W. C.: *Colloidal Glasses*. *MRS Bulletin*, S. 96–99, 2004.
- [159] POON, W. C. K., E. R. WEEKS und C. P. ROYALL: *On measuring colloidal volume fractions*. *Soft Matter*, 8:21–30, 2012.
- [160] POTUZAK, M., R. C. WELCH und J. C. MAURO: *Topological origin of stretched exponential relaxation in glass*. *Journal of Chemical Physics*, 135:214502, 2011.
- [161] PRASAD, V., D. SEMWOGERERE und E. R. WEEKS: *Confocal microscopy of colloids*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:113102, 2007.
- [162] PRONK, S. und D. FRENKEL: *Can stacking faults in hard-sphere crystals anneal out spontaneously?*. *Journal of Chemical Physics*, 110:4589–4592, 1999.
- [163] PRONK, S. und D. FRENKEL: *Large Difference in the Elastic Properties of fcc and hcp Hard-Sphere Crystals*. *Physical Review Letters*, 90:255501–, 2003.

- [164] PUERTAS, A. M.: *Aging of a hard-sphere glass: effect of the microscopic dynamics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22:104121, 2010.
- [165] PUSEY, P. N.: *Liquids, Freezing and Glass Transition*, Kap. Colloidal Suspensions. Elsevier Science Publisher B.V., 1991.
- [166] PUSEY, P. N.: *Suppression of multiple scattering by photon cross-correlation techniques*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4:177–185, 1999.
- [167] PUSEY, P. N.: *Colloidal glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20:494202, 2008.
- [168] PUSEY, P. N. und W. VAN MEGEN: *Detection of small polydispersities by photon correlation spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 80:3513–3520, 1984.
- [169] PUSEY, P. N. und W. VAN MEGEN: *Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*. Nature, 320:340–342, 1986.
- [170] PUSEY, P. N. und W. VAN MEGEN: *Dynamic light-scattering by non-ergodic media*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 157:705–741, 1989.
- [171] PUSEY, P. N., W. VAN MEGEN, P. BARTLETT, B. J. ACKERSON, J. G. RARITY und S. M. UNDERWOOD: *Structure of crystals of hard colloidal spheres*. Physical Review Letters, 63:2753–2756, 1989.
- [172] QIAN, M. und J. MA: *Heterogeneous nucleation on convex spherical substrate surfaces. A rigorous thermodynamic formulation of Fletchers classical model and the new perspectives derived*. Journal of Chemical Physics, 130:214709, 2009.
- [173] RAHMAN, A.: *COLLECTIVE COORDINATES IN CLASSICAL SYSTEMS*. Physical Review Letters, 19:420–421, 1967.
- [174] RAMOS, L. und L. CIPELETTI: *Intrinsic Aging and Effective Viscosity in the Slow Dynamics of a Soft Glass with Tunable Elasticity*. Physical Review Letters, 94:158301, 2005.
- [175] RAMÍREZ-GONZÁLEZ, P. und M. MEDINA-NOYOLA: *Aging of a homogeneously quenched colloidal glass-forming liquid*. Physical Review E, 82:061504, 2010.
- [176] RICHERT, R.: *Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14:R703–R738, 2002.
- [177] ROYALL, C. P., W. C. K. POON und E. R. WEEKS: *In search of colloidal hard spheres*. Soft Matter, 9:17–27, 2013.
- [178] RUSSEL, W. B., D. A. S. SAVILLE und W. R. SCHOWALTER: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [179] RUSSELL, E. und N. ISRAELOFF: *Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition*. Nature, 408:695–698, 2000.
- [180] RUSSO, J., A. C. MAGGS, D. BONN und H. TANAKA: *The interplay of sedimentation and crystallization in hard-sphere suspensions*. Soft Matter, 9:7369–7383, 2013.

- [181] RUSSO, J. und H. TANAKA: *The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids*. Scientific Reports, 2:505, 2012.
- [182] SANDOMIRSKI, K., S. WALTA, J. DUBBERT, E. ALLAHYAROV, A. SCHOFIELD, H. LÖWEN, W. RICHTERING und S. EGELHAAF: *Heterogeneous crystallization of hard and soft spheres near flat and curved walls*. The European Physical Journal Special Topics, 223:439–454, 2014. Heterogeneous Nucleation and Microstructure Formation: Steps Towards a System and Scale Bridging Understanding.
- [183] SANZ, E., C. VALERIANI, E. ZACCARELLI, W. C. K. POON, P. PUSEY und M. E. CATES: *Crystallization Mechanism of Hard Sphere Glasses*. Physical Review Letters, 106:215701, 2011.
- [184] SANZ, E., C. VALERIANIA, E. ZACCARELLI, W. C. K. POON und M. E. CATES: *Avalanches mediate crystallization in a hard-sphere glass*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013.
- [185] SCHILLING, T., S. DOROSZ, H. J. SCHÖPE und G. OPLETAL: *Crystallization in suspensions of hard spheres: a Monte Carlo and molecular dynamics simulation study*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23:194120, 2011.
- [186] SCHILLING, T., H. J. SCHÖPE, M. OETTEL, G. OPLETAL und I. SNOOK: *Precursor mediated crystallization in suspensions of hard spheres*. Physical Review Letters, 105:025701, 2010.
- [187] SCHÖPE, H. J.: *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000.
- [188] SCHÖPE, H. J., G. BRYANT und W. VAN MEGEN: *Two-step crystallization kinetics in colloidal hard-sphere systems*. Physical Review Letters, 96:175701, 2006.
- [189] SCHÖPE, H. J., G. BRYANT und W. VAN MEGEN: *Effect of polydispersity on the crystallization kinetics of suspensions of colloidal hard spheres when approaching the glass transition*. Journal of Chemical Physics, 127:084505, 2007.
- [190] SCHÖPE, H. J., MARNETTE, W. VAN MEGEN und G. BRYANT: *Preparation and Characterization of Particles with Small Differences in Polydispersity*. Langmuir, 23:11534–11539, 2007.
- [191] SCHÄRTL, W.: *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer, 2007.
- [192] SCHÄTZEL, K.: *Correlation Techniques in Dynamic Light Scattering*. Applied Physics B: Photophysics and Laser Chemistry, 42:193–213, 1987.
- [193] SCHÄTZEL, K.: *Suppression of Multiple Scattering by Photon Cross-correlation Techniques*. Journal of Modern Optics, 38:1849–1865, 1991.
- [194] SCHÄTZEL, K. und B. J. ACKERSON: *Density fluctuations during crystallization of colloids*. Physical Review E, 45:3766–3777, 1993.
- [195] SEAR, R. P.: *Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 19:033101, 2007.

- [196] SEGRÈ, P. N., O. P. BEHREND und P. N. PUSEY: *Short-time Brownian motion in colloidal suspensions: Experiment and simulation*. Physical Review E, 52:5070–5083, 1995.
- [197] SERGRÈ, P. N. und P. N. PUSEY: *Scaling of the Dynamic Scattering Function of Concentrated Colloidal Suspensions*. Physical Review Letters, 77:771–774, 1996.
- [198] SHAMBLIN, HANCOCK, D. P.: *Interpretation of Relaxation Time Constants for Amorphous Pharmaceutical Systems*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 89:417–427, 2000.
- [199] SINN, C., A. HEYMANN, A. STIPP und T. PALBERG: *Solidification kinetics in hard-sphere suspensions*. Progress in Colloid and Polymer Science, 118:266–275, 2001.
- [200] SIROTA, E. B., H. D. O. YANG, S. K. SINHA, P. M. CHAIKIN, J. D. AXE und Y. FUJII: *Complete phase diagram of a charged colloidal system: A synchrotron x-ray scattering study*. Physical Review Letters, 62:1524–1527, 1989.
- [201] SJÖGREN, W. G. G.: *Relaxation processes in supercooled liquids*. Reports on Progress in Physics, 55:241–375, 1992.
- [202] SOLLICH, P.: *Predicting phase equilibria in polydisperse systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14:R79–R117, 2002.
- [203] SOLLICH, P. und N. B. WILDING: *Crystalline Phases of Polydisperse Spheres*. Physical Review Letters, 104:118302, 2010.
- [204] SOOD, A. K.: *Solid State Physics Volume 45*. Academic, New York, 1991.
- [205] STIAKAKIS, E., A. WILK, J. KOHLBRECHER, D. VLASSOPOULOS und G. PETEKIDIS: *Slow dynamics, aging, and crystallization of multiarm star glasses*. Physical Review E, 81:020402–1–020402–4, 2010.
- [206] STIPP, A.: *Simultane Bragg- und Kleinwinkellichtstreuung an hartkugelähnlichen Kolloidsystemen*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1995.
- [207] STIPP, A.: *Untersuchungen zur Verfestigungskinetik in Suspensionen kolloidaler Partike*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004.
- [208] TAFFS, J., S. WILLIAMS, H. TANAKA und C. P. ROYALL: *Structure and kinetics in the freezing of nearly hard spheres*. Soft Matter, 9:297–305, 2013.
- [209] TAN, P., N. XU und L. XU: *Visualizing kinetic pathways of homogeneous nucleation in colloidal crystallization*. Nature Physics, 10:73–79, 2014.
- [210] TANAKA, H., T. KAWASAKI, H. SHINTANI und K. WATANABE: *Critical-like behaviour of glass-forming liquids*. Nature Materials, 9:324–331, 2010.
- [211] TARJUS, G., S. A. KIVELSON, Z. NUSSINOV und P. VIOT: *The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition: a review and critical assessment*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17:R1143–R1185, 2005.
- [212] THIELE, E.: *equation of state for hard spheres*. Journal of Chemical Physics, 39:474, 1963.

- [213] TRUSKETT, T. M., S. TORQUATO, S. SASTRY, P. G. DEBENEDETTI und F. H. STILLINGER: *Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems*. Physical Review E, 58:3083–3088, 1998.
- [214] TURNBULL, D.: *Kinetics of Heterogeneous Nucleation*. Journal of Chemical Physics, 18:198, 1950.
- [215] TURNBULL, D. und J. C. FISCHER: *Rate of Nucleation in Condensed Systems*. Journal of Chemical Physics, 17:71–73, 1949.
- [216] UNDERWOOD, S. M., J. R. TAYLOR und W. VAN MEGEN: *Sterically Stabilized Colloidal Particles as Model Hard Spheres*. Langmuir, 10:3550–3554, 1994.
- [217] VALERIANI, C., E. SANZ, P. N. PUSEY, W. C. K. POON, M. E. CATES und E. ZACCARELLI: *From compact to fractal crystalline clusters in concentrated systems of monodisperse hard spheres*. Soft Matter, 8:4960–4970, 2012.
- [218] VALERIANI, C., E. SANZ, E. ZACCARELLI, W. C. K. POON, M. CATES und P. N. PUSEY: *Crystallization and aging in hard-sphere glasses*. Journal of Physics: Condensed Matter, 19:194117, 2011.
- [219] VEKILOV, P. G.: *Nucleation*. Crystal Growth & Design, 10:5007–5019, 2010.
- [220] VEKILOV, P. G.: *The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution*. Nanoscale, 2:2346–2357, 2010.
- [221] VERLET, L. und J.-J. WEIS: *Equilibrium Theory of Simple Liquids*. Physical Review A, 5:939–952, 1972.
- [222] VERWEY, E. und J. OVERBEEK: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, 1948.
- [223] VILLENEUVE, V. W. A. DE, R. P. A. DULLENS, D. G. A. L. AARTS, E. GROENEVELD, J. H. SCHERFF, W. K. KEGEL und H. N. W. LEKKERKERKER: *Colloidal hard-sphere crystal growth frustrated by large spherical impurities*. Science, 309:1231–1233, 2005.
- [224] VILLENEUVE, V. W. A. DE, D. VERBOEKEND, R. P. A. DULLENS, D. G. A. L. AARTS, W. K. KEGEL und H. N. W. LEKKERKERKER: *Hard sphere crystal nucleation and growth near large spherical impurities*. Journal of Physics: Condensed Matter, 17:S3371–S3378, 2005.
- [225] VOLMER, M. und A. WEBER: *Keimbildung in übersättigten Gebilden*. Zeitschrift für Physik und Chemie, 119:277–301, 1926.
- [226] VRIJ, A.: *Light Scattering of a concentrated multicomponent system of hard spheres in the Percus-Yevick approximation*. Journal of Chemical Physics, 69:1742–1747, 1978.
- [227] VRIJ, A.: *Mixtures of hard spheres in the Percus-Yevick approximation - Light scattering at finite angles*. Journal of Chemical Physics, 71:3267–3270, 1979.
- [228] WERTHEIM, M. S.: *Exact Solution of Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres*. Physical Review Letters, 10:321, 1963.

- [229] WETTE, P.: *Eigenschaftskorrelationen in kolloidalen Festkörpern und Fluiden aus optischen Experimenten*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2005.
- [230] WETTE, P., A. ENGELBRECHT, R. SALH, I. KLASSEN, D. M. D. M. HERLACH, S. V. ROTH und H. J. SCHÖPE: *Competition between heterogeneous and homogeneous nucleation near a flat wall*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21:464115, 2009.
- [231] WETTE, P. und H. J. SCHÖPE: *Nucleation kinetics in deionized charged colloidal model systems: A quantitative study by means of classical nucleation theory*. Physical Review E, 75:051405, 2007.
- [232] WETTE, P., H. J. SCHÖPE und T. PALBERG: *Microscopic investigations of homogeneous nucleation in charged sphere suspensions*. Journal of Chemical Physics, 123:174902, 2005.
- [233] WIEMANN, M.: *Kolloidale Dispersionen, Charakterisierung ihrer physikalischen Eigenschaften und Untersuchung ihrer Glasübergänge*. Doktorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2013.
- [234] WILLIAMS, S. R., P. MCGLYNN, G. B. B. K. SNOOK und W. VAN MEGEN: *Dynamical signatures of freezing: Stable fluids, metastable fluids, and crystals*. Physical Review E, 74:031204, 2006.
- [235] WILLIAMS, S. R., G. B. B. K. SNOOK und W. VAN MEGEN: *Velocity Autocorrelation Functions of Hard-Sphere Fluids: Long-Time Tails upon Undercooling*. Physical Review Letters, 96:87801, 2006.
- [236] WOLDE, P. R. TEN und D. FRENKEL: *Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1:2191–2196, 1999.
- [237] WOLDE, P. R. TEN, M. J. RUIZ-MONTERO und D. FRENKEL: *Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling*. Journal of Chemical Physics, 104:9932–9947, 1996.
- [238] WOODCOCK, L. V.: *Glass transition in the hard-sphere model and Kauzmann's paradox*. Annals of the New York Academy of Sciences, 371:274–298, 1981.
- [239] YIANNOURAKOU, M., I. G. ECONOMOU und I. A. BITSANIS: *Phase equilibrium of colloidal suspensions with particle size dispersity: A Monte Carlo study*. Journal of Chemical Physics, 130:194902, 2009.
- [240] YIANNOURAKOU, M., I. G. ECONOMOU und I. A. BITSANIS: *Structural and dynamical analysis of monodisperse and polydisperse colloidal systems*. Journal of Chemical Physics, 133:224901, 2010.
- [241] YOSHIOKA, ASO und KOJIMA: *Usefulness of the Kohlrausch-Williams-Watts stretched exponential function to describe protein aggregation in lyophilized formulations and the temperature dependence near the glass transition temperature*. Pharmaceutical Research, 18:256–260, 2001.
- [242] YOUNG, D. A. und B. J. ALDER: *Studies in molecular dynamics. XVII. Phase diagrams for step potentials in two and three dimensions*. Journal of Chemical Physics, 70:473–481, 1979.

- [243] YUKALOV, V. I.: *Phase transitions and heterophase fluctuations*. Physics Reports, 208:395–489, 1991.
- [244] YUSTE, S. B., M. L. DE HARO und A. SANTOS: *Structure of hard-sphere metastable fluids*. Physical Review E, 5:4820–4825, 1996.
- [245] ZACCARELLI, E., C. VALERIANI, E. SANZ, W. C. K. POON, M. E. CATES und P. N. PUSEY: *Crystallization of Hard-Sphere Glasses*. Physical Review Letters, 103:135704, 2009.
- [246] ZEL'DOVICH, Y. B. *Acta Physicochim*, 18:1, 1943.
- [247] ZERNIKE, F.: *Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects*. Physica, 9:686–698, 1942.
- [248] ZERNIKE, F.: *Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects part II*. Physica, 9:974–986, 1942.
- [249] ZETTLEMOYER, A. (Hrsg.): *Nucleation*. Dekker, 1970.
- [250] ZHU, J., M. LI, R. ROGERS, W. MEYER, R. H. OTTEWILL, STS-73 SPACE SHUTTLE CREW, W. B. RUSSEL und P. M. CHAIKIN: *Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity*. Nature, 387:883–885, 1997.
- [251] ZIMAN, J. M.: *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press, 1979.
- [252] ZWANZIG, R.: *ELEMENTARY EXCITATIONS IN CLASSICAL LIQUIDS*. Physical Review, 156:190, 1967.

A. Anhang

A.1. Fotografien der Proben (CA519)

Abbildung A.1 zeigt eine Auswahl von kristallisierenden und verglasenden Proben der Partikelsorte CA519.

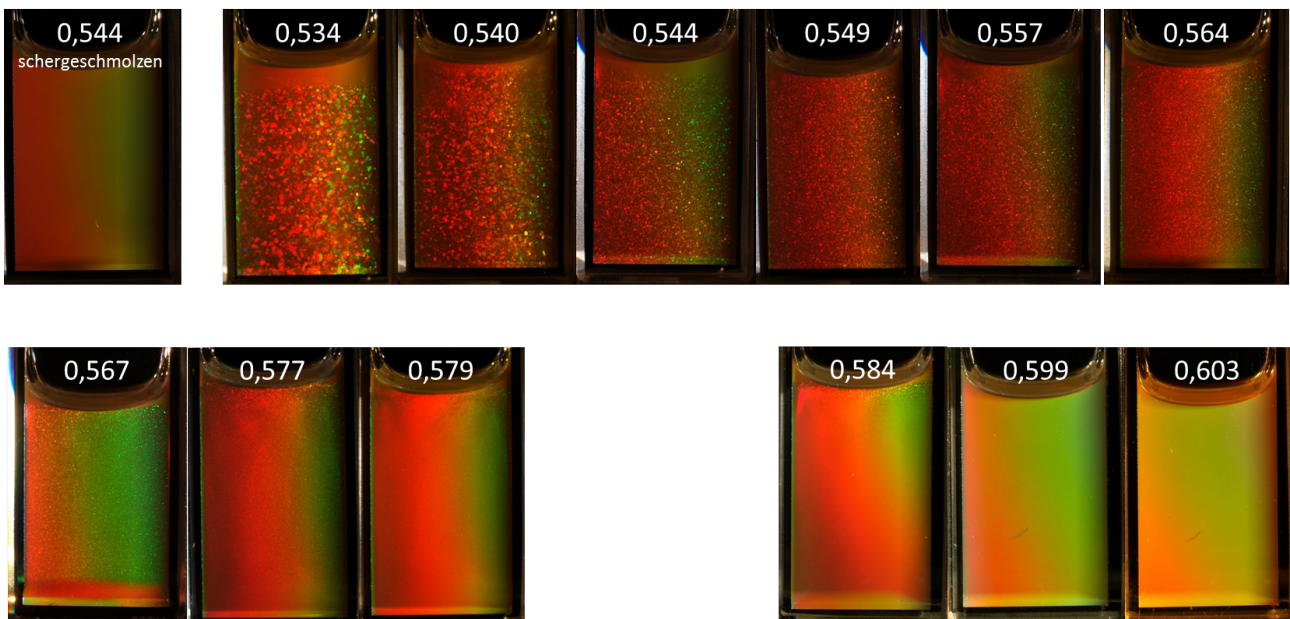


Abbildung A.1.: Die Fotografien der Proben im Volumenbruchbereich von $\Phi = 0,534$ bis $0,579$ wurden im Zeitbereich der Reifungsphase aufgenommen. Die Standzeit der Proben im Volumenbruchbereich von $\Phi = 0,584$ bis $\Phi = 0,603$ lag zum Zeitpunkt der Aufnahme zwischen drei und vier Wochen.

Die Proben wurden bei den Aufnahmen mit einer Weißlichtlampe von rechts hinten beleuchtet. Bei den nicht verglasenden Proben sind einzelne Kristallite erkennbar. Dabei nimmt die Kristallitgröße mit zunehmender Unterkühlung (von links nach rechts) ab. Die unterschiedlichen Farben der Bragg-Reflexe entstehen dadurch, dass Kristallite bei unterschiedlicher Orientierung die Bragg-Bedingungen für unterschiedliche Wellenlängen erfüllen. Dies führt dann zu einer konstruktiven Interferenz und der Reflex erscheint in der entsprechenden Farbe. Der Farbverlauf von blau nach rot innerhalb der Proben liegt darin begründet, dass blaues Licht stärker gestreut wird als rotes.

Die Glasproben unterscheiden sich optisch nicht wesentlich von der Probe wenige Minuten nach Beendigung des Scherschmelzens. Nach langen Standzeiten bilden sich im Meniskus kleine Kristallite, die auf den Fotografien allerdings nur schwer erkennbar sind. Der Effekt beruht darauf, dass die Suspension im Meniskus verdünnt und zusätzlich noch eine Grenzfläche Suspension-Luft vorhanden ist, die als Oberfläche für heterogenen Nukleation dient. Der Effekt der Kristallitbildung im Meniskus konnte in Arbeiten von Pusey und van Megen [169] ebenfalls beobachtet werden.

A.2. Probencharakterisierung MS118

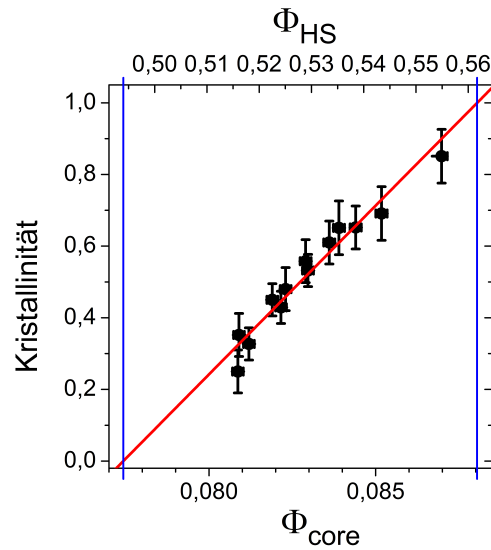


Abbildung A.2.: Kristallinität der Proben (MS118) aufgetragen gegen den Core-Volumenbruch (untere Skala) und dem Volumenbruch nach Quellung (obere Skala).

A.2.1. Gleichgewichtsphasendiagramm

Das Gleichgewichtsphasendiagramm wurde nach dem von Paulin und Ackerson entwickelten Verfahren bestimmt [153]. Weitere Details dazu finden sich in Kapitel 8.5.2. Daher werden hier nur die relevanten Ergebnisse präsentiert (Abbildung A.2). Aus den Werten der linearen Regression lässt sich der Core-Volumenbruch bei 0% kristalliner Phase bestimmen. Aus dem Fit ergibt sich ein Wert von

$$\Phi_f^{core} = 0,077 \pm 0,008$$

Bezogen auf den Gefriervolumenbruch von monodispersen, harten Kugeln von $\Phi_f = 0,494$ ergibt sich ein Quellungsgrad von

$$S = 6,4 \pm 0,6$$

.

A.2.2. Weitere Probencharakterisierung

Weitere Probencharakterisierungen wurde in der Arbeitsgruppe von E. Bartsch durch O. Thorwarth¹ durchgeführt. Hier sollen nur die relevanten Ergebnisse kurz präsentiert werden.

Für den hydrodynamischen Radius ergibt sich ein Wert von $a_h = 370 \pm 4nm$. Aus TEM-Messungen an in H_2O dispergierten Partikeln ergibt sich ein Radius von $a_{H_2O} = 224nm$ und eine Radienpolydispersität von $\sigma_{Radius} = 2,8\%$.

¹ottilie.thorwarth@physchem.uni-freiburg.de

A.3. Probencharakterisierung KS62

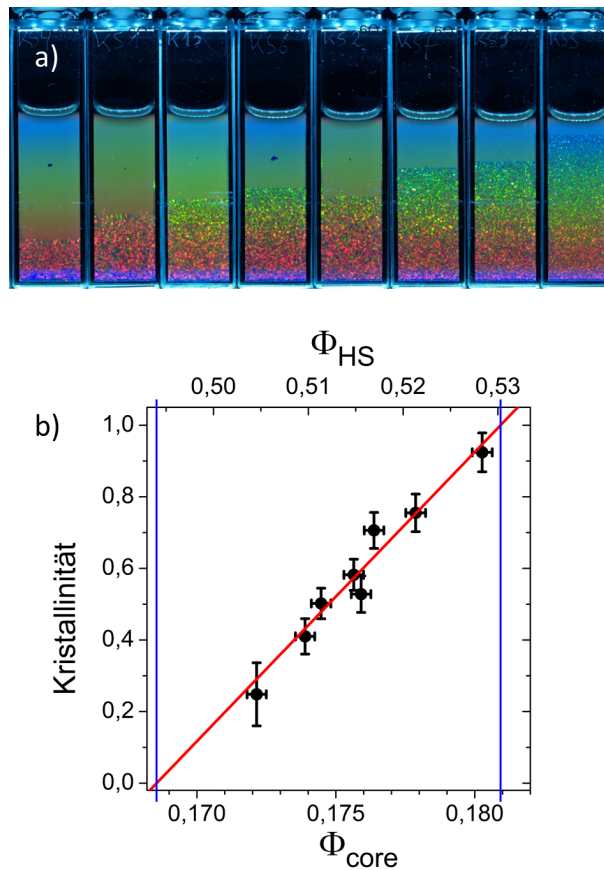


Abbildung A.3.: a) Fotografie der präparierten Phasendiagrammsproben (KS62) nach 83 Tagen Standzeit. Der Volumenbruch nimmt von links nach rechts zu.

b) Kristallinität der Proben (KS62) aufgetragen gegen den Core-Volumenbruch (untere Skala) und dem Volumenbruch nach Quellung (obere Skala).

A.3.1. Gleichgewichtsphasendiagramm

Das Phasendiagramm für die Partikelorte KS62 wurde in gleicher Art und Weise bestimmt. Der resultierende Graph ist in Abbildung A.3 zu finden. Aus der linearen Regression ergibt sich der Gefriercorevolumenbruch zu

$$\Phi_f^{core} = 0,1686 \pm 0,0241$$

und bezogen auf den Gefriervolumenbruch harter Kugeln ein Quellungsfaktor von

$$S = 2,93 \pm 0,42$$

A.3.2. Weitere Probencharakterisierung

Aus Partikelformfaktormessungen durchgeführt in der Arbeitsgruppe von E. Bartsch von O. Thorwarth^{II} und in unserer Arbeitsgruppe ergibt sich ein Lichtstreuradius von $R_{LS} = 423 \pm 20 \text{ nm}$. Der

^{II}ottilie.thorwarth@physchem.uni-freiburg.de

A. Anhang

relativ große Fehler ergibt sich dadurch, dass die Partikelsorte KS62 einen Kern-Schale-Effekt auf Grund der zweistufigen Synthese aufweist. Bei der Synthese wurde auf eine bereits vorhandene Partikelsorte (MS97) in einem zweiten Syntheseschritt eine weitere Schicht von vernetzten Polystyrol aufgebracht. Für Details zur Synthese wird an E. Bartsch verwiesen^{III}.

Für die TEM-Messungen an den Partikeln geben Bartsch et al. ein Radius von $a_{TEM} = 302 \text{ nm}$ und eine Radienpolydispersität von $\sigma_{Radius} = 7,2\%$ an.

^{III}eckhard.bartsch@physchem.uni-freiburg.de

A.4. Justage der Anlage

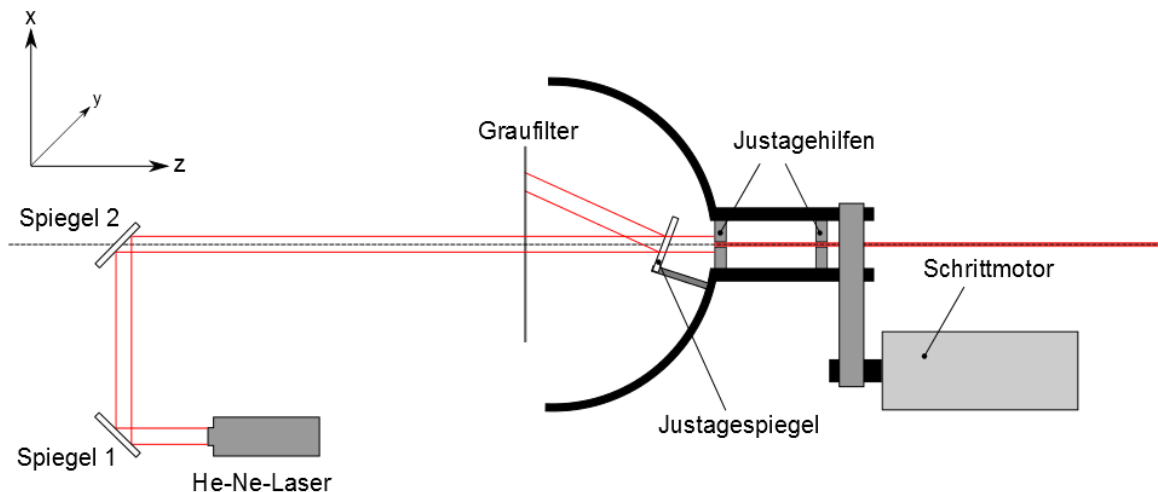


Abbildung A.4.: Schematische Skizze der Bragg-Anlage inklusive Justagehilfen

Für die Anlage ist wesentlich, dass die Drehachse der Detektorarme und die optische Achse, die durch den Laserstrahl definiert wird, zusammenfallen. Die Justageanleitung soll hier nur die wesentlichen Punkte abhandeln. Eine detaillierte Justageanleitung findet sich in [207, 206]. Die Justage erfolgt in mehreren Schritten:

1. Laserjustage

Als Referenz für die Justage dient die Drehachse der Detektoranordnung. Die Strahlage kann mit zwei taumelbaren Spiegeln eingestellt werden.

- a) Die Justage des Strahls auf die Drehachse erfolgt zunächst mit zwei Aluminium-Justageblenden, die exakt im Zentrum eine kleine Bohrung von einem Millimeter Durchmesser besitzen und in die Drehachse der Detektoranordnung eingebracht werden (vgl. Abbildung A.4). Um zu gewährleisten, dass die optische Achse mit der Drehachse übereinstimmt, muss der Laserstrahl durch beide Justageblenden hindurchgehen. Die Ausrichtung der optischen Achse auf die Drehachse erfolgt mit Hilfe der beiden taumelbaren Spiegel (Spiegel 1 und Spiegel 2). Die Justage erfolgt dabei iterativ. Mit Spiegel 1 wird dabei die Strahlposition (auf der vorderen Blende) geregelt und mit Spiegel 2 die Strahlrichtung justiert, so dass der Strahl durch beide Justageblenden läuft.
- b) Als zusätzliche Justagehilfe kann ein Spiegel auf den optischen Schienen befestigt werden, der den Laserstrahl reflektiert. Werden nun die optischen Schienen gedreht, beschreibt der reflektierte Strahl bei Übereinstimmung von optischer Achse und Drehachse einen Kreis, der konzentrisch zum einfallenden Strahl liegt. Zur Kontrolle kann beispielsweise ein Graufilter in den Strahlengang eingebracht werden, der als Streuscheibe für den reflektierten Strahl dient. Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Graufilter senkrecht zum einfallenden Strahl ausgerichtet sind.

Mit Spiegel 1 wird die Strahlposition (auf der vorderen Blende) geregelt und mit Spiegel 2 die Strahlrichtung justiert, so dass der reflektierte Strahl einen Kreis um den Zentralstrahl beschreibt.

2. Justage der Optik

Die Justage der Optik erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie die Laserjustage. Die Teleskopoptik wird dabei so aufgebaut, dass sich ein paralleler Laserstrahl mit konstanter Intensität und einem Durchmesser von ca. 8 mm ergibt. Die Justage wird wieder über die Justagehilfen und Spiegel kontrolliert und gegebenenfalls nachgebessert.

3. Indexmatchbad und Kugellinse

Die grobe Justage des Probengehäuses erfolgt anhand der Rückreflexe von Eintrittsfenster und Kugellinse. Zur Beobachtung dieser Rückreflexe wird eine kreisförmige Blende vor dem Laserkopf angebracht. Die Position der Reflexe kann dann auf der Rückseite der Blende verfolgt werden.

Die genaue Justage der Kugellinse erfolgt mit Hilfe einer Messuhr, die an eine der vier optischen Schienen angebracht wird. Durch Drehen der optischen Schienen lässt sich die Lage der Kugellinse zu den optischen Schienen an Hand der Messuhr ablesen. Auf diese Weise lässt sich die Kugellinse bezüglich der x-y-Ebene justieren. Die Justage in z-Achse erfolgt durch Verschieben der Messuhr auf der gekrümmten Schiene. Die erreichbare Genauigkeit bei der Justage der Kugellinse in x-y-Ebene bezogen auf die Drehachse und z-Achse bezogen auf das Zentrum der Streugeometrie liegt bei $\pm 20 \mu\text{m}$.

4. Anbringen der Detektoren

Die Detektoren werden mit speziellen Reitern auf der optischen Schiene angebracht. Die Reiter beinhalten einen Lineartisch, so dass der Abstand der Detektoren von der Kugellinsenoberfläche variiert werden kann. Durch Einbringen eines Spiegels in das Matchbad wird der Laserstrahl so abgelenkt, dass dieser auf einen Punkt fokussiert wird, der vom Detektor erreichbar ist. Im Programm SpectraSolve ist es mit Hilfe des entsprechenden Skripts möglich, dass aufgenommene Spektrum eines Detektors während einer Messung auf dem Bildschirm anzeigen zu lassen. Der Abstand des Detektors von der Linse wird so eingestellt, dass der Peak möglichst schmal ist. Dieses Verfahren wird für die übrigen Detektoren wiederholt. Die Detektoren werden in der Fokalebene der Kugellinse auf den optischen Schienen so angebracht, dass zwischen zweien von ihnen jeweils ein gewisser Winkelüberlapp besteht und sie einen Winkelbereich von ca. 14° bis 70° abdecken.

Ist die Justage in dieser Form optimiert, wird sie mit Hilfe der Detektoren kontrolliert. Dazu wird eine polykristalline Probe verwendet, die in das Indexmatchbad eingebracht wird und bei Beleuchtung mit dem Laser einen Debye-Scherrer-Ring erzeugt. Als Referenz wird der Detektor verwendet, der den Winkelbereich des 111-fcc-Reflex abdeckt. Nun wird die Detektoranordnung um 90° , 180° , 270° gedreht und dabei die Lage des Peaks beobachtet. Variiert die Position des Peaks bei verschiedenen Azimutwinkel stark (> 30 Kanäle), so fallen die optische Achse und die Drehachse nicht zusammen und eine Nachjustage ist erforderlich. Bei nur leichten Peakversatz gibt es die Möglichkeit die gemessene Spektren zu korrigieren. Auf die Gangkorrektur wird im Kapitel A.6 noch näher eingegangen werden.

A.5. Winkeleichung

Die Winkeleichung der Anlage erfolgt mit Hilfe eines optischen Gitters bekannter Gitterkonstante, das anstelle einer Probe in das Indexmatchbad eingebracht wird. Somit lassen sich anhand der bekannten Winkelage der Beugungsmaxima und -minima den Pixeln der Detektoren Streuwinkel bzw. Streuvektoren zuweisen. Da es sich um ein Strichgitter handelt, müssen die Detektoren durch Drehen

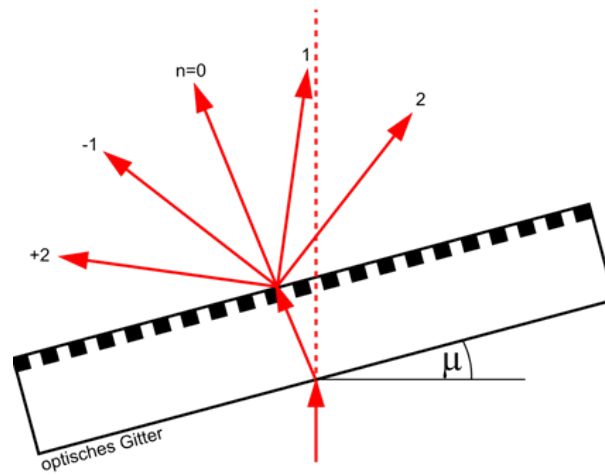


Abbildung A.5.: Strahlengang und Lage der Reflexe bei leicht verdrehtem Gitter.

der Goniometerarme in die Streuebene des Gitters gebracht werden. Für den Braggbereich wird ein Gitter mit $70 \pm 3,5$ Strichen/cm verwendet. Mit Hilfe einer geeigneten Halterung wird das Gitter in das Indexmatchbad so eingebracht, das die Position des Gitters mit der Probenposition bei einer Messung übereinstimmt. Das Gitter kann horizontal (um die x-Achse) gedreht werden. Das Gitter wird mit dem Laser beleuchtet und die Detektoranordnung so gedreht, dass im Spektrum des zu eichenden Detektors die Interferenzreflexe des Gitters sichtbar sind. Durch abzählen der Interferenzpeaks kann mit der Gittergleichung (Gleichung A.1) den einzelnen Detektorpixel der entsprechende Streuvektor zugewiesen werden.

$$N \cdot \frac{\lambda_0}{n} = g \cdot \sin(\delta) \quad (\text{A.1})$$

N ist dabei die Ordnung des Reflexes, λ_0 die Laserwellenlänge im Vakuum, n_S der Brechungsindex des umgebenden Lösungsmittels, g die Gitterkonstante und δ der Ablenkwinkel.

Falls das Gitter nicht exakt senkrecht zur optischen Achse ausgerichtet ist, entsteht ein Interferenzmuster das nicht mehr symmetrisch zur optischen Achse ist (siehe Abbildung A.5). Ist das der Fall, erscheinen die Gitterreflexe gleicher Ordnung bei verschiedenen Winkeln bzw. Detektorpixeln, abhängig von der Position des Detektors (rechten oder linken Seite) bezüglich des Interferenzmusters. Das Gitter kann zwar auf seinen Rückreflex zur optischen Achse justiert werden, diese Methode ist jedoch nicht genau genug für eine adäquate Eichung^{IV}. Stattdessen wird das Gitter zunächst stark nach links verdreht eingebaut und die Pixelpositionen der einzelnen Interferenzpeaks notiert - einmal mit dem Detektor auf der rechten und einmal auf der linken Seite des Interferenzmusters. Anschließend wird das Gitter leicht zur Mitte zurück gedreht, dann auf den Rückreflex ausgerichtet, dann leicht nach rechts und stark nach rechts verdreht und wieder die Pixelpositionen der Interferenzpeaks für Links- und Rechtsstellung des jeweiligen Detektors notiert. Damit erhalten wir für jeden Interferenzpeak fünf "Rechts-Links-Pixelpaare". Zwischen den Pixelpaaren wird jeweils der Mittelwert und die Differenz zwischen linkem und rechtem Wert bestimmt und beide Werte gegeneinander aufgetragen (Abbildung A.6). An die Datenpunkte wird eine Parabel angepasst. Der Wert der Parabel bei $y = 0$ entspricht dem korrigierten Pixelwert für ein Interferenzmaximum auf dem Detektor. Die Messprozedur muss für

^{IV}Da das eigentliche Gitter auf eine dünne Folie aufgedruckt ist, die wiederum auf einer ungefähr 2mm dicken Glasplatte aufgebracht ist, muss zudem darauf geachtet werden, dass der Beleuchtungsstrahl zuerst die bedruckte Folie trifft. Die Gitterkonstante eines leicht verdrehten Gitters erscheint sonst kleiner (mehr Striche pro beleuchteter Fläche), wodurch ein zusätzlicher Versatz des Interferenzmusters auf den Detektoren entsteht.

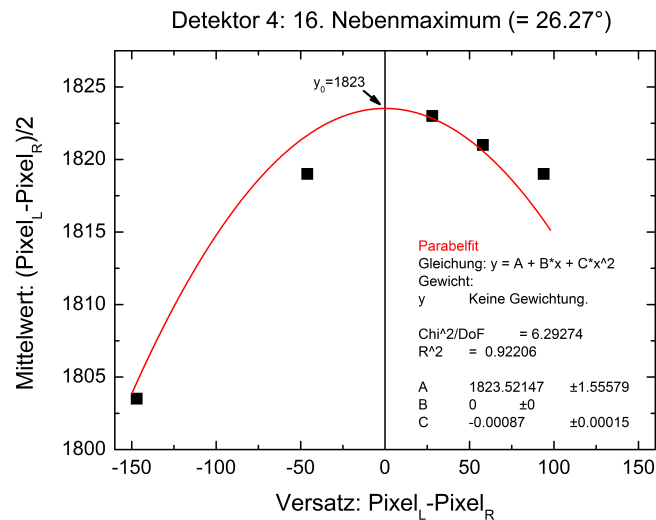


Abbildung A.6.: Parabelfit an die Pixelpaare des 11. Nebenmaximums auf Detektor 4. Der Schnitt mit $y = 0$ ergibt den korrigierten Pixelwert von 1823.

jedes Interferenzmaximum auf jedem Detektor durchgeführt werden.

Für jeden Detektor können für das hier verwendete Gitter auf diese Art vier bis fünf Gitterreflexe beobachtet werden. Den bekannten Winkeln können dann die entsprechenden Detektorpixel zugeordnet werden. Der Zusammenhang zwischen Streuwinkel und Detektorpixel kann in guter Näherung als linear angenommen werden. Daraus ergeben sich für jeden Detektor Startwert (y -Achsenabschnitt) und eine Steigung, die in das Auswerteprogramm eingetragen werden.

A.6. Gangkorrektur

Stimmen die optische Achse und die Drehachse der Detektoranordnung nicht überein werden bei der Rotation für unterschiedlichen Azimutwinkel leicht unterschiedliche Polarwinkel gemessen. Gleiches gilt bei einem nicht perfekter Justage des Indexmatchbads und der Kugellinse, sowie für den Einbau der Küvette in das Indexmatchbad. Der Effekt der Justagefehler macht sich dadurch bemerkbar, dass bei einer Probe die Peakposition aufgetragen als Funktion des Azimutwinkels keine konstante ist sondern einen sinusförmigen Verlauf aufweist. Ohne eine azimutwinkelabhängige Korrektur der Peakposition würde es bei der Mittelung der unterschiedlichen Azimutwinkel zu einer Peakverbreiterung kommen. Die Peakposition bleibt auf Grund der Mittelung unverändert. Bei der weiteren Auswertung der Spektren würden somit die Kristallitgrößen systematisch unterschätzt werden. Mit zunehmender Kristallitgröße wird dieser Effekt immer stärker. Daher ist es insbesondere für Proben im Koexistenzbereich wesentlich die Gangkorrektur zu berücksichtigen.

Das Protokoll für die Datenaufnahme muss dabei nicht verändert werden. Die Winkelkorrektur kann bei der anschließend Datenauswertung erfolgen. Der Winkelgang der Anlage bei einer Rotation über den gesamten Azimutwinkel wird anhand des ersten (fluiden) Spektrums bestimmt. Dazu werden die Einzelscans (Azimutwinkel) des ersten Runs für den Detektor, der das erste Strukturformmaximum abdeckt, mit Hilfe eines eigens dafür geschriebenen SpectraScript-Programms ("1_ScanCorrection_EinzelScans.ssp") ausgelesen. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung A.7 dargestellt. Anhand dieser Spektren wird Position des Strukturformmaximums durch Anpassung einer Lorentzkur-

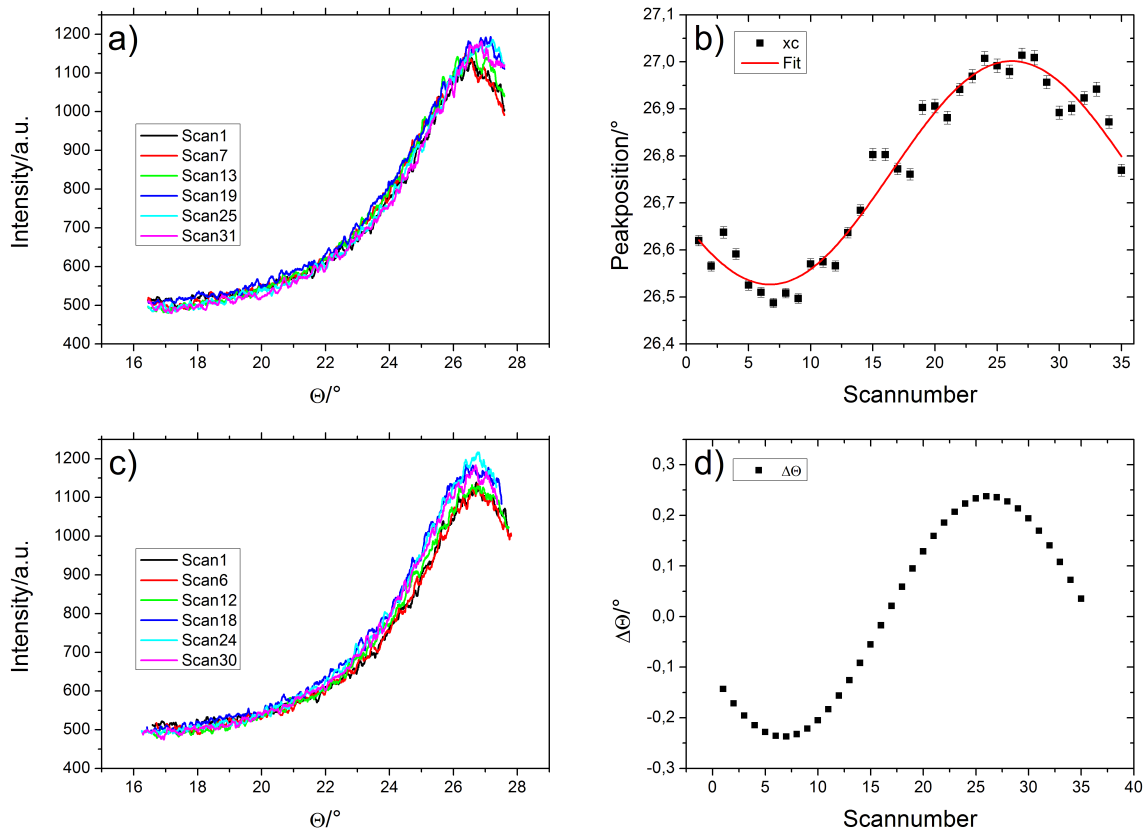


Abbildung A.7.: a) Spektren für eine Auswahl von Scans
 b) Spektren für eine Auswahl von Scans nach der Korrektur
 c) Peakposition als Funktion der Scannummer (Azimutwinkel). Zusätzlich eingezeichnet ist der Fit mit einer Sinusförmigen Funktion
 d) Winkelabweichung als Funktion der Scannummer

ve bestimmt. Die Position wird anschließend als Funktion der Scannummer (Azimutwinkels) geplottet. Als Resultat ergibt sich bei nicht perfekter Justage ein sinusförmiger Verlauf (vgl. Abbildung A.7). Dieser Verlauf kann durch die Funktion

$$f(x) = c_0 + A \cdot \sin\left(\frac{\pi}{180^\circ} \cdot \frac{360^\circ}{N} \cdot \frac{(x - w_c)}{r}\right) \quad (\text{A.2})$$

beschrieben werden. Dabei ist N die Anzahl der Scans während eines Umlaufs. Der Term r in der Gleichung wird benötigt, um die Abweichungen der Umlaufzeit und der Messzeit zu korrigieren, also wenn während eines Runs die Scans nicht genau einen Azimutwinkelbereich von 360° abdecken. Der Wert von r liegt typischerweise bei $1 \pm 0,02$. Den resultierende Fit zeigt Abbildung A.7. Mit Hilfe des Fits lassen sich anschließend die Abweichungen vom Mittelwert c_0 für den Einzelscan bestimmen. Diese Abweichungen werden in einer .dat-Datei gespeichert. Im weiteren Verlauf der Datenauswertung werden die Winkelkorrekturen für die Einzelscans in das SpectraSolve-Programm eingelesen (“Load ASCII-file” -> Zielspektrum 1000). Mit Hilfe eines SpectraSkript-Programms (“2_ScanCorrection.ssp”) wird dann der Winkelversatz auf Grund der Justagefehler für jeden Run korrigiert und anschließend die Einzelscans gemittelt.

Alternativ lässt sich die Gangkorrektur direkt mit der Funktion aus Gleichung A.2 korrigieren. Die

A. Anhang

zu verwendende unabhängige Größe ist dabei die Scannummer i .

$$f_{correction}(i) = -A \cdot \sin\left(\frac{\pi}{180^\circ} \cdot \frac{360^\circ}{N} \cdot \frac{(i - w_c)}{r}\right)$$

Details dazu finden sich in dem entsprechenden SpectraSkript-Program ("2_ScanCorrection.ssp").

Da die Bedingungen für jede Messung leicht unterschiedlich sein können, muss das Korrekturverfahren für jede Messung durchgeführt werden.

A.7. Lösungsmittleigenschaften und Brechungsindices

Für die Auswertung der statischen und dynamischen Lichtstremessungen ist eine genaue Kenntnis des Brechungsindex n der verwendeten Dispersionsmedien entscheidend. Der Brechungsindex ist dabei sowohl von der Wellenlänge (Dispersion) als auch von der Temperatur abhängig. Daher wurden die verwendeten Dispersionsmedien mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers^V für verschiedene Wellenlängen und bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Als Beleuchtung dient eine Kaltlichtquelle^{VI}; die gewünschte Wellenlänge wurde durch Vorschalten von Farbfiltern^{VII} ausgewählt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostats^{VIII}.

A.7.1. 2-Ethyl-naphthalin

2-EN	$C_{10}H_7C_2H_5$
Dichte $\rho(25^\circ C)$	$0,992 \text{ g/ml}^{\text{IX}}$
Viskosität $\eta(25^\circ C)$	$0,00288 \pm 0,002 \text{ Pa s} = 2,88 \text{ cP [123]}$

Tabelle A.1.: Eigenschaften von 2-Ethyl-naphthalin

2-Ethyl-naphthalin ist das am häufigsten verwendete Dispersionsmedium in der vorliegenden Arbeit. Da Lichtstremessungen unter sehr unterschiedlichen Bedingungen (Wellenlänge, Temperatur) durchgeführt wurden, wurde der Brechungsindex für dieses Lösungsmittel sehr ausgiebig charakterisiert. Die Resultate zeigt Abbildung A.8.

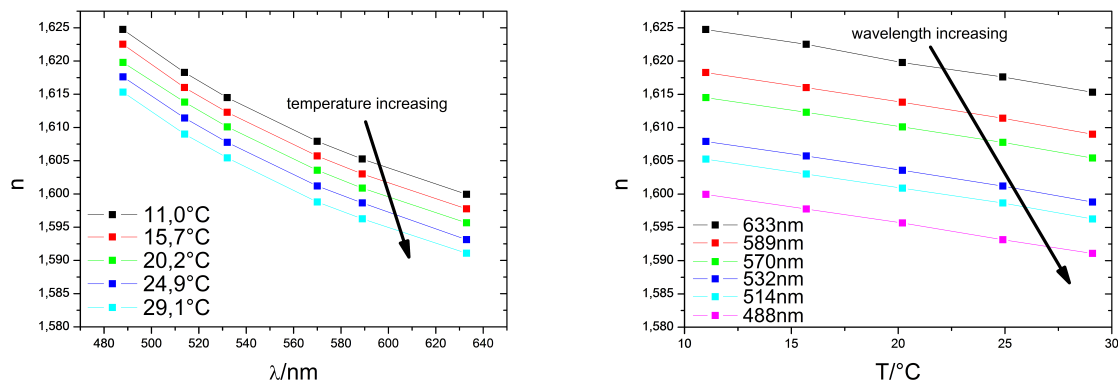


Abbildung A.8.: Brechungsindices für 2-Ethyl-naphthalin. Die Fehlerbalken entsprechen der Symbolgröße.

^VModell 60/LR, Bellingham&Stanley, Tunbridge Wells, UK

^{VI}MI-150, Edmund Optics

^{VII}Andover Corporation

^{VIII}Lauda RE 312

^VHerstellerangabe Sigma-Aldrich® März 2014

A.7.2. Weitere Lösungsmittel

1-EN	$C_{10}H_7C_2H_5$
Dichte $\rho(25^\circ C)$	$1,008 g/ml^X$
Viskosität $\eta(25^\circ C)$	$0,00414 \pm 0,002 Pa s = 4,14 cP$ [123]

Tabelle A.2.: Eigenschaften von 1-Ethyl-naphthalin

Tetrachlorethen	$C_{10}H_7C_2H_5$
Dichte $\rho(25^\circ C)$	$1,62 g/ml$ [1]
Viskosität $\eta(25^\circ C)$	$0,000844 Pa s = 0,844 cP$ [117]

Tabelle A.3.: Eigenschaften von Tetrachlorethen

Die Messungen der Kristallisationskinetik wurden in einem klimatisierten Labor bei einer Temperatur von $23,8 \pm 0,5^\circ C$ durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Lösungsmittel und Mischungen von Lösungsmitteln verwendet. Abbildung A.9 zeigt die Brechungsindices der für die Arbeit relevanten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ .

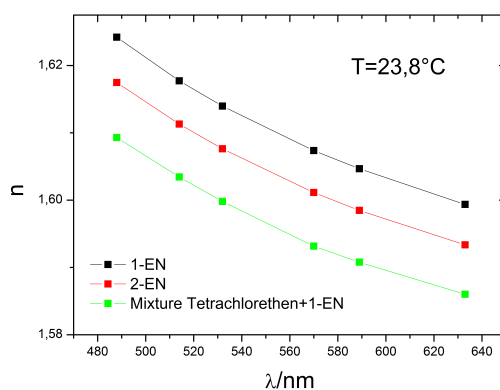


Abbildung A.9.: Brechungsindices für 2-Ethyl-naphthalin, 1-Ethyl-naphthalin und Lösungsmittelgemisch aus 1-Ethyl-naphthalin und Tetrachlorethen bei einem Massenverhältnis von $\frac{m_{Tetrachlorethen}}{m_{1-EN}} = 0,28$. Die Fehlerbalken entsprechen der Symbolgröße.

A.8. PY-Näherung (VW-korrigiert)

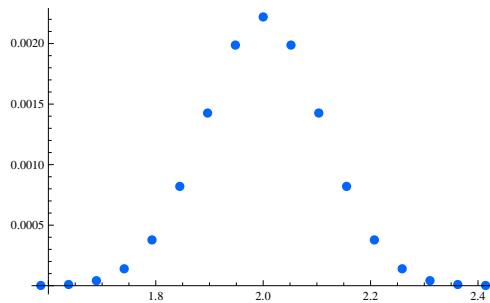
$$\begin{aligned}
 N &= \Phi - \frac{\Phi^2}{16}, \text{ wobei } \Phi \text{ der Volumenbruch ist} \\
 b_1 &= \frac{(1 + 2N)^2}{(1 - N)^4} \\
 b_2 &= -6N \left(\frac{(1 + \frac{N}{2})^2}{(1 - N)^4} \right) \\
 b_3 &= \frac{Nb_1}{2} \\
 S_1 &= \frac{2}{(qa)^2} \left(\frac{12b_3}{(qa)^2} - b_2 \right) \\
 S_2 &= \frac{\sin(qa)}{qa} \left(b_1 + 2b_2 + 4b_3 - \frac{24b_3}{(qa)^2} \right) \\
 S_3 &= \cos(qa) \left(\frac{2}{(qa)^2} \left(b_2 + 6b_3 - \frac{12b_3}{(qa)^2} \right) - b_1 - b_2 - b_3 \right) \\
 S(q) &= c \cdot \frac{(qa)^2}{1 + 24N(S_1 + S_2 + S_3)}.
 \end{aligned}$$

A.9. Mathematica-Code: Polydisperser PY-Strukturfaktor

```

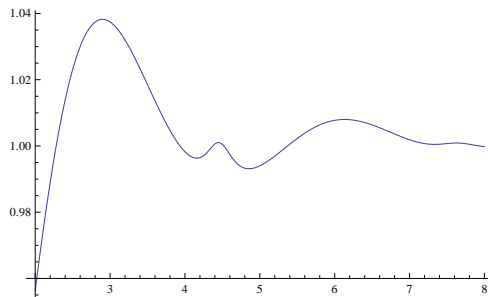
(* works with mathematica 7 *)
Gauss[d_, σ_, dc_] = 1 / (1 * σ * (2 * π) ^ 0.5) * Exp[-1 / 2 * (d - dc) ^ 2 / σ ^ 2];
(* Gaussdistribution *)
dc = 2; (* peakcentre diameter *)
phi = 0.05; (* volume fraction *)
σ = 0.055 * dc; (* polydispersity *)
M = 8; (* number of interpolation points = 2*M+1 *)
d[i_] := d[i] = dc + (8 * i * σ / (2 * M + 1));
(* distance between interpolation points *)
Nl[i_] := Nl[i] = Integrate[Gauss[d, σ, dc], {d, d[i] - 0.05 σ, d[i] + 0.05 σ}];
Loesung = Solve[π / 6 * Sum[Nl[i] / V * d[i] ^ 3, {i, -M, M}] = phi, V];
volume = V /. Loesung[[1]];
ρ[i_] := ρ[i] = Nl[i] / volume (* number density *)
ξ[n_] = ξ[n] = π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i] ^ n, {i, -M, M}];
ξ[3] (* volume fraction calculated with interpolation points *)
t1 = Table[{d[i], ρ[i]}, {i, -M, M}];
l1 = ListPlot[t1, PlotStyle -> {Hue[0.6], PointSize[0.02]}, PlotRange -> All]
(* plot of the interpolation points *)

```



2 | Percus-Yevick-Strukturfaktor-polydispers.nb

```
(* 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 *)
ξ[t_, i_] = 6 / π * (UnitStep[t] - UnitStep[t - d[i] / 2]);
f[i_] = d[i]^3;
B[q_, i_] =
  f[i]^-1 * Integrate[4 * π * r^2 * ξ[r, i] * Sin[q * r] / (q * r), {r, 0, Infinity}];
ξ[n_] = ξ[n] = π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^n, {i, -M, M}];
ξ[3]
X[i_, q_] = 1 / 2 * q * d[i];
Ψ[i_, q_] = (3 / X[i, q]^3) * (Sin[X[i, q]] - X[i, q] * Cos[X[i, q]]);
Φ[i_, q_] = Sin[X[i, q]] / X[i, q];
F21[q_] = 1 / 2 * (1 - ξ[3]) * I * q - 3 * ξ[2] +
  3 * π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^2 * Ψ[i, q] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}];
F22[q_] = 1 - ξ[3] + 3 * π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^3 * Ψ[i, q] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}];
F12[q_] = π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^4 * Ψ[i, q] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}];
F11[q_] = 1 - ξ[3] + π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^3 * Φ[i, q] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}];
T3[q_] = F12[q] * π / 6 * Sum[ρ[i] * f[i] * B[q, i] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}] -
  F11[q] * π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i] * f[i] * B[q, i] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}];
T2[q_] = F21[q] * π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i] * f[i] * B[q, i] * Exp[I * X[i, q]], {i, -M, M}] -
  F22[q] * π / 6 * Sum[ρ[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 * Ψ[i, q] * L2[q] + 3 * d[i]^2 * Ψ[i, q] * L3[q];
R[q_] := R[q] = 6 / π * (π / 6 * Sum[ρ[i] * f[i]^2 * B[q, i]^2, {i, -M, M}] +
  π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^3 * f[i] * B[q, i] * Ψ[i, q], {i, -M, M}] * (2 * Re[L2[q]]) +
  3 * π / 6 * Sum[ρ[i] * d[i]^2 * f[i] * B[q, i] * Ψ[i, q], {i, -M, M}] * (2 * Re[L3[q]]) +
  π / 6 * Sum[ρ[i] * Abs[A[i, q]]^2, {i, -M, M}]);
c := Sum[ρ[i] * f[i]^2, {i, -M, M}] / Sum[ρ[i], {i, -M, M}];
ro := Sum[ρ[i], {i, -M, M}];
P[q_] := Sum[ρ[i] * f[i]^2 * B[q, i]^2, {i, -M, M}] / Sum[ρ[i] * f[i]^2, {i, -M, M}];
S2[q_] := S2[q] = R[q] / Sum[ρ[i] * f[i]^2 * B[q, i]^2, {i, -M, M}];
plot2 = Plot[S2[q], {q, 2, 8}, PlotRange -> All]
<< Graphics`Graphics`
plot3 = LogPlot[P[q], {q, 2, 8}]
plot4 = LogPlot[R[q], {q, 2, 8}]
```



```

(* qwerte:=
  Import["C:\\Dokumente und Einstellungen\\mfranke\\Desktop\\S_fluid\\q-werte.txt",
    "List"] *)
(* Importdatei für die q-Werte *)
qwerte := Table[q, {q, 2, 8, 0.01}]
strukturfluid = S2[qwerte];
Export["D:\\3_Dissertation\\Sfluid\\S_fluid-werte.txt", strukturfluid, "List"]
(* Exportiert die die S_fluid-Werte *)
formfaktorfluid = P[qwerte];
Export["D:\\3_Dissertation\\Sfluid\\p_fluid-werte.txt", formfaktorfluid, "List"]
(* Exportiert die die P_fluid-Werte *)
intensitaetfluid = R[qwerte];
Export["D:\\3_Dissertation\\Sfluid\\r_fluid-werte.txt", intensitaetfluid, "List"]
(* Exportiert die die R_fluid-Werte *)
FindMaximum[S2[q], {q, 1, 5}]

P[q_] := Sum[ρ[i] * f[i]^2 * B[q, i]^2, {i, -M, M}] / Sum[ρ[i] * f[i]^2, {i, -M, M}];
qwerte :=
  Import["C:\\Dokumente und Einstellungen\\mfranke\\Desktop\\S_fluid\\q-werte.txt",
    "List"]
(* Importdatei für die q-Werte *)
formfaktorfluid = P[qwerte];
Export[
  "C:\\Dokumente und Einstellungen\\mfranke\\Desktop\\S_fluid\\p_fluid-werte.txt",
  formfaktorfluid, "List"]
(* Exportiert die die P_fluid-Werte *)

```

A.10. Langevin-Gleichung: Selbstdiffusion in hochverdünnten Systemen

Langevin Gleichung

Die Behandlung der Bewegung eines Kolloidpartikels bzw. eines Brownschen Partikels nach Langevin folgt einem eher phänomenologischen Ansatz ([77]). Demnach wirken auf ein Partikel der Masse m , das sich mit der Geschwindigkeit $\mathbf{u}(t)$ in einem Lösungsmittel bewegt, zwei Kräfte. Zum einen die makroskopische Reibungskraft, die umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit $\mathbf{u}(t)$ des Partikels wirkt und zum zweiten eine stochastische Kraft $\mathbf{R}(t)$, die die Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen darstellt. Damit ergibt sich für die Bewegungsgleichung:

$$m\dot{\mathbf{u}}(t) = -\xi\mathbf{u}(t) + \mathbf{R}(t)$$

ξ ist dabei der Reibungskoeffizient. Für die stochastische Kraft werden des Weiteren einige Annahmen getroffen, die auf Grund der Natur der Brownschen Bewegung ($\tau_c^{-1} = 10^{13}$ Stöße pro Sekunde durch Lösungsmittelmoleküle pro Å^2 der Partikeloberfläche) sinnvoll erscheinen:

- Im zeitlichen Mittel soll diese Kraft verschwinden:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0$$

- Die Kraft ist nicht mit der momentanen Geschwindigkeit des Partikels korreliert

$$\langle \mathbf{R}(t)\mathbf{u}(t) \rangle = 0$$

- Die stochastische Kraft ist unkorreliert mit sich selbst

$$\langle \mathbf{R}(t)\mathbf{R}(t + \tau) \rangle = 2\pi R_0\delta(\tau)$$

Formal ergibt sich aus der Bewegungsgleichung die Lösung für die Geschwindigkeit zu

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_0 \exp\left(-\frac{\xi}{m}t\right) + \int_0^t \exp\left(-\frac{\xi}{m}(t-t')\right)\mathbf{R}(t')dt'$$

Für kurze Zeiten t ergibt sich demnach ein einfacher exponentieller Abfall für die Geschwindigkeit.

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}_0 \exp\left(-\frac{\xi}{m}t\right)$$

Für Zeiten $t \ll \frac{m}{\xi} = \tau_{mr}$ ist die Geschwindigkeit der Partikel annähernd gleich ihrer Anfangsgeschwindigkeit u_0 . Das heißt, dass diese Zeit der oben genannten Impulsrelaxationszeit entspricht.

Aus der Langevin-Gleichung lässt sich zudem das mittlere Verschiebungsquadrat berechnen. Als Lösung ergibt sich:

$$W(t) = \left(\frac{k_B T}{\xi}\right) t \cdot \left[1 - \frac{\tau_{mr}}{t} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{mr}}\right)\right)\right] = \begin{cases} \frac{k_B T}{2m} t^2, & \tau_c \ll t \ll \tau_{mr} \\ \frac{k_B T}{\xi} t, & t \gg \tau_{mr} \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

A. Anhang

Vergleicht man das Ergebnis für $t \gg \tau_{mr}$ mit dem Diffusionskoeffizienten D , der in Gleichung 5.2 eingeführt wurde ergibt sich

$$D = D_0 = \frac{k_B T}{\xi}$$

Da dieser eine Einpartikeldiffusion in einem Dispersionsmedium ohne irgendwelche weiteren Wechselwirkungen (Hydrodynamik, Paarwechselwirkung mit anderen Partikeln etc.) beschreibt, wird er auch als freier Selbstdiffusionskoeffizient D_0 bezeichnet. Unter Annahme Stokesscher Reibung für die Bewegung eines sphärischen Partikels mit Radius a in einem Lösungsmittel mit Viskosität η ergibt sich für den Reibungskoeffizienten

$$\xi = 6\pi\eta a$$

und demnach für den Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

Darüber hinaus kann daraus der Wert für die Impulsrelaxationszeit berechnet werden zu

$$\tau_{mr} = \frac{m}{6\pi\eta a} = \frac{2\rho}{9\eta} a^2$$

Diese Zeit liegt typischerweise in der Größenordnung von 10^{-8} Sekunden.

A.11. Danksagung

Aus Gründen des Datenschutz entfernt.

A. Anhang

Aus Gründen des Datenschutz entfernt.

Aus Gründen des Datenschutz entfernt.