

Untersuchungen zur Verfestigungskinetik in Suspensionen kolloidaler Partikel

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Andreas Stipp

geb. in Bingen am Rhein

Mainz, im Januar 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 14.03.2005

To some the word “colloidal” conjures up visions of things indefinite in shape, indefinite in chemical composition and physical properties, fickle in chemical deportment, things infiltrable and generally unmanageable.

Hedges, 1931

[hed31], zit. nach [eve88]

D77 (Mainzer Dissertation)

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	5
<i>Symbolverzeichnis</i>	9
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	13
1 Einleitung	15
1.1 Kristallisation kolloidaler Partikel: Stand der Forschung	16
1.2 Motivation und Ziele	18
1.3 Gliederung der Arbeit	21
2 Wechselwirkungen, Phasendiagramme, Kristallisation	23
2.1 Wechselwirkungen	24
2.1.1 Harte Kugeln (HK)	24
2.1.2 Abgeschirmte COULOMB-Wechselwirkung	25
2.2 Phasendiagramme	27
2.2.1 Das Phasendiagramm harter Kugeln	27
2.2.2 Phasendiagramme geladener Systeme	29
2.3 Kristallisation und Kristallstrukturen	31
2.3.1 Gitter und Symmetrien	31
2.3.2 Stapelfehler und Verzwillingung	32
2.4 Kinetik der Kristallisation	34
2.4.1 Klassische Nukleationstheorie.....	34
2.4.2 WILSON-FRENKEL-Wachstum.....	37
2.4.3 Die Wahl des Diffusionskoeffizienten	38
3 Kolloidale Systeme und Untersuchungsmethoden	41
3.1 Kolloidale Systeme	41
3.1.1 Das PMMA/PHSA-System	41
3.1.2 Geladene PS-Systeme.....	42
3.1.3 Mikronetzwerke.....	44
3.2 Statische Lichtstreuung	45
3.2.1 Grundlagen der SLS	45
3.2.2 Streuung an fluider Struktur	47
3.2.3 BRAGG-Streuung an kristallinen Strukturen	48
3.2.4 Debye-Scherrer-Verfahren	51
3.2.5 Kleinwinkelstreuung an Dichtefluktuationen	52
3.3 BRAGG-Mikroskopie	53

4	<i>Kristallisation in kolloidalen Hartkugel-Systemen</i>	57
4.1	Stand der Forschung – Kristallisation in Hartkugel-Kolloiden	58
4.2	Die Kombinations-Lichtstreuapparatur	62
4.2.1	Experimenteller Aufbau	62
4.2.2	Beispielmessungen an P500.....	64
4.3	Kristallisationsmessungen an SMU28	70
4.3.1	Auswertung KW-Streuung.....	70
4.3.2	Auswertung BRAGG-Streuung.....	74
4.3.3	Ergebnisse: Anzahl und Größe der Kristalle.....	79
4.3.4	Induktionszeit und minimale Kristallgröße.....	81
4.3.5	Nukleationsraten	83
4.3.6	Wachstumsgeschwindigkeiten	86
4.3.7	Diskussion.....	87
4.3.8	Ausblick	89
5	<i>Kristallisation in geladenen Systemen und Mischsystemen</i>	96
5.1	Stand der Forschung	97
5.1.1	Einkomponentige Systeme.....	97
5.1.2	Mischsysteme.....	100
5.2	Kristallines Wachstum einkomponentiger Systeme	102
5.2.1	Die Messungen von MAAROUFI et al.	102
5.2.1.1	<i>Experimentelle Details</i>	102
5.2.1.2	<i>Ergebnisse der Wachstumskinetik</i>	102
5.2.2	PS120	105
5.2.2.1	<i>Kristallmorphologie</i>	105
5.2.2.2	<i>Reifung von Zwillingsdomänen</i>	111
5.2.2.3	<i>Kristallwachstum und Auswertung</i>	112
5.2.2.4	<i>Wachstumsgeschwindigkeiten und weitere Parameter</i>	115
5.2.3	PS156	118
5.2.3.1	<i>Kristallwachstum</i>	118
5.2.3.2	<i>Wachstumsgeschwindigkeiten</i>	121
5.2.4	Vergleich des Kristallwachstums mit SMU28.....	124
5.2.5	Ausblick	127
5.3	Kristallines Wachstum zweikomponentiger Systeme	127
5.3.1	Teilchenauswahl und experimentelles Vorgehen	127
5.3.2	PS100/PS120.....	129

5.3.2.1	<i>Kristallwachstum</i>	129
5.3.2.2	<i>Wachstumsgeschwindigkeiten</i>	131
5.3.3	PS120/PS156.....	135
5.3.3.1	<i>Kristallwachstum</i>	135
5.3.3.2	<i>Wachstumsgeschwindigkeiten und andere Parameter</i>	135
5.3.3.3	<i>Diskussion und Fazit</i>	139
6	<i>Kristallisation in kolloidalen Mikrogelen</i>	145
6.1	Physik der Mikronetzwerke und Stand der Forschung	146
6.1.1	Phasenverhalten	148
6.1.2	Struktur	148
6.1.3	Dynamik des Glasübergangs	150
6.1.4	Einteilchen-Dynamik.....	154
6.1.5	Fazit	154
6.2	Visuelle Beobachtungen und erste Meßbefunde	154
6.2.1	Untersuchte Proben	154
6.2.2	Die Proben MN5 und MN6	156
6.2.3	Die Probe MN4.....	162
6.2.4	Fazit	162
6.3	Systematische Kristallisationsmessungen	163
6.3.1	Auswahl der Kristallisationsmessungen.....	163
6.3.2	BRAGG-Streuung.....	165
6.3.3	Kleinwinkel-Streuung.....	170
6.3.4	Diskussion der Ergebnisse.....	175
6.3.5	Vergleich mit PMMA-HK-Systemen.....	183
6.3.6	Nachträgliche Befunde	183
7	<i>Zusammenfassung</i>	185
8	<i>Experimenteller Anhang</i>	189
8.1	PMMA/PHSA-Systeme	189
8.1.1	Probenpräparation.....	189
8.1.2	Index-Match	190
8.1.3	Volumenbruch-Einstellung und -Bestimmung.....	191
8.2	Geladene Systeme	198
8.2.1	Verwendete Teilchen.....	198
8.2.2	Präparation mittels Umpumpkreislauf.....	198
8.2.3	Aufbau eines Mikroskopie-Arbeitsplatzes	200

8.3	Mikro-Gele	202
8.3.1	Synthese	202
8.3.2	Partikelgrößenbestimmung	203
8.3.3	Präparation der Mikrogel-Proben.....	207
8.4	Kombinations-Lichtstreu-Aufbau	208
8.4.1	Konstruktion der Kugellinse und Küvetten	208
8.4.2	Neuentwicklung und Justage des Probengehäuses	209
8.4.3	Experimentelle Verbesserungen	213
8.4.4	Software-Weiterentwicklungen	213
8.4.5	Neukalibrierung der Kombinations-Lichtstreu-Apparatur.....	218
8.5	Brechungsindex- und Viskositätsmessungen	219
8.5.1	2-Ethyl-naphthalin.....	221
8.5.2	Dekahydronaphthalin/Tetrahydronaphthalin	223
8.5.3	1,2-Dibrombenzol	225
9	Literaturverzeichnis.....	229

Symbolverzeichnis

A_{hkl}	Integrierte Intensität des (hkl) -Reflexes
a	Teilchenradius a_H : hydrodynamischer Radius
B	Proportionalitätskonstante zwischen $\Delta\mu$ und Π^*
$B(q)$	variabler Untergrund in der BRAGG-Streuung
$b(q)$	Amplitude des gestreuten Feldes
C	Breitenparameter in der KW-Skalierungsfunktion
CD	Crosslink density, Vernetzungsdichte bei Mikrogel-Partikeln
$c(r)$	direkte Korrelation
c	molare Konzentration c_S : molare Salzkonzentration
D	Diffusionskoeffizient D_0 : freier, D_S : Selbst-, D_S^L : Langzeitselbst-, D_S^S : Kurzzeitselbst-, D_C : kollektiver
d	1. Teilchendurchmesser 2. fraktale Dimension, bei MN mit d_f bezeichnet 3. Ausdehnung der Kristallfront d_0 : Anfangsausdehnung, d_f : Endausdehnung
E	elektrisches Feld
$F(Q)$	Skalierungsfunktion für KW-Streusignal
f	fokale Länge
$f(q, \tau)$	Dichte-Autokorrelationsfunktion
$f^c(q)$	Nichtergodizitätsparameter (MKT)
G	1. freie Energie 2. reziproker Gittervektor 3. Schermodul
g	Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
$g^{(1)}, g^{(2)}$	Feld-Autokorrelationsfunktion, Intensitäts-Autokorrelationsfunktion
h_{AB}	Höhe der Phasengrenze A-B bei HK-Kolloiden
$h(r)$	totale Korrelationsfunktion
$h(q)$	Amplitudenfaktor (MKT)
(hkl)	MILLERSche Indizes einer Kristallebene
$\{hkl\}$	MILLERSche Indizes einer Menge von äquivalenten Kristallebenen

$I(q)$	gestreute Intensität $I_{KW}(q)$: aus Kleinwinkel-Streuung, $I_{BR}(q)$: aus BRAGG-Streuung, $I_{max}(q)$: Maximalintensität der KW-Streuung, $i(q)$: durch eine frühe Messung dividierte BRAGG-Streuintensität
J	Nukleationsrate (Anzahl Keime pro Volumen und Zeit)
K	Konstante K_N : Vorfaktor im Ausdruck für die Nukleationsrate, K_R : Vorfaktor im WILSON-FRENKEL-Gesetz für HK-Systeme
k	1. Wellenvektor 2. kinetischer Vorfaktor
k_B	BOLTZMANN-Konstante
L_C	Kristallgröße
l	typische Länge
m	Masse (Suspensionsflüssigkeit, Teilchen)
N	1. Teilchenzahl 2. Kristall-Anzahldichte
N_A	AVOGADRO-Konstante
n	1. Teilchenzahldichte n_i : Ionenkonzentration; n_m : Teilchenzahldichte am Schmelzpunkt; n_S : Teilchenzahldichte im Kristall 2. Brechungsindex
$P(q)$	Formfaktor
$p(q)$	unterschiedliche Photodiodensensitivitäten im 3D-Streuexperiment
Q	auf q_{max} skaliertes KW-Streuvektor
q	Streuvektor q_{max} : Lage des KW-Maximums, $q_{1/2}$: Halbwertsposition des KW-Streusignals, Q : Normierter Streuvektor q/q_{max}
r	1. Abstand, Position r_{NN} : Nächster Nachbar-Abstand 2. Radienverhältnis bei Mischsystemen
R	Kristallradius R_C : Kritischer Keimradius
S	Volumenquellungsgrad bei Mikrogel-Partikeln
$S(q)$	Strukturfaktor
t	Zeit

	t_i : Induktionszeit, t_f : Endzeitpunkt des Kristallwachstums
T	Temperatur
$[uvw]$	Indizes einer Kristallrichtung
$\langle uvw \rangle$	Indizes einer Menge von äquivalenten Kristallrichtungen
V	1. Wechselwirkungspotential 2. Gesamtvolumen V_T : Teilchenvolumen
X	1. Teilchenanteil 2. kristalliner Anteil in den HK- und MN-Proben
x	relative Konzentration
V	Volumen
v	Wachstumsgeschwindigkeit v_∞ : Grenzgeschwindigkeit bei unendlicher Unterkühlung im WILSON-FRENKEL-Gesetz
Z	Ladungszahl Z^* : renormalisierte Ladung; Z_σ^* : effektive Leitfähigkeitsladung; Z_G^* : aus dem Schermodul G ermittelte effektive Ladung
$Z(\varphi)$	Zustandsfunktion
α	1. Parameter zur Beschreibung von Stapelfehlern in dichten Packungen 2. Anzahl nächster Nachbarn
β	Signalkontrast in der dynamischen Lichtstreuung
γ	Oberflächenspannung
δ	Exponent des Abfalls der KW-Streuung zu wachsenden q
ε	Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
θ	Streuwinkel
κ	DEBYEScher Abschirmparameter
λ	1. Wellenlänge 2. Exponentialparameter (MKT)
μ	1. chemisches Potential $\Delta\mu$: chemische Potentialdifferenz zwischen zwei thermodynamischen Phasen 2. Teilchenbeweglichkeit
Π	Energiedichte
Π^*	Reskalierte dimensionslose Energiedichte Π_F^* : bezogen auf den Gefrierpunkt, Π_M^* : bezogen auf den Schmelzpunkt

π	osmotischer Druck
ρ	Massendichte
σ	1. Leitfähigkeit 2. Polydispersität
τ	1. Zeitskala 2. Verzögerungszeit bei der Bildung von Autokorrelationsfunktionen in der DLS
ϕ	1. elektrisches Potential 2. Azimut-Winkel im 3D-Streuexperiment
φ	Volumenbruch φ_f : Volumenbruch der fluiden Phase; φ_S : Volumenbruch der kristallinen Phase; φ_F : Gefrierpunkt im HK-System; φ_M : Schmelzpunkt im HK-System

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic force microscopy
<i>bcc</i>	Body centered cubic
b. E.	Beliebige Einheiten (Achsenbeschriftung)
DIC	Differentieller Interferenzkontrast
DIPB	Di-iso-propenylbenzol
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DWS	Diffusing wave spectroscopy
D/T	Dekalin/Tetralin
EN	Ethyl-naphthalin
<i>fcc</i>	Face centered cubic
HCN	Hypernetted chain approximation
<i>hcp</i>	Hexagonal close packing
HK	Harte Kugeln
LAC	LIFSHITZ-ALLEN-CAHN
LS	LIFSHITZ-SLYOZOV
KW	Kleinwinkel
MKT	Modenkopplungstheorie
MN	Mikronetzwerke
MSA	Mean spherical approximation
NN	Nächster Nachbar
PHSA	Poly-(12-hydroxystearinsäure)
PKM	Phasenkontrastmikroskopie
PMMA	Poly-(methylmethacrylat)
PS	Poly-(styrol)
<i>rcp</i>	Random closed packing
RMSA	Rescaled mean spherical approximation
<i>rs</i>	Random stacking
S	Styrol
SALS	Small angle light scattering
SANS	Small angle neutron scattering
SLS	Statische Lichtstreuung
SMU28	Laborcode der PMMA/PHSA-Suspension

1 Einleitung

Die Physik kolloidaler Suspensionen, - kleiner, in einem flüssigen Lösungsmittel suspendierter Teilchen im nm- μ m-Bereich - hat in den letzten zwei Jahrzehnten einen erheblichen Wissenszuwachs zu verzeichnen. Sowohl die Fortschritte in methodischer Hinsicht (z.B. mehrfachstreuungsfreie Lichtstreuung, Rastermikroskopie-Verfahren), im instrumentellen Bereich (z. B. digitale Korrelatoren, Computertechnik) als auch in der Synthese und Präparation geeigneter Systeme haben diese Entwicklung gefördert und dadurch auch die materialwissenschaftlichen und industriellen Anwendungen vorangebracht. Die Eigenschaften von natürlich vorkommenden oder industriell wichtigen kolloidalen Suspensionen wie Farbe, Milch, medizinischen Suspensionen und Emulsionen oder auch Klärschlämmen können durch das Studium geeigneter Modellsysteme oft besser verstanden oder optimiert werden.

Aber auch als *Modellsysteme* zur Untersuchung sonst nicht zugänglicher physikalischer Phänomene und Theorien haben sich Kolloide bewährt. Man faßt dabei die kolloidalen Partikel als "Makroatome" in einem Kontinuum aus Lösungsmittelmolekülen auf, thermodynamisch äquivalent zu atomaren Systemen. Die relevanten thermodynamischen Größen können, bei bekannter Wechselwirkung zwischen den Partikeln, nach den Vorschriften der statistischen Mechanik berechnet und mit entsprechenden Theorien verglichen werden. Dabei zeigen kolloidale Suspensionen ein ähnliches Phasenverhalten wie atomare Systeme, z. B. in kolloidalen Flüssigkeiten oder Kristallen, in denen die Partikel wie Atome in bestimmter Weise angeordnet sind. Insbesondere *Phasenübergänge* können in solchen Systemen wegen der um viele Größenordnungen längeren Zeitskalen, auf denen die dynamischen und strukturellen Prozesse stattfinden, bequem studiert werden. Betrachtet man z. B. ein kolloidales Partikel mit einem Durchmesser von $d \approx 0,1 \mu\text{m}$, das mit einem typischen Diffusionskoeffizienten von $D_0 \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ Brownsche Bewegung, vermittelt durch die Suspensionsmoleküle, ausführt, so ist die Zeit t_d , die das Teilchen braucht, um eine Strecke d zu diffundieren, $t_d \approx d^2/D_0 \approx 0,01 \text{ s}$. Da die typischen Längenskalen und Teilchenabstände in solchen Suspensionen ebenfalls von der Größenordnung d sind, lassen sich dynamische Prozesse im Sekunden- und Minutenbereich leicht beobachten. Typische Diffusionszeiten in atomaren Fluiden sind $10^{10} - 10^{12}$ mal kleiner, also dem Experiment kaum zugänglich.

Auch die Präparation von metastabilen Zuständen wie Gläsern oder unterkühlten Flüssigkeiten ist leicht möglich. Nicht zuletzt können Systeme mit verschiedenen *Wechselwirkungen* präpariert und der Einfluß auf das Phasenverhalten untersucht werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der *Kinetik des Phasenübergangs fluid \leftrightarrow kristallin in kolloidalen Suspensionen*, also der *Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Kristallisation, der quantitativen Erfassung der dabei relevanten physikalischen Größen wie Kristallstrukturen, Kristallgrößen, Nukleationsraten, Wachstumsgeschwindigkeiten o.ä., und dem Vergleich mit bestehenden physikalischen Theorien*. Die Entstehung der kristallinen Ordnung wird dabei mit optischen Verfahren verfolgt: in Systemen mit *Hartkugelwechselwirkung* werden vorwiegend Lichtstreuungsmethoden eingesetzt; hingegen kommen in Systemen ge-

ladener Partikel mit abstoßender COULOMB-Wechselwirkung vorwiegend mikroskopische Untersuchungen zum Einsatz.

1.1 Kristallisation kolloidaler Partikel: Stand der Forschung

Das Phänomen der Kristallisation in kolloidalen Suspensionen ist schon lange bekannt (siehe z. B. [luc63¹, hil69, wil74², pie83]), bis zum Beginn der 1990er Jahre gab es jedoch sehr wenig veröffentlichte Daten zur Kinetik. Erwähnt werden muß in diesem Zusammenhang die Arbeit von AASTUEN et al. [aas86] über Nukleation und Wachstum kolloidaler Kristalle. Diese beobachteten das Wachstum von *bcc*-Kristalliten in wäßrigen Suspensionen von Polystyrol-Partikeln (PS = Poly(styrol)) mikroskopisch. Der Radius $R(t)$ der Kristallite nahm linear mit der Zeit zu; die Konzentrationsabhängigkeit der resultierenden Wachstumsgeschwindigkeit $v(t)$ konnte durch ein WILSON-FRENKEL-Gesetz (siehe Kap. 2.4.2)

$$v = v_{\infty} (1 - \exp(-\Delta\mu / k_B T)) \quad (1.1)$$

beschrieben werden. Dabei ist v_{∞} die Wachstumsgeschwindigkeit bei unendlich großer Unterkühlung, und $\Delta\mu$ die chemische Potentialdifferenz zwischen fluider und kristalliner Phase. v_{∞} wurde bestimmt durch den STOKES-EINSTEIN-Diffusionskoeffizienten für freie Diffusion D_0 und eine typische Länge l , vergleichbar dem Partikelabstand, gemäß $v_{\infty} \sim D_0 / l$. Diese Arbeit war die erste, die die Kristallisationskinetik in einem solchen System untersuchte. Wiederum AASTUEN et al. [aas90] bestimmten ebenfalls als erste experimentell die Nukleationsrate J , also die Anzahl gebildeter kristalliner Keime pro Zeit und Volumen, in einer Suspension ladungsstabilisierter PS-Partikel durch Transmissionsmessungen.

Im (bis zu diesem Zeitpunkt) "Standardartikel" der Kolloidphysik von PUSEY [pus91], inzwischen schon weit über 10 Jahre alt, werden im Kap. 6.1, "*Kinetics of crystallization*", nur folgende Untersuchungen genannt: die oben zitierte Arbeit von AASTUEN et al. [aas86] an geladenen Systemen und eine mehr qualitative, mit dem Auge gewonnene Studie von PUSEY und VAN MEGEN [pus87a] an sterisch stabilisierten PMMA-Partikeln (PMMA = Poly(methylmethacrylat)) in organischen Lösungsmitteln, die wie harte Kugeln kristallisieren; außerdem eine (bis dahin) unveröffentlichte Arbeit von SMITS et al. an ebenfalls sterisch stabilisierten Silica-Partikeln und vorläufige Messungen an geladenen PS-Teilchen von MOSER [MOS88]. PUSEY schließt mit dem Satz: "*In this rather superficial discussion of crystallization processes we have identified problems more than provided explanations.*"

¹ In dieser Arbeit von LUCK, KLIER und WESSLAU über die Kristallisation monodisperser Kunststofflatices (im Abstract auch als "Molekelhaufwerke" bezeichnet) findet man weitere Hinweise zu frühen Arbeiten über Kristallisation von kolloidalen Partikeln, Tabakmosaik- und Tipula-iridescent-Viren, ja sogar von makroskopischen Seifenblasen [bra47].

² Die Feststellung in dieser Arbeit von WILLIAMS und CRANDALL: "We have made the *first* determination of the crystal structure of a suspension of separated particles of polystyrene." ist offenbar nicht korrekt, denn schon in [luc63] wird über die Bestimmung einer *fcc*-Struktur an wäßrigen Polystyrolsuspensionen berichtet.

In den folgenden Jahren wurden dann jedoch eine große Zahl von Untersuchungen veröffentlicht (für eine Übersicht siehe z.B. [pal97] oder [pal99]). Man kann diese grob in zwei Gruppen je nach der untersuchten Teilchenwechselwirkung einteilen: einmal Untersuchungen an wäßrigen Suspensionen von durch eine abgeschirmte COULOMB-Wechselwirkung stabilisierten Teilchen, die durch Dissoziation von Oberflächengruppen Ladungen tragen, wobei wir uns hier auf PS-Partikel beschränken wollen, sowie Untersuchungen an Systemen von sterisch stabilisierten Kolloiden in anorganischen Lösungsmitteln, die näherungsweise eine Hartkugel-Wechselwirkung zeigen. Dazu gehören z.B. PMMA- oder Silica-Partikel.

Von den Untersuchungen an geladenen Teilchen seien genannt die Arbeiten aus der Konstanzer Gruppe um PALBERG [kön91, pal94, pal95a, pal95b, pal97], insbesondere die Ergebnisse von WÜRTH et al. [wür95a, wür95b] über die Wachstumsgeschwindigkeit von an der Wand heterogen nukleierten Kolloidkristallen, beobachtet mittels BRAGG-Mikroskopie. Die gleiche experimentelle Methode benutzte MAAROUFI [maa97, maa98] für die Untersuchung des Wandkristallwachstums an ähnlichen Systemen wie WÜRTH. DUX und VERSMOLD [dux97a, dux97b] untersuchten in einer Reihe sehr eleganter Licht- und Neutronenstreuexperimente u.a. das Ausheilen von Stapelfehlern während der Kristallisation. Von OKUBO et al. gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen zur Kristallisationskinetik mittels Lichtstreuung und Reflexionsspektroskopie, auch zu spezielleren Fragestellungen, wie z. B. Kristallisation unter Mikrogravitation (siehe z. B. [oku99a, oku99b] und weitere Literaturhinweise dort).

Die Untersuchungen der Kinetik an hartkugelähnlichen Systemen von PMMA-Teilchen, zur Stabilisierung beschichtet mit PHSA (Poly-(12-hydroxystearinsäure)), begannen mit Kleinwinkel-Lichtstremessungen von SCHÄTZEL und ACKERSON ([sch92, sch93a, sch93b], Kap. 4.1). Weitere Messungen dieser Art wurden von HE et al. [he96] veröffentlicht. HARLAND und VAN MEGEN untersuchten das PMMA/PHSA-System mittels BRAGG-(Weitwinkel)-Lichtstreuung ([har95, har97], Kap. 4.1). Kombinierte Klein- und Weitwinkel-Lichtstremessungen am gleichen System wurden dann von SCHÄTZEL, HEYMANN, dem Autor sowie anderen vorbereitet und durchgeführt [hey94, hey97, hey98, sch96, sti95]; die Ergebnisse sind teilweise Bestandteil dieser Arbeit. DHONT et al. [dho92] berichteten über die Kinetik in hartkugelähnlichen Silica-Systemen, ebenso VAN DUIJNEVELDT [dui94]. In den letzten Jahren geht das Interesse über die "einfachen" einkomponentigen Systeme hinaus zu komplizierteren Systemen; der Einfluß von Beimischungen auf die Kristallisationskinetik (HENDERSON et al. [hen98]) wird z.B. genauso untersucht wie der Effekt unterschiedlicher Teilchengrößenverteilungen (HENDERSON et al. [hen96]).

Fortschritte wurden auch auf dem Gebiet der Theorie (z. B. Dichtefunktionaltheorien, [löw94]) und der Computersimulationen (z. B. Brownian Dynamics Simulationen [lod98]) erzielt. RUSSEL [rus90] und VAN DUIJNEVELDT [dui94] erweiterten die klassischen Theorien von Nukleation und Wachstum auf kolloidale Systeme; darauf aufbauend, simulierten ACKERSON und SCHÄTZEL [ack95] das Wachstum eines Hartkugelkristalls. Diese Ergebnisse lassen sich direkt mit den experimentellen Befunden vergleichen (siehe dazu auch DERBER [der97]).

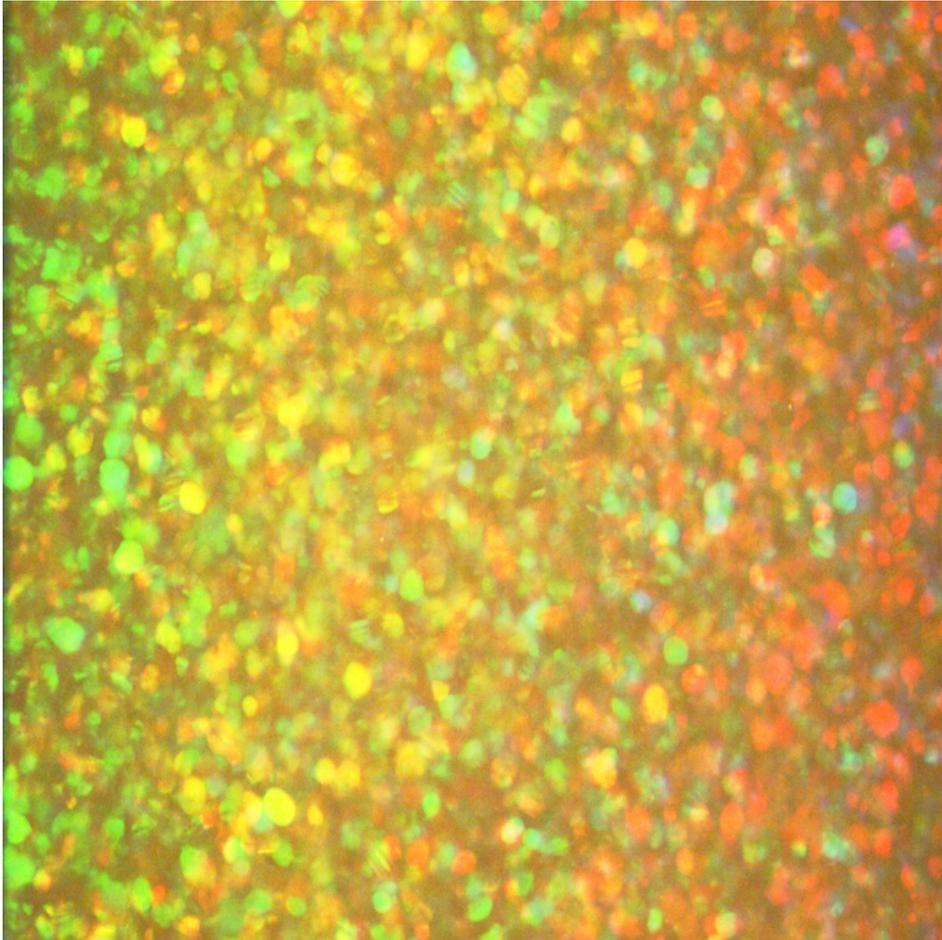


Abb. 1.1: Homogen nukleierte Kristallite in einer Suspension aus Mikrogel-Partikeln. Die Probe wurde seitlich mit einer Kaltlichtquelle beleuchtet.

1.2 Motivation und Ziele

Es gibt wohl nur wenige physikalische Forschungsgebiete, in denen man schon mit dem bloßen Auge so viele Informationen über das zu untersuchende Objekt sammeln kann wie bei der Untersuchung kolloidaler Suspensionen. So vermag ein geübter Beobachter allein aus der Abfolge der Farben bei der BRAGG-Streuung von weißem Licht an kolloidalen Kristallen zu erkennen, ob es sich um eine *bcc*- oder *fcc*-Kristallstruktur handelt. Auch andere physikalische Parameter, wie Kristallgrößen, Induktionszeiten oder Sedimentationsgeschwindigkeiten, lassen sich für bestimmte Systeme schon mit dem Auge abschätzen.

Darüber hinaus ist eine kristalline kolloidale Suspension auch ein höchst ästhetisches Objekt: eine in allen Farben schillernde Probe aus homogen nukleierten Kristalliten bietet, vor allem auch unter dem Mikroskop, einen wunderbaren Anblick dar. Abb. 1.1 kann davon nur einen schwachen Eindruck wiedergeben. Auch die bei einem Lichtstreuexperiment an einer solchen Probe entstehenden Reflexe sind höchst eindrucksvoll; z. B. kann man es *sehen*, daß der DEBYE-SCHERRER-Ring, der durch Streuung an einer pulverartigen kristallinen Probe ent-

steht, aus den vielen Reflexen der kleinen Kristallite zusammengesetzt ist³. Dies alles allein ist schon Motivation und Reiz genug, den unterliegenden physikalischen Phänomenen auf den Grund zu gehen.

Den *unmittelbaren Anstoß* für diese Arbeit gaben aber die schon erwähnten Kleinwinkel-Lichtstreuexperimente von SCHÄTZEL und ACKERSON. Im Rahmen ihrer Untersuchungen an sterisch stabilisierten PMMA/PHSA-Partikeln beobachteten sie langreichweitige Dichtefluktuationen in der Probe, aus deren zeitlichen Änderungen sie direkt auf die Kinetik der Kristallisation schließen konnten. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten vertieft und die verschiedenen Limitierungen der Meßtechnik⁴ umgangen werden, indem von SCHÄTZEL und HEYMANN eine kombinierte Kleinwinkel- und BRAGG-Lichtstreuapparatur speziell für das PMMA/PHSA-System vorgeschlagen und konstruiert wurde [sch96], die die Vorteile beider Techniken vereinen konnte: in der Kleinwinkelstreuung wird die Probe auf der Längenskala der Kristallite untersucht, während die BRAGG-Streuung die Struktur auf Teilchenebene detektiert, also auf kleine Skalen in der Größenordnung des Teilchenabstandes sensitiv ist.

Aufbau und Test dieser Apparatur sind beschrieben in der Diplomarbeit des Autors [sti95], erste Messungen und deren Auswertung bei HEYMANN, STIPP und SCHÄTZEL [hey94]. Aufbauend darauf wurden von HEYMANN und dem Autor systematische Messungen am PMMA/PHSA-System an dieser Anlage durchgeführt und ausgewertet mit dem Ziel, ein möglichst umfangreiches, wenn auch vielleicht nicht vollständiges Bild der Kristallisation in Suspensionen hartkugelähnlicher Kolloide zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind zu finden in der Dissertation von HEYMANN [hey97]; die wichtigsten Resultate daraus sind ebenfalls in dieser Arbeit (Kap. 4.3) enthalten. Es konnten insbesondere wertvolle Daten zu den Wachstumsgeschwindigkeiten und Nukleationsraten und deren Volumenbruchabhängigkeit gewonnen werden. Aber auch z. B. zur Kristallstruktur und zum Reifungsverhalten, also zur Entwicklung der Kristallgrößen nach Abschluß der Kristallisation, konnten aufschlußreiche Erkenntnisse gewonnen werden. In dieser Arbeit soll der Beitrag des Autors dazu, insbesondere das Entstehen der Ergebnisse in präparativer und experimenteller Hinsicht, detailliert dargestellt und zusammengefaßt werden.

Darauf aufbauend, war es nach diesen Messungen nur konsequent, die zur Verfügung stehende Apparatur und Meßtechnik auch für andere kolloidale Systeme zu verwenden. Als geeignet erwiesen sich dabei die in der Gruppe von E. BARTSCH an der Universität Mainz synthetisierten und charakterisierten Mikrogel-Partikel [bar98a, kir96]. Dies sind intern ver-

³ Dies ist auch durchaus pädagogisch wertvoll, wie der Autor aus eigener Erfahrung feststellen konnte; einem Studenten, der das DEBYE-SCHERRER-Verfahren nur aus Büchern und im Kontext der Röntgenstreuung kennenlernt, wird damit die Entstehung des Streubildes sehr anschaulich gemacht. Leider wird dies in den üblichen Lehrbüchern der Festkörperphysik nicht oder kaum berücksichtigt.

⁴ Beispielsweise werden bei Proben mit Volumenbrüchen im unteren Teil des Koexistenzbereiches, wo die Nukleationsrate sehr niedrig ist und somit nur wenige Kristallite entstehen, diese dann jedoch sehr groß, so daß sich das Kleinwinkelsignal zu sehr kleinen Winkeln hin verschiebt und vielfach nicht mehr detektiert werden kann. Gerade solche großen Kristallite können dagegen mit BRAGG-Streuung hervorragend untersucht werden.

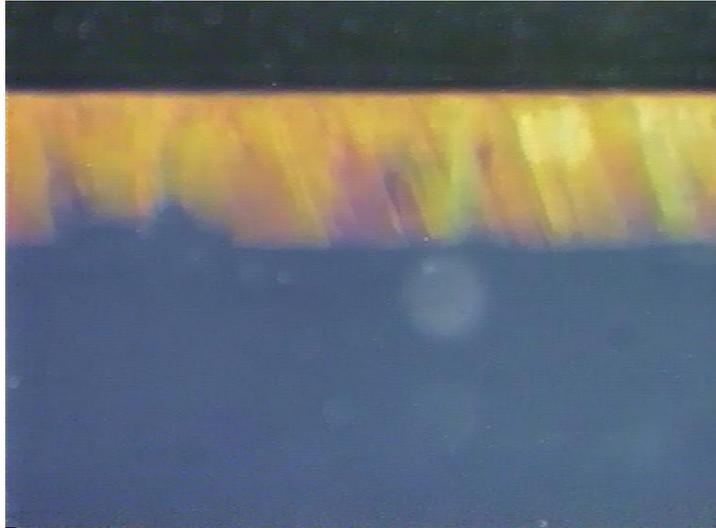


Abb. 1.2: Heterogen nukleierter Wandkristall in einer Suspension ladungsstabilisierter Polystyrol-Partikel.

netzte Polystyrol-Teilchen, die in einem organischen, für das Polymer guten Lösungsmittel aufquellen und wegen der Vernetzung eine stabile Suspension bilden. Das Wechselwirkungspotential ist ebenfalls das harter Kugeln; es kann jedoch durch Variation des internen Vernetzungsgrades gezielt geändert werden, so daß auch schwach repulsive Potentiale realisiert werden können [ren96]. Von diesen Partikeln sind bis jetzt keine Messungen der Kristallisationskinetik bekannt; deshalb erschien es lohnend, die Lichtstreuapparatur zu modifizieren und entsprechende Messungen durchzuführen. Durch den Vergleich mit den früheren Messungen sollten dadurch weitere Aufschlüsse über das Kristallisationsverhalten harter Kugeln gewonnen werden. Nach dem Umbau der Apparatur konnten dann tatsächlich die ersten Messungen der Kristallisationskinetik in Suspensionen von Mikrogel-Partikeln durchgeführt werden. Dabei wurden sehr weitgehende Gemeinsamkeiten mit den vorher untersuchten Hartkugel-Teilchen, aber auch signifikante Unterschiede gefunden, die eine weitere Untersuchung dieser Partikel lohnend erscheinen lassen.

Da in unserer Gruppe ein umfangreiches Know-How in der Präparation und Untersuchung auch von ladungsstabilisierten wäßrigen Suspensionen vorhanden ist, war der letzte Schritt im Rahmen dieser Arbeit die Erforschung der Kristallisationskinetik in diesen Systemen, um, wie schon oben erwähnt, ein möglichst umfangreiches Bild der Kristallisation in kolloidalen Suspensionen zu erhalten. Umfangreiche Vorarbeiten dazu wurden schon in der vom Autor betreuten Diplomarbeit von MAAROUFI [maa97] geleistet; die darin in Mainz eingeführte Meßtechnik, die BRAGG-Mikroskopie (s. Kap. 3.3), wurde dann im Rahmen dieser Arbeit zu Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit von heterogen an der Wand nukleierten Kristallen genutzt (Abb. 1.2). Dabei wurden mehrere Systeme untersucht, u. a. wurden ebenfalls umfangreiche Messungen an bimodalen Mischungen von Teilchen unterschiedlicher Größe durchgeführt; die Untersuchung von Mischungen stellt im Moment ein sehr aktuelles Forschungsgebiet dar (siehe [wet00]). In Zukunft sollen so z. B. der Einfluß von Polydispersität σ (relative Standardabweichung einer Verteilung von Teilchengrößen) und von geringfügigen Verunreinigungen mit einer zweiten Komponente auf die Kristallisationskinetik studiert

werden; für stöchiometrische Mischungen monodisperser Komponenten soll auch für Legierungskristalle die Kristallisationskinetik bestimmt werden.

1.3 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit beginnt in Kap. 2 mit der Einführung der grundlegenden physikalischen Phänomene wie Wechselwirkungen, Phasenübergänge, Kristallisation sowie die benötigten Begriffe zur Kristallisationskinetik, wie Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten.

In Kap. 3 werden die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit vorgestellt. Die konkret verwendeten kolloidalen Systeme werden eingeführt, die alle vom Typ „fest in flüssig“, also Suspensionen, sind: kleine Teilchen befinden sich in einem flüssigen Suspensionsmedium. Desweiteren sind die experimentellen Meßtechniken Thema dieses Kapitels, und zwar einerseits die statische Lichtstreuung zur Untersuchung der Kristallisation in den Hartkugelsystemen sowie die BRAGG-Mikroskopie zur bequemen Untersuchung der geladenen Systeme.

Kap. 4 als erstes großes experimentelles Kapitel enthält die Resultate der Messungen an PMMA/PHSA-Systemen, die gemeinsam mit HEYMANN vorbereitet, durchgeführt und analysiert wurden. Nach der Vorstellung von frühen Messungen und deren noch ziemlich einfacher und grober Auswertung mit Hilfe von zeitlichen Potenzgesetzen werden schließlich die systematischen Kristallisationsmessungen dargestellt, wobei besonders die Ergebnisse für die dichteabhängigen Nukleationsraten sowie Wachstumsgeschwindigkeiten in Kap. 4.3.5 sowie 4.3.6 hervorzuheben sind.

Kap. 5 enthält die Messungen der Kristallisationskinetik an geladenen Systemen, die in einem Umpumpkreislauf präpariert werden und als heterogene Kristalle auf der Wand einer Meßzelle aufwachsen. Hier wurden umfangreiche Untersuchungen vor allem der Wachstumsgeschwindigkeit an verschiedenen Systemen durchgeführt; auch wurde zum ersten Mal die Wachstumskinetik systematisch in Proben bimodaler Mischungen bestimmt.

Kap. 6 schließlich behandelt als etwas exotischeres System die schon erwähnten Mikrogel-Partikel. Mit derselben Meßtechnik wie in Kap. 4 wird zum ersten Mal in solchen Systemen die Kristallisationskinetik gemessen und die entsprechenden physikalischen Größen bestimmt. Wenn auch hier aus Zeitgründen (noch) keine dichteabhängigen Meßreihen durchgeführt werden konnten, so ergeben sich schon aus diesen ersten Ergebnissen eine Fülle von Erkenntnissen; genauso werden jedoch neue, offene Fragen aufgeworfen, wie z.B. der Streumechanismus im Kleinwinkelbereich.

Nach der Zusammenfassung in Kap. 7 enthält Kap. 8 einen experimentellen Anhang, der jedoch eines der Hauptergebnisse dieser Arbeit darstellt. Die darin beschriebenen experimentellen Details wurden ausgelagert, um eine zusammenhängende Darstellung der Kristallisationskinetik der drei verschieden wechselwirkenden Systeme in den vorhergehenden Kapiteln zu ermöglichen; die Kapitel müssen jedoch in engem Zusammenhang gelesen werden. Im Laufe dieser Arbeit wurden vom Autor viele experimentelle Entwicklungen und Verbesserungen sowohl in meßtechnischer als auch präparativer Hinsicht durchgeführt, ohne die die

Ergebnisse nicht zustande gekommen wären. Es seien hier genannt Aufbau und Verbesserung der BRAGG- und Kleinwinkelstreuanlage in Mainz, die Probenpräparation der PMMA/PHSA-Teilchen, die Umrüstung der Anlage auf die Mikrogel-Partikel, womit zahlreiche experimentelle Verbesserungen verbunden waren, sowie der Aufbau eines neuen Mikroskopie-Arbeitsplatzes zur Untersuchung der geladenen Systeme inklusive der entsprechenden Präparationstechniken sowie der Analyse der Daten mit digitaler Bildverarbeitung.

Abschließend läßt sich sagen, daß diese Arbeit einerseits nach den *3 untersuchten kolloidalen Systemen* (PMMA/PHSA, Mikrogele, ladungsstabilisierte PS-Partikel) gegliedert werden kann, andererseits ebenso nach den *untersuchten physikalischen Begriffen* (zeitlicher Ablauf der Kristallisation: Nukleation, Wachstum, Reifung⁵). Zu fast jeder "Kombination" dieser Begriffe können in dieser Arbeit Ergebnisse vorgestellt werden, so daß sich dies auch als Tabelle in der Form einer "3x3-Matrix" darstellen läßt. In Tab. 1.1 ist dies dargestellt; diese soll gleichzeitig als kleiner "Wegweiser" dienen, um gewünschte Kapitel schnell finden zu können.

zeitlicher Verlauf der Kristallisation

$t \approx$ - sec sec - min min - d

Wechselwirkung →

	Nukleation	Wachstum	Reifung
PMMA/PHSA (HK)	Kap. 4.3	Kap. 4.3	Kap. 4.2.2
PS-Mikrogele (~ HK)	Kap.6.3	Kap. 6.3	(Kap. 6.3)
PS (ladungsstabilisiert)	Kap. 5.2.2 (Morphologien)	Kap. 5.2, 5.3	Kap. 5.2.2.2

Tab. 1.1: Gliederung der Arbeit nach Wechselwirkungen (Zeilen) und zeitlichem Verlauf der Kristallisation (Spalten).

⁵ Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt jedoch auf Nukleation und Wachstum.

2 Wechselwirkungen, Phasendiagramme, Kristallisation

Untersucht werden in dieser Arbeit ausschließlich kolloidale Suspensionen aus kugelförmigen Polymer-Teilchen, suspendiert in einem flüssigen Lösungsmittel⁶. Die Klassifizierung als "Kolloid" ist dabei abhängig von der Größe der Teilchen: die Suspension soll keine echte molekulare Lösung bilden, die kolloidalen Teilchen sollen also bedeutend größer als die Moleküle des Lösungsmittels sein. Dies legt die untere Grenze auf eine Teilchengröße von ca. 1 nm fest. Andererseits sollen die Partikel nicht so groß sein, daß äußere Einflüsse, etwa die Sedimentation durch Gravitation, über die thermische Bewegung der Teilchen, die sogenannte BROWNSCHE Bewegung, dominieren. Die obere Grenzgröße für ein kolloidales Teilchen liegt deshalb bei ungefähr 1 μm . Dementsprechend lautet die heutige, moderne Definition eines Kolloids: "The term colloidal refers to a state of subdivision implying that molecules or polymeric particles, dispersed in a medium, have at least in one direction a dimension roughly between 1 nm and 1000 nm, or that in a system discontinuities are found at distances of that order."⁷

Betrachtet man eine solche Suspension nicht auf molekularer, sondern auf Teilchenebene, so stellt man sich die Partikel häufig als eine Art "Superatome" vor, das Lösungsmittel dagegen als Kontinuum mit makroskopischen Eigenschaften wie Viskosität, Dichte, Brechungsindex usw. Gelingt es dann, ein effektives Paar-Potential zwischen den "Superatomen" zu bestimmen, so können im Rahmen der statistischen Mechanik die thermodynamischen Eigenschaften der Suspension berechnet werden, formal genauso, wie man es bei atomaren und molekularen Systemen tut [pus91]. In diesem Sinne kann man sich die Gleichgewichtseigenschaften der Suspension, wie Kristallstruktur, Phasenverhalten usw., gut veranschaulichen.

Im folgenden sollen für die in dieser Arbeit untersuchten kolloidalen Systeme die benötigten Begriffe eingeführt werden. Dazu werden in Kap. 2.1 zunächst die relevanten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen besprochen; in Kap. 2.2 folgen dann die resultierenden Phasendiagramme, die sich aus den Wechselwirkungen ergeben und das Phasenverhalten der Systeme bestimmen. Kap. 2.3 beschäftigt sich danach speziell mit der Kristallisation und den Kristallstrukturen, die daraus resultieren, während in Kap. 2.4 schließlich die für die Beschreibung der Kristallisationskinetik benötigten Theorien, die klassische Nukleationstheorie sowie das WILSON-FRENKEL-Wachstums-Gesetz, dargestellt wird.

⁶ Nicht betrachtet werden Suspensionen aus anisotropen Teilchen (stäbchen- oder plättchenförmige Kolloide, wie z. B. Tabakmosaikviren oder Tonminerale), oder auch andere *Dispersionen*, in denen das suspendierte Medium bzw. das Lösungsmittel nicht unbedingt fest bzw. flüssig sein müssen. Dazu gehören Emulsionen (flüssig in flüssig, z. B. Öl in Wasser), Schäume (gasförmig in flüssig oder fest) oder Aerosole (fest oder flüssig in gasförmig, z. B. Rauch oder Nebel). Nicht berücksichtigt werden auch kompliziertere Systeme wie Mizellen, Vesikel, Membranen u.ä. Für alle diese Systeme hat sich in den letzten Jahren die Bezeichnung "soft condensed matter" durchgesetzt.

⁷ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)-Definition, zitiert nach KIRSCH [kir96]

Da alle diese Begriffe in Vorgängerarbeiten bereits ausführlich dargestellt wurden (siehe z.B. [hey97, maa97, eve00, sch00, wet00, liu03]), wird die Darstellung bewußt knapp gehalten.

2.1 Wechselwirkungen

2.1.1 Harte Kugeln (HK)

Das konzeptionell sicher einfachste vorstellbare Modell ist das System harter Kugeln. Dieses ist folgendermaßen definiert:

Gegeben ein System aus Teilchen mit Radius a und Abstand der Teilchenmittelpunkte r , die über das folgende Potential $V(r)$ wechselwirken:

$$\begin{aligned} V(r) &= 0, & r > 2a \\ V(r) &= \infty, & r \leq 2a \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dieses System nennt man ein ideales Hartkugel-System. Der einzige für die Eigenschaften des Systems bestimmende Parameter ist der dimensionslose Volumenbruch φ , der einfach den Anteil des gesamten Partikelvolumens am Gesamtvolumen V des Systems mit N Teilchen beschreibt:

$$\varphi = \frac{N \cdot V_T}{V} = n \cdot V_T = n \cdot \frac{4\pi}{3} a^3 \quad (2.2)$$

Da in der Definition des HK-Potentials (2.1) jegliche Energieskala fehlt, ist die kinetische Energie $k_B T$ keine Einflußgröße und damit die Temperatur T kein relevanter Parameter⁸.

Die bei der Diskussion von geladenen Systemen meist verwendete Teilchenzahldichte $n = N/V$ ist hier, obwohl formal nach (2.2) dem Volumenbruch φ bis auf einen konstanten Faktor, dem Einteilchenvolumen V_T , äquivalent, nicht gut geeignet zur Charakterisierung des Systems; dies kann man sich verdeutlichen, indem man zwei unterschiedliche Systeme von harten Kugeln betrachtet (Abb. 2.1): beide mit der gleichen Partikelzahl N und Gesamtvolumen V , jedoch einmal sehr kleine und einmal sehr große Partikel, also unterschiedliche Radien a . Obwohl das Phasenverhalten für beide Fälle drastisch unterschiedlich ausfallen kann, je nach Raumerfüllung, ist die Teilchenzahldichte n für beide Systeme gleich und vermag den Unterschied nicht zu beschreiben; mit Hilfe des für beide Systeme unterschiedlichen Volumenbruchs φ ist dies jedoch möglich.

⁸ Natürlich ist das Potential (2.1), da es unstetig und nicht analytisch bei $r = 2a$ ist, z.B. für Computersimulationen nicht sehr gut geeignet. Ein Beispiel für ein praktisch genutztes HK-Potential ist

$$V\left(\frac{r}{d}\right) = 1 \times 10^{-38} \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{r}{d} - \frac{1}{2}\right)^{-128},$$

dabei ist ε eine Energieeinheit (z.B. $k_B T$) und d der Teilchendurchmesser. Dieses Potential wurde von ZANGI und RICE [zan00] für Molekulardynamik-Simulationen zur Rekonstruktion von hexagonalen zu quadratischen Gittern in kolloidalen Doppelschicht-Systemen benutzt.

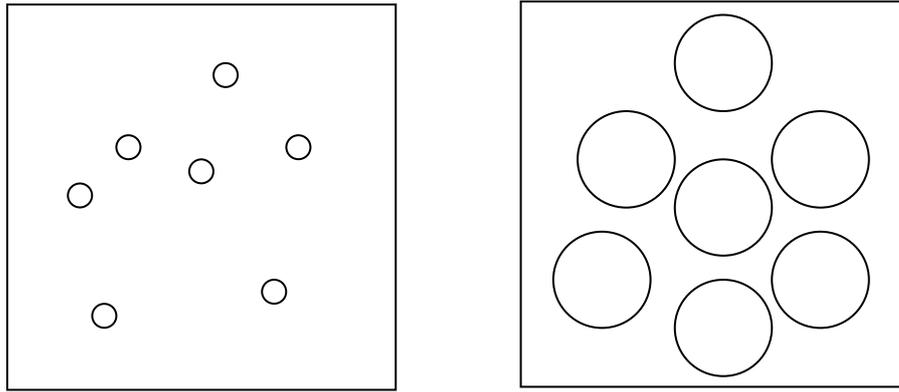


Abb. 2.1: Zwei unterschiedliche HK-Systeme mit gleicher Teilchenzahldichte n , jedoch unterschiedlichem Volumenbruch φ . Während das linke System stets in völlig ungeordnetem Zustand vorliegt, weist das rechte bereits eine Nahordnung auf, da so die lokale Beweglichkeit der Partikel erhöht wird. n erweist sich als nicht geeignet zur Beschreibung dieses Unterschieds.

2.1.2 Abgeschirmte COULOMB-Wechselwirkung

Die am häufigsten untersuchten Systeme von Polystyrol-Partikeln in Wasser sind ein Beispiel für Teilchen, die über eine abgeschirmte COULOMB-Wechselwirkung verfügen: auf der Oberfläche vorhandene Säuregruppen dissoziieren im polaren Suspensionsmedium, dadurch bilden sich Oberflächenladungen, aus denen eine COULOMB-Wechselwirkung resultiert. Um die Partikel entsteht durch in der Suspension vorhandene Ionen und den dissoziierten Protonen eine „Raumladungswolke“, die eine (zumindest teilweise) Abschirmung der Oberflächenladung zur Folge hat.

Die detaillierte quantitative Herleitung der Wechselwirkung zwischen den Kolloidpartikeln in diesem Fall soll hier nicht gegeben werden (siehe dazu z.B. [rus89, sch00] und Verweise darin), sondern nur die Hauptresultate. Zur Berechnung des elektrischen Potentials $\phi(r)$ um ein geladenes Partikel mit Radius a stellt man die POISSON-Gleichung unter Verwendung einer BOLTZMANN-Verteilung für die räumliche Verteilung der Ionenkonzentrationen $n_i(r)$ um das Teilchen herum auf (POISSON-BOLTZMANN-Gleichung). Unter der Annahme $e\phi(r) \ll k_B T$ ergibt sich durch Linearisierung das DEBYE-HÜCKEL-Potential

$$\phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\exp(\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1 + \kappa a) r} \quad (2.3)$$

mit dem DEBYESchen Abschirmparameter κ :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \sum_i n_{i0} Z_i^2 \quad (2.4)$$

Dabei bedeuten n_{i0} bzw. Z_i die Anzahldichte der Ionensorte i weit weg vom Teilchen bzw. die Ladungszahl der Ionensorte i . Die in den Messungen verwendeten Ionen sind ausschließlich einwertig; für die gesamte Anzahldichte n_I der Ionen gilt deshalb unter Berücksichtigung

sichtigung der molaren Salzkonzentration c_s , der von den Partikeln stammenden Ionen sowie der Selbstdissoziation des Wassers:

$$n_I = 2 \cdot c_s \cdot N_A + Z \cdot n + 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot N_A \quad (2.5)$$

Dabei ist N_A die AVOGADRO-Konstante sowie n die Teilchenzahldichte. Für κ folgt daraus:

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} n_I \quad (2.6)$$

Die Wechselwirkungsenergie $V(r)$ zwischen zwei Teilchen ergibt sich schließlich zu

$$V(r) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\exp(2\kappa a) \exp(-\kappa r)}{(1 + \kappa a)^2 r}, \quad (2.7)$$

dies entspricht einer YUKAWA-Wechselwirkung mit Volumen-Ausschlußterm.

Die Voraussetzung zur Herleitung von (2.7), die Linearisierung der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung, ist für stark wechselwirkende Teilchen wie die in dieser Arbeit untersuchten geladenen oft nicht erfüllt. Um dennoch die Wechselwirkung analytisch beschreiben zu können, verwendet man das Konzept der renormalisierten Ladungen, z.B. das POISSON-BOLTZMANN-Cell-Modell [ale84]. Hier paßt man die Lösung einer DEBYE-HÜCKEL-Gleichung an die numerisch gefundene Lösung der nichtlinearen POISSON-BOLTZMANN-Gleichung an, so daß der Potential-Verlauf am Rande einer sphärischen WIGNER-SEITZ-Zelle zwischen den Teilchen richtig beschrieben wird. Durch Variation von Z und κ erhält man so eine renormalisierte Ladung Z_{PBC}^* sowie einen effektiven Abschirmparameter κ_{PBC} , in den nun die Ionendichte als Elektrolytdichte am WIGNER-SEITZ-Zellenrand r_{WS} eingeht.

Eine weitergehende, im Experiment besser zu nutzende Näherung ist die sogenannte „modifizierte DEBYE-HÜCKEL-Näherung“ (MDA) [ale84, rob88, pal95c]. Da r_{WS} experimentell nicht zu bestimmen ist, wird zur Berechnung von ϕ und κ die schon eingeführte Ionenanzahldichte (2.5) benutzt:

$$\phi_{MDA}(r) = \frac{Z_{PBC}^* e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\exp(\kappa_{MDA} a) \exp(-\kappa_{MDA} r)}{(1 + \kappa_{MDA} a) r} \quad (2.8)$$

$$\kappa_{MDA} = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \left(2 \cdot N_A \cdot c_s + 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot N_A + Z_{PBC}^* \cdot n \right) \quad (2.9)$$

Verwendet man zusätzlich für Z_{PBC}^* als Näherung die aus Messungen der Leitfähigkeit σ bestimmte effektive Leitfähigkeitsladung Z_G^* (siehe Kap. 5) [bit94, pal95d], so sind alle Parameter in (2.8) experimentell zugänglich. Das Potential (2.8) sowie der Abschirmparameter (2.9) beschreiben viele experimentellen Befunde sehr gut und werden in dieser Arbeit ausschließlich verwendet⁹.

⁹ SCHÖPE [sch00] hat nachgewiesen, daß die aus dem Schermodul G der kolloidalen Suspension durch Torsionsresonanz-Spektroskopie ermittelte effektive Ladung Z_G^* besser geeignet ist, Phasenübergänge in diesen Systemen theoretisch zu beschreiben (siehe auch [wet03] und Kap. 2.2.2).

2.2 Phasendiagramme

Die schon in Kap. 2.1 erwähnte Analogie zwischen atomaren und kolloidalen Systemen führt dazu, daß auch in kolloidalen Proben verschiedene thermodynamisch stabile Phasen wie Kristalle, Fluide oder auch Gläser beobachtet werden können; die Charakterisierung der einzelnen Phasen ergibt sich aus der jeweiligen Anordnung der kolloidalen Partikel in der Suspension.

In atomaren Systemen gehen Flüssigkeiten durch Unterkühlung (Unterschreitung der Gefrieretemperatur), durch Druckerhöhung (Überschreiten des Gefrierdruckes) oder durch Auskristallisation in übersättigten Lösungen in den kristallinen Zustand über. Dabei spielen anziehende Anteile im Paarpotential zwischen den Atomen eine wichtige Rolle, die – z.B. wie im pV -Phasendiagramm der VAN DER WAALS-Wechselwirkung zwischen stabiler flüssiger und gasförmiger Phase unterhalb der kritischen Temperatur – zu der Ausbildung von großen Dichteunterschieden zwischen den Phasen führen können; für Einzelheiten sei auf die Standardwerke [han86, ege92] verwiesen.

Für kolloidale Systeme werden Phasenübergänge nun normalerweise nicht durch Temperatur- oder Druckveränderungen induziert, sondern durch die Stärke der Wechselwirkung bestimmt. Bei HK-Systemen ist der dazu zu variierende Parameter der Volumenbruch ϕ ; ab Überschreiten eines bestimmten Wertes von ϕ beginnt der Phasenübergang fluid¹⁰ – kristallin. Darüber hinaus gibt es für geladene Systeme mehr Möglichkeiten, das Wechselwirkungspotential zu variieren, nämlich nach (2.9) die Teilchenanzahldichte n , Salzkonzentration c_s sowie die Partikelladung Z^* .¹¹ Je nach Wert der drei Parameter n , c_s und Z^* ergeben sich unterschiedliche Phasen, in denen das System sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet.

Im folgenden sollen die typischen resultierenden Phasendiagramme für die zwei unterschiedlichen Wechselwirkungen vorgestellt werden; dabei wird besonderer Wert auf den Phasenübergang erster Ordnung¹² fluid – kristallin gelegt, da dieser hier ausschließlich untersucht wird; erwähnt werden aber auch Phasenübergänge kristallin-kristallin oder auch glasartige Phasen.

2.2.1 Das Phasendiagramm harter Kugeln

Bis in die fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts gab es keinen Konsens darüber, ob es in einem System mit reiner HK-Wechselwirkung überhaupt einen Phasenübergang in einen

¹⁰ Dieser Terminus wird verwendet, da es für ein System mit ausschließlich repulsiver Wechselwirkung, grob gesprochen, keine Phasentrennung flüssig – gasförmig, also einen unterkritischen Bereich, mehr gibt. Der resultierende überkritische Zustand wird als „Fluid“ bezeichnet.

¹¹ Prinzipiell ist natürlich auch eine Variation der Temperatur zur Veränderung des Potentials denkbar, darauf soll hier aber nicht eingegangen werden.

¹² Allgemeines zu Phasenübergängen und deren thermodynamischer Beschreibung findet man z.B. in den schon älteren, aber ausgezeichneten Büchern von STANLEY [sta71] oder GEBHARDT-KREY [geb80].

geordneten Zustand geben kann. Durch die sich entwickelnde Computertechnik wurden dann Simulationen möglich, die dies tatsächlich bestätigten. Später konnte das gesamte Phasendiagramm durch die Arbeit vieler verschiedener Gruppen vollständig bestimmt werden; für eine Übersicht sei auf HEYMANN [hey97] verwiesen. Im folgenden wird das Phasenverhalten im Hinblick auf die für diese Arbeit wichtigen Aspekte besprochen.

Abb. 2.2 zeigt das eindimensionale Phasendiagramm für HK in Abhängigkeit vom Volumenbruch φ ; die verschiedenen relevanten Übergangspunkte sind entsprechend gekennzeichnet. Bei niedrigen Volumenbrüchen liegt das System in einem ungeordneten, fluiden Zustand vor. Erhöht man φ , gibt es einen bestimmten Volumenbruch $\varphi_F = 0,494$ (der sogenannte Gefrierpunkt), an dem es für das System günstiger ist, den Übergang in einen geordneten Zustand zu beginnen. In diesem ist zwar die Konfigurationsentropie erhöht, dies wird jedoch durch den Zugewinn an Freier-Volumen-Entropie ausgeglichen. Es folgt ein Koexistenzbereich, in dem das System zunehmend in den kristallinen Zustand übergeht; der Anteil fluid \leftrightarrow kristallin im System ist dabei durch die bekannte thermodynamische Hebel-Regel bestimmt. Ab dem Schmelzpunkt $\varphi_M = 0,545$ liegt das gesamte System in einem kristallinen Zustand vor. Es handelt sich dabei um eine dichte Packung, die z.B. durch eine *fcc*, *hcp* oder *rs*-Struktur (Kap. 2.3) erreicht werden kann. Sind die Partikel bei weiterer Erhöhung der Dichte auf Kontakt, ist dies der höchste erreichbare Volumenbruch; dieser wird mit φ_{cp} (*cp* = „closed packing“) bezeichnet. Aus geometrischen Überlegungen folgt leicht, daß dafür $\varphi_{cp} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0,7405$ gilt.

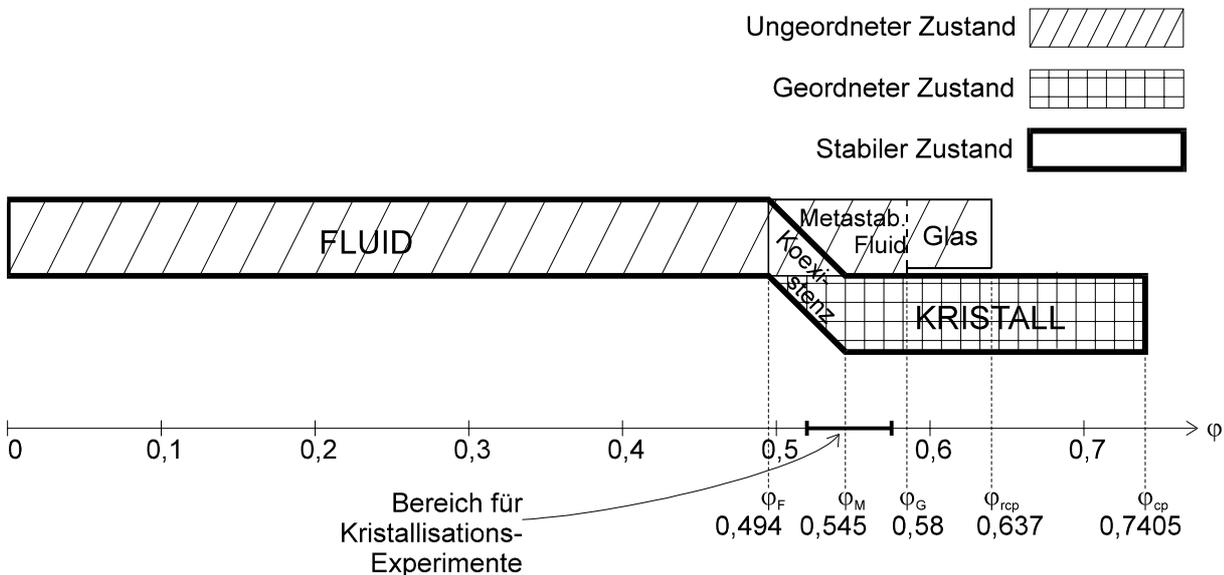


Abb. 2.2: Eindimensionales HK-Phasendiagramm nach [hey97]. Die einzelnen, besonders bezeichneten Volumenbrüche sind im Text weiter erläutert. Die in Kap. 4 erzielten Ergebnisse sind im markierten Volumenbruch-Bereich gewonnen worden. Für einen aktuellen Überblick über das Phasenverhalten harter Kugeln siehe [meg02].

Komprimiert man das System so schnell, daß zum Erreichen des kristallinen Zustandes keine Zeit bleibt, erreicht man bei $\varphi_G \approx 0,58$ den Übergang in einen glasartigen Zustand, in dem die Dynamik des Systems praktisch „eingefroren“ ist [woo81]. Ein solcher ungeordneter Zustand läßt sich nur bis zu der sogenannten „dichtesten Zufallspackung“ („random closed packing“) bei $\varphi_{rep} = 0,637$ weiter komprimieren; dieser ist damit deutlich lockerer gepackt als der dichteste kristalline Zustand bei φ_{cp} .

2.2.2 Phasendiagramme geladener Systeme

Im Gegensatz zu den HK-Systemen findet der Phasenübergang für die stark wechselwirkenden geladenen Teilchen bei wesentlich niedrigeren Volumenbrüchen statt. Während bei niedriger Teilchenanzahldichte n oder hohem Salzgehalt c_s die Partikelpositionen unkorreliert sind und damit eine fluide Phase vorliegt, ordnen sich die Partikel bei genügend hoher abstoßender Wechselwirkung auf regelmäßigen Gitterplätzen an; das System geht in den kristallinen Zustand über. Dabei bildet sich eine eher locker gepackte *bcc*-Kristallstruktur aus, die bei weiterer Erhöhung der Wechselwirkung in eine dicht gepackte *fcc*-Struktur übergeht.

Die gebräuchlichste Auftragung des Phasenverhaltens für geladene Systeme ist das n - c_s -Phasendiagramm, das vor allem zu experimentellen Zwecken geeignet ist. Ein solches Phasendiagramm für Polystyrol-Teilchen mit dem Laborcode PS120 ($2a = 120$ nm und $Z_\sigma^* = 685$ (die auch in dieser Arbeit benutzt werden, siehe Kap. 5) ist in Abb. 2.3 gezeigt. Da die experimentelle Messung im vollentsalzten Zustand (bei $c_s = 0$) besonders gut durchführbar ist, existieren hier viele Meßpunkte. Bei niedriger Teilchenanzahldichte bzw. hohem Salzgehalt liegt die Suspension in einer fluiden Phase vor. Erhöht man n , geht das System in eine kristalline *bcc*-Phase über, bei weiterer Erhöhung folgt ein breiter *bcc/fcc*-Koexistenzbereich und schließlich die dicht gepackte *fcc*-Phase.

Abb. 2.3 stellt eine speziell geeignete Auftragung für kolloidale Teilchen dar. Möchte man die Befunde jedoch mit Computersimulationen oder anderen Systemen, z.B. atomaren, vergleichen, benutzt man nach ROBBINS, KREMER und GREST [rob88] eine allgemeinere Darstellung, die die Wechselwirkung durch folgende dimensionslose Größen λ und \tilde{T} abstrahiert [sch00]:

$$\lambda = \frac{\kappa}{n^{1/3}} \quad (2.10)$$

$$\tilde{T} = \frac{3k_B T}{2\lambda^2 V_t} \quad (2.11)$$

κ^{-1} bezeichnet hier die typische Abschirmlänge des jeweiligen Potentials und V_t die totale Energie pro Teilchen, die sich aus der Summe der Wechselwirkungsenergie über alle Teilchen ergibt. Da die Berechnung jedoch meist auf Schwierigkeiten stößt, hat sich eine „pragmatische“ Darstellung eingebürgert, in der λ gegen $k_B T/V(\bar{r})$ aufgetragen ist, wobei $V(\bar{r})$ die Paarwechselwirkung beim mittleren Teilchenabstand $\bar{r} = n^{-1/3}$ bedeutet.

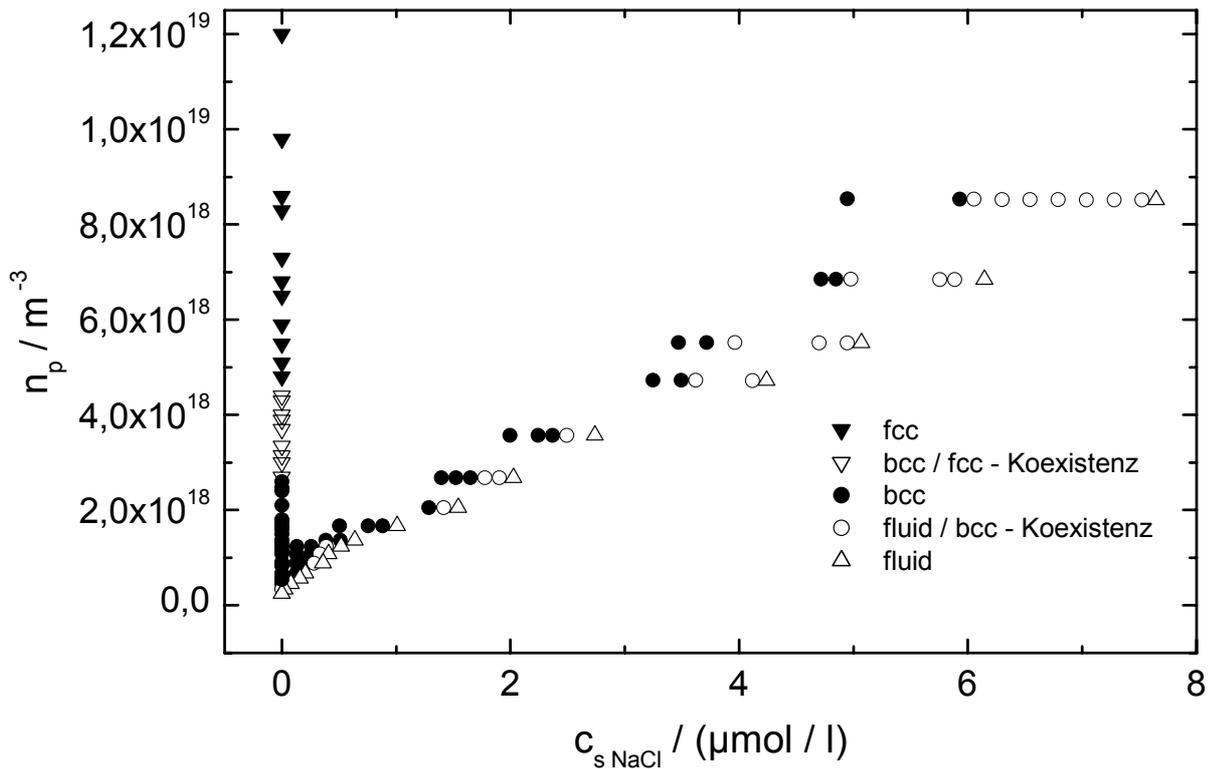


Abb. 2.3: Phasendiagramm des Systems PS120, gewonnen aus Leitfähigkeitsmessungen, statischer Lichtstreuung und Torsionsresonanzspektroskopie (HESSINGER, SCHÖPE, WETTE [hes97, sch00, wet00]).

Als Beispiel für den so möglichen Vergleich von Experiment und Theorie sind in Abb. 2.4 entsprechende Phasendiagramme für das PS120-System von WETTE et al. [wet03] gezeigt; dargestellt sind dort die „Zustandslinien“ im vollentsalzten Zustand bei Variation der Teilchenanzahldichte n , einer konstanten Salzkonzentration von $0,2 \mu\text{mol l}^{-1}$ und unter Verwendung der effektiven Leitfähigkeitsladung Z_{σ}^* (links) bzw. der aus dem Schermodul bestimmten Ladung Z_G^* (rechts). Ebenfalls dargestellt sind Phasengrenzen, die durch Molekulardynamik-Simulationen von ROBBINS, KREMER und GRETT [rob88] sowie von MEIJER und FRENKEL [mei91] bestimmt wurden. Die experimentell gefundenen Phasengrenzen fluid-*bcc* (\diamond) sowie *bcc-fcc* (\blacklozenge , mit einem breiten Koexistenzbereich) sind in beiden Darstellungen jeweils als Symbole markiert.

Da Z_{σ}^* nach WETTE et al. systematisch größer ist als Z_G^* ($Z_{\sigma}^*/Z_G^* = (1,44 \pm 0,03)$ unabhängig vom Teilchendurchmesser), unterscheidet sich der Verlauf der Zustandslinien in den beiden Teilabbildungen. Man erkennt jedoch, daß zumindest die Phasengrenze fluid-*bcc* (\diamond), also die eigentliche Entstehung der kristallinen Phase, mit Z_G^* wesentlich besser beschrieben werden kann als mit Z_{σ}^* , bei dessen Verwendung die Stabilität des Kristalls durch die Simulationen viel zu hoch eingeschätzt wird (für eine Reskalierung, die die Phasengrenze korrekt beschreibt, wäre eine Erniedrigung von Z_{σ}^* um einen Faktor $(1,38 \pm 0,05)$ nötig); dies gilt ebenfalls für die anderen in [wet03] untersuchten Teilchensysteme.

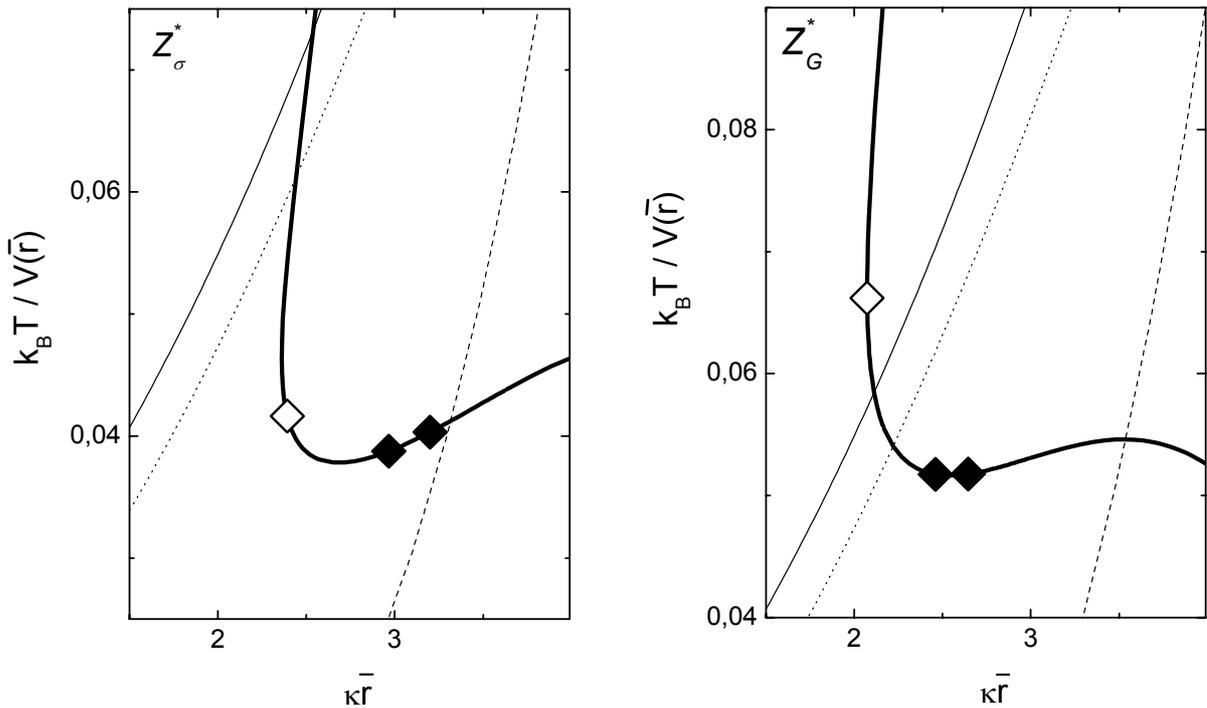


Abb. 2.4: „Zustandslinien“ des Systems PS120 (breite Linien), berechnet mit Z^*_{σ} (links) bzw. Z^*_{G} (rechts) bei wachsendem n sowie einer Rest-Salzkonzentration von $0,2 \mu\text{mol l}^{-1}$, zusammen mit Phasengrenzen aus Computersimulationen von ROBBINS, KREMER und GREST (RKG, [rob88]) sowie MEIJER und FRENKEL (MF, [mei91]) und experimentell gefundene Phasengrenzen fluid-*bcc* (\diamond) bzw. *bcc-fcc* (\blacklozenge). Nach WETTE et al. [wet03].

— : Phasengrenze fluid-*bcc* (RKG)
 : Phasengrenze fluid-*bcc* (MF)
 - · - · - : Phasengrenze *bcc-fcc* (RKG)

2.3 Kristallisation und Kristallstrukturen

2.3.1 Gitter und Symmetrien

Kristallisation ist ein allgemeines Phänomen, das in einer Vielfalt unterschiedlichster Systeme auftritt, sei es in atomaren, molekularen oder kolloidalen, aber auch z.B. in Systemen aus Seifenblasen oder Stahlkugeln. Dabei ordnen sich die Bestandteile auf regelmäßigen Plätzen an und bilden ein kristallines Gitter, das eine Fernordnung aufweist: die Positionen aller Bausteine sind miteinander korreliert. Formal beschreibt man dies durch sogenannte primitive Gittertranslationen \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} , die das dreidimensionale Gitter aufbauen. Diese Vektoren spannen eine *Elementarzelle* auf, die durch 6 Parameter beschrieben werden kann:

- den Beträgen der Gittertranslationen $|\vec{a}| = a_0$, $|\vec{b}| = b_0$, $|\vec{c}| = c_0$ (Gitterkonstanten)
- den Winkeln zwischen den Vektoren α , β , γ , wobei α der Winkel zwischen \vec{b} und \vec{c} bedeutet usw.

Ein Einwirken der Gittertranslationen auf die Elementarzelle ergibt gerade das Raumgitter. Die 6 Gitterparameter bilden ein Koordinatensystem. Je nach den Eigenschaften dieses

Koordinatensystems lassen sich 7 Kristallsysteme unterscheiden, z.B. bezeichnet man das Kristallsystem mit den Eigenschaften $a_0 = b_0 = c_0$, $\alpha = \beta = \gamma$ als kubisches System.

Die oben eingeführten sieben Kristallsysteme bilden die Basis zur Beschreibung von Kristallen, sie stellen die „richtigen“ Koordinatensysteme zur Verfügung. Zur Beschreibung aller möglichen Kristallstrukturen führt man das Konzept der Symmetrieoperationen ein. Durch die *Translationssymmetrie* des Gitters ergeben sich Flächen- und Innenzentrierungen, die zu den 14 BRAVAIS-Gittern des Raumes führen. Besetzt man die Gitterpositionen zusätzlich mit Bausteinen, die eine bestimmte *Punktsymmetrie* besitzen, erhält man durch Kombination der Translationsgitter mit den Punktsymmetrieoperationen insgesamt 230 kristallographische *Raumgruppen*, die alle möglichen vorkommenden Kristallsymmetrien beschreiben¹³. Einzelheiten sowie Näheres zur Beschreibung von Gitterebenen und -richtungen mit Hilfe von MILLERSchen Indizes findet man in jedem Lehrbuch der Festkörperphysik oder Kristallographie.

Da die Bestandteile der kolloidalen Kristalle, die in dieser Arbeit behandelt werden, homogene Kugeln mit einem nicht richtungsabhängigen, symmetrischen Wechselwirkungspotential sind, werden hier ausschließlich Kristalle des kubischen bzw. hexagonalen Kristallsystems beobachtet, die die höchste Symmetrie unter allen Kristallsystemen aufweisen. Dabei bilden sich innenzentrierte (*bcc* = *body centered cubic*) und flächenzentrierte (*fcc* = *face centered cubic*) bzw. alternativ zu *fcc* hexagonale (*hcp* = *hexagonal close packed*) Kristalle sowie Zwischenformen aus.

2.3.2 Stapelfehler und Verzwillingung

Dichte Packungen

Harte Kugeln kristallisieren ausschließlich in dichten Packungen, die sich aus Stapeln von hexagonal dicht gepackten Ebenen aufbauen. Stapelung *ABCABC...* führt dabei zu einer *fcc*-Struktur, Stapelung *ABABAB...* zu einer *hcp*-Struktur¹⁴. Ist diese regelmäßige Abfolge von Ebenen (der (111)-Ebenen in *fcc*-Notation) in irgendeiner Weise gestört, bilden sich Stapelfehler aus, aus denen die sogenannte *rs* (= *random stacking*) –Struktur resultiert, z.B. eine Abfolge *ABCBCA*. Systematisch beschreiben kann man diese zufällige Stapelung durch einen Parameter α , der die Wahrscheinlichkeit angibt, daß auf die Abfolge ($A \rightarrow B$) C folgt (und zyklische Vertauschung), also die Wahrscheinlichkeit für *fcc*. $\alpha = 0$ beschreibt dann eine *hcp*-Struktur, $\alpha = 0,5$ eine völlig zufällige Stapelung, das eigentliche *random stacking*, und $\alpha = 1$ eine *fcc*-Struktur.

Bemerkenswerterweise führt schon *ein* Stapelfehler in einer *fcc*-Struktur zu einer *Verzwillingung* des Kristalls. Eine *Verzwillingung* ist eine gesetzmäßige Verwachsung von

¹³ Diese sind systematisch aufgelistet in den „International Tables for Crystallography“, die von der International Union of Crystallography herausgegeben werden (siehe [itc] und weitere Hinweise dort).

¹⁴ A, B, C bezeichnen dabei in üblicher Weise die 3 verschiedenen möglichen relativen Lagen dicht gepackter Ebenen zueinander.

Kristalldomänen unterschiedlicher Orientierung, die ein gemeinsames Symmetrieelement besitzen¹⁵. Eine solche Verzwilligung wäre z.B. $ABCABCACBA$, wobei die mittlere C-Ebene hier als Spiegelebene bzgl. der beiden Zwillinge dient. Dies ist in Abb. 2.5 illustriert. Untereinanderliegende dichtest gepackte Ebenen $A \rightarrow B \rightarrow C$ sind hier um jeweils $1/3$ des Nächsten Nachbar(NN)-Abstandes gegeneinander versetzt. Der Stapelfehler äußert sich hier in einem typischen „Knick“ in der Abfolge der Ebenen¹⁶. Bei Auftreten mehrerer Stapelfehler ergibt sich ein Zickzackmuster.

Im Gegensatz dazu kann es in einer *hcp*-Stapelfolge $ABABAB$ nie zu einer Verzwilligung bzgl. der dichtest gepackten Ebene kommen, wie man sich leicht klarmachen kann.

bcc-Struktur

Die bei geladenen kolloidalen Systemen beobachtete *bcc*-Struktur zeigt ebenfalls häufig Verzwilligung mit der (111)-Ebene als zugehörigem Symmetrieelement, wie es in Abb. 2.6 dargestellt ist. Gezeigt sind zwei *bcc*-Zwillinge *bcc*1 und *bcc*2, wobei die (110)-Ebene in der Papierebene liegt. Die schwarzen Kugeln sind gegenüber den weißen um jeweils $g/\sqrt{2}$ gegeneinander senkrecht dazu nach oben verschoben, wobei g die Kantenlänge der kubischen Einheitszelle bezeichnet.

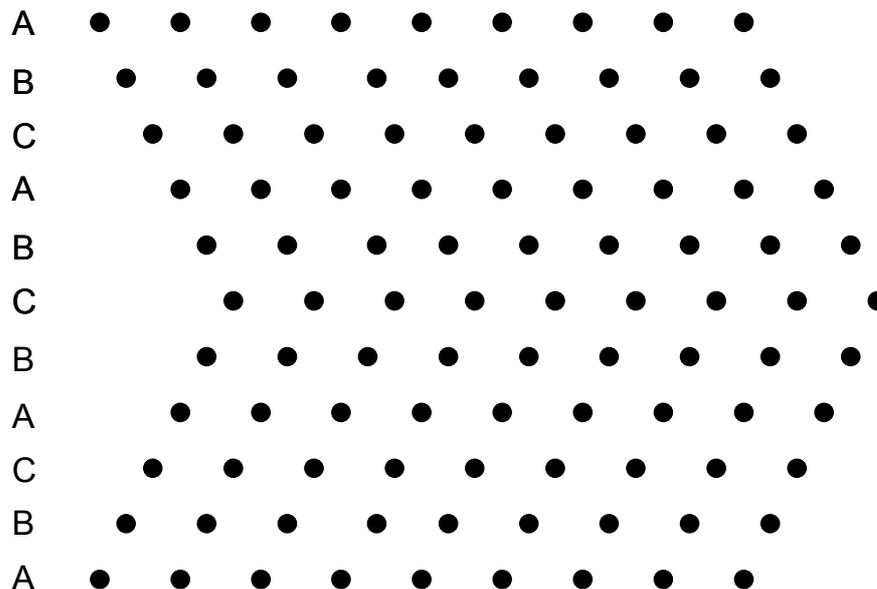


Abb. 2.5: Auftreten eines Stapelfehlers in einer Abfolge dichtestgepackter (111)-Ebenen (Seitenansicht).

¹⁵ "Ein Zwilling ist eine gesetzmäßige Verwachsung von Kristallbereichen gleicher Art. Die Kristallbereiche liegen symmetrisch zueinander." [bor93, S. 269]

¹⁶ Dieses Phänomen wurde von ELLIOT et al. zur direkten Bestimmung des random-stacking-Parameters α durch Phasenkontrast-Mikroskopie genutzt [ell97], in ähnlicher Form schon vorher von VERHAEGH et al. [ver95] mit Fluoreszenz-Konfokal-Laser-Mikroskopie.

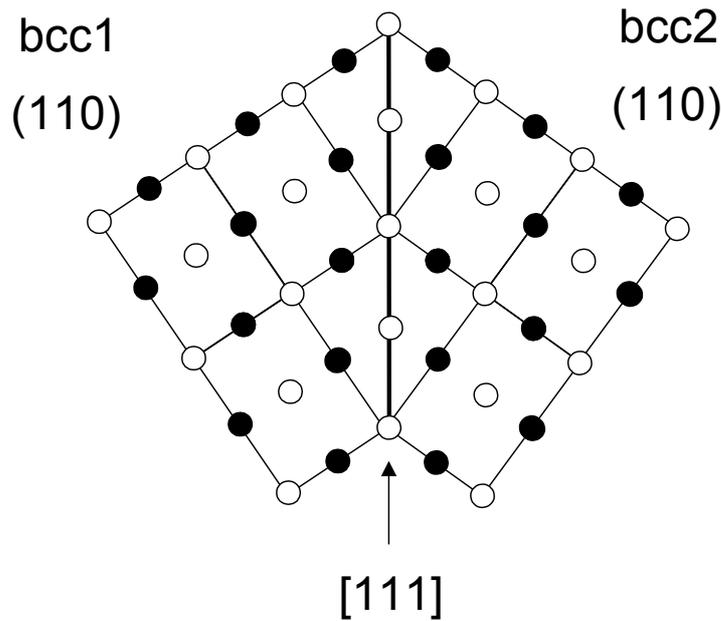


Abb. 2.6: Aufeinandertreffen zweier *bcc*-Zwillinge *bcc1* und *bcc2*. Die (110)-Ebene ist die dichtest gepackte Ebene in der *bcc*-Struktur.

2.4 Kinetik der Kristallisation

In diesem Unterkapitel sollen die Begriffe eingeführt werden, mit denen die Kinetik der Kristallisation beschrieben werden kann und die in den folgenden Kapiteln benötigt werden. Dabei beschränkt sich die Darstellung in dieser Arbeit im wesentlichen auf die klassische Nukleationstheorie sowie auf das WILSON-FRENKEL-Wachstum, da sich beides in der Anwendung auf kolloidale Systeme bewährt hat¹⁷. Wiederum sei an dieser Stelle für eine ausführlichere zusammenhängende Einführung und Darstellung der Begriffe auf Vorgängerarbeiten verwiesen, vor allem auf die Arbeiten von HEYMANN [hey97], SCHÖPE [sch00] und WETTE [wet00].

2.4.1 Klassische Nukleationstheorie

Homogene Nukleation

Die klassische Nukleationstheorie geht davon aus, daß sich in einer unterkühlten Schmelze oder übersättigten Lösung durch thermische Fluktuationen ständig kleine und kleinste geordnete, kristalline Bereiche (Keime) bilden (homogene Nukleation); da die Bildung einer Oberfläche jedoch energetisch ungünstig ist, lösen sich die Keime, die eine bestimmte Größe, den kritischen Radius R_c nicht erreichen, wieder auf. Nur sogenannte „kritische Keime“ mit $R > R_c$ überwinden die Energiebarriere und können weiter wachsen.

¹⁷ ANDERSON und LEKKERKERKER [and02] geben in einem neueren *Nature*-Review eine Übersicht über das Phasenverhalten von Kolloiden und die daraus resultierende Kinetik.

Zur Berechnung¹⁸ der Anzahl kritischer Keime, die pro Zeiteinheit und pro Volumen gebildet werden, der sogenannten Nukleationsrate J , schreibt man die freie Energie, die zur Bildung eines (kugelförmigen) Keimes der Größe R nötig ist, als

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 n_s \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma. \quad (2.12)$$

Dabei ist n_s die Teilchenzahldichte im Keim, $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$ der Unterschied im chemischen Potential zwischen Fluid und Kristall (positiv oberhalb φ_F !) sowie γ die Oberflächenspannung der Grenzfläche kristallin-fluid. Die Energiebarriere, die der Keim zu überwinden hat, ist das Maximum ΔG_C von ΔG und ist gegeben als

$$\Delta G_C = \frac{16\pi}{3} \gamma^3 / (n_s |\Delta\mu|)^2. \quad (2.13)$$

Aus dieser Energie ergibt sich der kritische Radius R_c daraus nach einigen einfachen Umrechnungen zu:

$$R_c = \frac{8}{3} \pi \frac{\gamma a^3}{\varphi_s \Delta\mu} \quad (2.14)$$

Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines kritischen Keimes ist

$$P_C = \exp(-\Delta G_C / k_B T). \quad (2.15)$$

Damit ergibt sich die Nukleationsrate J als Produkt aus P_C und einem kinetischen Vorfaktor k , der die Rate beschreibt, mit der der Keim wächst:

$$J = k \cdot P_C = k \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \gamma^3 / (n_s |\Delta\mu|)^2\right] \quad (2.16)$$

Dieser Ausdruck muß für die Messungen an kolloidalen Systemen übersetzt werden. Da diese eine diffusive Dynamik zeigen, ergibt sich nach einigen Umrechnungen für HK-Systeme (für geladene Kolloide siehe [sch00])

$$J = K_N \frac{D_S \varphi_f^{5/3}}{a^5} \exp\left(-\frac{4\pi^3 \gamma^*{}^3}{27\varphi_s^2 (\Delta\mu^*)^2}\right), \quad (2.17)$$

dabei ist D_S der Selbstdiffusionskoeffizient, φ_f der Volumenbruch des metastabilen Fluids, φ_s der Volumenbruch des damit im Gleichgewicht stehenden Kristalls und a der Radius der Partikel. Oberflächenspannung und chemische Potentialdifferenz sind durch die dimensionslosen Größen $\gamma^* = \frac{4a^2\gamma}{k_B T}$ und $\Delta\mu^* = \frac{\Delta\mu}{k_B T}$ ausgedrückt. K_N ist eine Konstante, für die man im Rahmen der hier dargestellten Theorie einen Wert von der Größenordnung 1 erwartet. Ty-

¹⁸ Eine ausführliche Herleitung und Begründung der folgenden Überlegungen sowie eine Fülle von experimentellen und theoretischen Daten sowie historische Anmerkungen finden sich bei KELTON [kel91]. Eine Übersicht über Theorien, die über die klassische Nukleationstheorie hinausgehen, geben GRÁNÁSY und IGLÓI [gra97].

Ein Beispiel für eine moderne Erweiterung der Theorie ist bei MÜNSTER und ROTSCH zu finden [mün00].

pischerweise definiert man schließlich eine dimensionslose Nukleationsrate J^* mit Hilfe von

$$D_S^* = \frac{D_S}{D_0} :$$

$$J^* = \frac{Ja^5}{K_N D_0} = D_S^* \varphi_f^{5/3} \exp\left(-\frac{4\pi^3 \gamma^*{}^3}{27\varphi_S^2 (\Delta\mu^*)^2}\right) \quad (2.18)$$

Der experimentell zugängliche Parameter ist hier φ_f , alle anderen relevanten Größen müssen in Abhängigkeit davon ausgedrückt werden.

HEYMANN [hey97] verwendet - nach einer ausführlichen kritischen Untersuchung der in der Literatur vorgeschlagenen Zustandsgleichungen für das HK-System - für das Fluid die Zustandsgleichung von CARNAHAN und STARLING [car69], die auf der PERCUS-YEVICK-Abschlußrelation beruht, für den Kristall diejenige von YOUNG und ALDER [you79], die durch Molekulardynamik-Simulationen gewonnen wurden. Fordert man Druckgleichgewicht für beide Phasen und löst den entsprechenden Ausdruck numerisch, ergibt sich:

$$\varphi_S(\varphi_f) = 0,5455 + 1,308(\varphi_f - \varphi_F) - 2,93(\varphi_f - \varphi_F)^2 \quad (2.19)$$

In ähnlicher Form erhält man die Differenz der chemischen Potentiale zu¹⁹

$$\Delta\mu^* = 10,354(\varphi_f - \varphi_F) + 56,23(\varphi_f - \varphi_F)^2. \quad (2.20)$$

Da die Wahl des Diffusionskoeffizienten D_S ebenfalls für das Wachstum relevant ist, wird dies in Kap. 2.4.3 extra diskutiert.

Nach all diesen Festlegungen sind in dem Ausdruck (2.18) für die Nukleationsrate J^* als unbekannte Größen nur noch K_N sowie γ^* enthalten. Diese können als Fitparameter zur Anpassung von (2.18) an die Daten verwendet werden.

Heterogene Nukleation

Im Gegensatz zur homogenen Nukleation, bei der die Keime durch statistische Fluktuationen in der Teilchenzahldichte entstehen, dienen bei der heterogenen Nukleation Gefäßwände oder Verunreinigungen als „Startkeime“, an die sich die Teilchen anlagern. Bei einem benetzenden Fluid mit dem Benetzungswinkel θ ($\theta \neq 180^\circ$) ist dabei die Energiebarriere für die Nukleation erniedrigt gemäß [kel91]

$$\Delta G_{C,H} = \Delta G_C \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}. \quad (2.21)$$

Bei kleinen Übersättigungen überwiegt die heterogene Nukleation gegenüber der homogenen Bulk-Nukleation. Dies wird in Kap. 5 ausgenutzt, um das Kristallwachstum von geladenen kolloidalen Teilchen an einer Wand bequem studieren zu können.

¹⁹ HEYMANN [hey97] definiert $\Delta\mu$ als Differenz zwischen kristalliner und fluider Phase, also umgekehrt als in (2.12) vorausgesetzt; deshalb hat der hier verwendete Ausdruck ein anderes Vorzeichen.

2.4.2 WILSON-FRENKEL-Wachstum

Hat ein Keim den kritischen Radius erst einmal überschritten, wird er weiter wachsen, da dann die Anlagerung neuer Partikel energetisch begünstigt ist. Zur Beschreibung des Wachstums wird das wohlbekannte WILSON-FRENKEL-Wachstums-Gesetz [fre46] benutzt:

$$v = v_{\infty} [1 - \exp(-\Delta\mu^*)] \quad (2.22)$$

Dieses sagt für einen bestimmten Volumenbruch φ_S eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit voraus und ist daher auf reaktionsbegrenztes Wachstum beschränkt, d.h. der wachstumsbestimmende Schritt ist die Eingliederung des kolloidalen Partikels in den Keim und ist nicht begrenzt durch evtl. notwendigen diffusiven Transport der Teilchen zur Grenzfläche Kristall-Fluid (*Interface*) hin. Die Grenzgeschwindigkeit v_{∞} bei unendlicher chemischer Potentialdifferenz ist dabei durch die diffusive Dynamik der kolloidalen Partikel über eine typische Distanz l bestimmt gemäß

$$v_{\infty} = \frac{D_S}{l}. \quad (2.23)$$

Hartkugel-Systeme

Für die Messungen an HK-Systemen wählt man als typische Distanz $n_S^{-1/3}$ und definiert wiederum eine dimensionslose Wachstumsgeschwindigkeit v^* :

$$v^* = \frac{va}{K_R D_0} = D_{S^*} \varphi_f^{1/3} [1 - \exp(-\Delta\mu^*)] \quad (2.24)$$

K_R sollte dabei von der Größenordnung $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} = 0,62$ sein, wird jedoch für die Messungen als Fitparameter an die Daten angepaßt. Für $\Delta\mu^*$ kann wiederum der Ausdruck (2.20) verwendet werden.

Geladene Systeme

Für die geladenen Systeme wird in dieser Arbeit zur Festlegung von $\Delta\mu^*$ in (2.22) die Vorgehensweise von WÜRTH et al. [wür95a, wür95b] benutzt. Diese definierten eine Energiedichte

$$\Pi = \alpha n V(r) \quad (2.25)$$

mit Hilfe der Anzahl nächster Nachbarn α sowie dem abgeschirmten COULOMB-Potential $V(r)$, das bereits in (2.7) angegeben wurde. Unter der Annahme, daß die reskalierte dimensionslose Energiedichte (bezogen auf den Gefrierpunkt)

$$\Pi_F^* = \frac{\Pi - \Pi_F}{\Pi_F} \quad (2.26)$$

proportional zu $\Delta\mu^*$ ist, also $\Delta\mu^* = (B \cdot \Pi_F^*) / k_B T$, kann (2.22) für geladene Systeme nun geschrieben werden als:

$$v = \frac{D_S}{l} \left[1 - \exp\left(-\frac{B \cdot \Pi_F^*}{k_B T}\right) \right] \quad (2.27)$$

2.4.3 Die Wahl des Diffusionskoeffizienten

Wie schon oben erwähnt, muß bei kolloidalen Systemen, anders als bei atomaren, eine diffusive Dynamik berücksichtigt werden. Die richtige Wahl des Diffusionskoeffizienten ist dabei wichtig für die Beschreibung der Meßdaten in den späteren Kapiteln.

Kolloidale Teilchen führen in einem flüssigen Suspensionsmedium durch Stöße mit den Suspensionsmolekülen BROWNSche Bewegung aus. Für Zeiten, die größer als die BROWNSche Relaxationszeit τ_B ist (bei denen also die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion vollständig zerfallen ist), bewegt sich das Teilchen diffusiv. Dabei nimmt das mittlere Quadrat der örtlichen Verschiebung linear mit der Zeit zu; die Proportionalitätskonstante bezeichnet man als Diffusionskonstante D :

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6Dt \quad (2.28)$$

Man unterscheidet zwischen Selbstdiffusion (D_S , Bewegung eines einzelnen Partikels) sowie kollektiver Diffusion (D_C , Fortbewegung von Dichteschwankungen in der Probe durch kollektive Bewegung der Partikel); auf die letztere soll hier nicht eingegangen werden, da für die Eingliederung eines Teilchens in den Kristallverbund die Selbstdiffusion maßgebend sein sollte und deshalb für die Beschreibung der Daten benutzt wird²⁰.

Die Selbstdiffusion eines wechselwirkungsfreien Partikels, die sogenannte Einteilchendiffusion, ist bestimmt durch den wohlbekannten STOKES-EINSTEIN-Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (2.29)$$

also nur bestimmt von makroskopischen Größen wie der Temperatur T , der Viskosität η des Suspensionsmediums sowie dem Radius a des Partikels.

In Systemen mit Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, z.B. der YUKAWA-Wechselwirkung oder hydrodynamischen Wechselwirkungen, ist die Beschreibung nicht mehr so einfach. Der Diffusionskoeffizient ist nun nicht mehr konstant, sondern je nach betrachteter Zeitskala unterschiedlich. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit und dem mittleren Verschiebungsquadrat ergibt sich nur noch für kurze und lange Zeiten. Entsprechend definiert man einen Kurzzeit- bzw. Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizienten D_S^S bzw. D_S^L . Der Übergang zwischen beiden Zeitbereichen wird durch die Zeit τ_i bestimmt, die ein Teilchen braucht, um eine Strecke zu diffundieren, die seinem eigenen Radius entspricht. Kurzzeit-Selbstdiffusion gilt also für Zeiten $t \ll \tau_i$ und Langzeit-Selbstdiffusion für $t \gg \tau_i$.

²⁰ Dies ist keineswegs selbstverständlich! PALBERG [pal99] schreibt z.B.: „A specific question is the choice of the diffusion coefficient... One may however also argue... for the collective diffusion coefficient measured at the maximum of $S(q)$, since we consider a structural rearrangement of the local cage.”

Für HK-Systeme hat HEYMANN [hey97] die Arbeiten verschiedener Autoren analysiert und als beste Wahl den Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizienten²¹ vorgeschlagen, wie er von VAN MEGEN et al. [meg94] aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen an kolloidalen HK-Systemen gewonnen wurde:

$$D_S^* = \frac{D_S^L(\varphi_f)}{D_0} = \left(1 - \frac{\varphi_f}{0,58}\right)^{2,58} \quad (2.30)$$

Dies wird in Kap. 4.3 zur Analyse der Daten benutzt werden.

Für geladene Systeme hat bereits VAN DUIJNEVELDT [dui94] umfangreiche Überlegungen zur Wahl des korrekten Diffusionskoeffizienten angestellt, wobei die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die hier verwendeten geladenen Partikel nicht klar ist. Wir verwenden deshalb stattdessen in Kap. 5 als effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{eff} = 0,1 \cdot D_0, \quad (2.31)$$

so wie er sich aus dem „dynamic freezing criterion“ von LÖWEN, SIMON und PALBERG [löw93] für hochgeladene und salzfreie Suspensionen bei kleinen Konzentrationen ergibt, wo $D_S = D_0$ gilt.

Nachdem in diesem Kapitel die allgemeinen Grundlagen der Wechselwirkungen und Phasenübergänge sowie im speziellen die Kristallisation und die Beschreibung der zugrundeliegenden Kinetik dargestellt wurden und damit die für die Analyse der Daten benötigten Begriffe eingeführt sind, werden im nächsten Kapitel nun konkret die verwendeten kolloidalen Systeme vorgestellt sowie die experimentellen Methoden erläutert, die zur Untersuchung eingesetzt wurden.

²¹ Bei den bisherigen Betrachtungen wurden als typische Längen immer solche in der Größenordnung des mittleren Teilchenabstandes $n^{-1/3}$ benutzt. Dies ist aber genau das Regime der Langzeit-Selbstdiffusion.

3 Kolloidale Systeme und Untersuchungsmethoden

Nachdem im vorherigen Kapitel die eher *theoretischen* Begriffe zur Beschreibung der Kristallisationskinetik eingeführt wurden, sollen in diesem kurzen Kapitel die *experimentellen* Grundlagen dargestellt werden, und zwar zum einen die tatsächlich verwendeten kolloidalen Systeme sowie zum anderen die experimentalphysikalischen Untersuchungsmethoden, die zum Studium dieser Kolloide verwendet wurden.

Dazu werden zunächst in Kap. 3.1 die sterisch stabilisierten HK-Systeme, zum anderen geladene Teilchen sowie als etwas exotisches System die Mikrogel-Partikel kurz vorgestellt. In Kap. 3.2 und 3.3 folgen dann die optischen Untersuchungsmethoden, sowohl die indirekte Beobachtung im reziproken Raum durch die statische Lichtstreuung, die für die HK- sowie die Mikrogel-Systeme angewandt wurde, als auch die direkte mikroskopische Beobachtung im Ortsraum und eine Kombination beider Methoden, die BRAGG-Mikroskopie, die für die geladenen Partikel eingesetzt wurde.

3.1 Kolloidale Systeme

In jeder kolloidalen Probe, in der Teilchen und Suspensionsmedium unterschiedliche Polarisierbarkeiten haben, ist als anziehende Wechselwirkung zwischen den Teilchen die LONDON-VAN DER WAALS-Anziehung vorhanden, die ihren Ursprung in den quantenmechanischen Ladungsfluktuationen der Elektronenhülle der die Teilchen aufbauenden Moleküle hat.

Ohne eine entsprechende Stabilisierung würden die Teilchen mit der Zeit irreversibel im Minimum des Potentials, das sich aus dieser Anziehung sowie der bei viel kleineren Teilchenabständen wirksamen BORNschen Abstoßung ergibt, aggregieren, wenn sie sich durch die BROWNSche Bewegung nahekommen. Die in Kap. 2 besprochenen abstoßenden Wechselwirkungen dienen gerade dazu, diese Aggregation zu verhindern und werden in den nun dargestellten kolloidalen Systemen in unterschiedlicher Weise realisiert.

3.1.1 Das PMMA/PHSA-System

Diese Teilchen werden seit Mitte der achtziger Jahre sehr intensiv und anhaltend untersucht. Es ist das prominenteste Kolloidsystem, bei dem zur Stabilisierung eine HK-Wechselwirkung verwendet wird. Dazu wird die sogenannte sterische Stabilisierung ausgenutzt: bei der Beschichtung von lyophoben kolloidalen Teilchen mit lyophilen Polymerketten entsteht in einem nichtpolaren Lösungsmittel bei Annäherung eine abstoßende Wechselwirkung. Ist die Länge dieser Polymerketten sehr viel kleiner als der Teilchendurchmesser, resultiert in sehr guter Näherung eine HK-Wechselwirkung.

Die von uns verwendeten sterisch stabilisierten Kolloide²² sind Poly-(methylmethacrylat)-Teilchen, synthetisiert durch Dispersions-Polymerisation, und beschichtet mit Polymerketten aus Poly-(12-hydroxystearinsäure), die chemisch auf der Teilchenoberfläche gebunden sind und eine Länge von ~ 10 nm aufweisen. Einzelheiten der Synthese sind zu finden im – mittlerweile schon klassischen – Artikel von ANTL et al. [ant86] sowie früher bereits bei CAIRNS et al. [cai76]. Dieses kolloidale System wird in der weiteren Arbeit als PMMA/PHSA-System bezeichnet und zur Gewinnung der Kristallisationsdaten an HK-Systemen in Kap. 4 benutzt.

Die Teilchen sind suspendiert in einer Mischung der organischen Lösungsmittel Dekahydronaphthalin (Dekalin) sowie Tetrahydronaphthalin (Tetralin), weil diese einen Brechungsindex nahe dem von PMMA besitzen ($n_{\text{Dekalin}} \approx 1,47$, $n_{\text{Tetralin}} \approx 1,54$, $n_{\text{PMMA}} \approx 1,50$). Durch eine geeignete Mischung der beiden Flüssigkeiten kann man also für die Suspensionsflüssigkeit den gleichen Brechungsindex wie den der Teilchen erreichen (*Index-Match*). Dies ist zum einen wichtig, weil dadurch erst statische Lichtstreuungsmessungen an den hochkonzentrierten Suspensionen durch Unterdrückung von Mehrfachstreuung möglich werden, zum anderen unterdrückt man dadurch zusätzlich die VAN DER WAALS-Anziehung, zumindest in einem bestimmten Frequenzbereich. Natürlich kann der Index-Match nie ganz erreicht werden, da die Beschichtung der Teilchen ($n_{\text{PHSA}} \approx 1,48$) dies verhindert.

Einzelheiten zu den verwendeten Teilchen, zur Probenpräparation und Volumenbruchbestimmung, zu den physikalischen Eigenschaften von Dekalin und Tetralin, Brechungsindexmessungen sowie zur Prozedur des Index-Matches sind im experimentellen Anhang in Kap. 8.1 und 8.5 ausführlich dargestellt.

Bis zum Zeitpunkt des Beginns unserer Untersuchungen wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen ebenso interessante Untersuchungen an diesen Systemen durchgeführt, die andere physikalische Phänomene als die Kristallisation betrafen, z.B. detaillierte Untersuchungen des Glasübergangs [meg91, meg93a, meg93b, meg94, meg98], des Verhaltens unter Scherung [cla95], Diffusion [seg95] oder auch Messungen an Kolloid-Polymer-Mischungen [ile95]. Diese Ergebnisse sollen hier nicht im einzelnen dargestellt werden, da sie nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

3.1.2 Geladene PS-Systeme

Werden zur Stabilisierung von Partikeln, die in einem polaren Medium suspendiert sind, Oberflächenladungen benutzt, so nennt man das resultierende Wechselwirkungspotential aus BORNScher Abstoßung, LONDON-VAN DER WAALS-Anziehung und abgeschirmter COULOMB-Wechselwirkung nach Kap. 2.1.2 „DLVO-Potential“²³.

²² Diese wurden uns dankenswerterweise zur Verfügung gestellt von Prof. W. VAN MEGEN und S. UNDERWOOD, Royal Melbourne Institute of Technology, Melbourne, sowie von Prof. B. J. ACKERSON, Oklahoma State University, Stillwater.

²³ Benannt nach Derjaguin und Landau [der41] sowie Verwey und Overbeck [ver48].

Das klassische Beispiel für kolloidale Teilchen, die über das DLVO-Potential wechselwirken, sind in Wasser als polarem Lösungsmittel suspendierte Poly-(styrol)-Partikel (PS), die nach der Synthese funktionelle Säure- oder Basengruppen auf der Oberfläche tragen, im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Teilchen Sulfatgruppen ($-\text{HSO}_4$) bzw. Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$). In Wasser dissoziiert das Proton als H^+ , woraus eine negative Ladung des Kolloidteilchens resultiert. Obwohl die Brechungsindizes von PS und Wasser sehr unterschiedlich sind ($n_{\text{PS}} \approx 1,59$, $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,33$), ist hier kein Index-Match notwendig, da zum einen die Proben bei so niedrigen Konzentrationen kristallisieren, daß die Suspension immer noch transparent ist und optische Untersuchungen bequem möglich sind, zum anderen die Teilchen dabei so weit voneinander entfernt sind, daß kein „Ausschalten“ der VAN DER WAALS-Wechselwirkung nötig ist.

In dieser Arbeit werden ausschließlich deionisierte Suspensionen untersucht, d.h. Proben, in denen durch Ionenaustausch-Prozeduren sämtliche Fremdionen entfernt wurden. Die Leitfähigkeit σ einer solchen Probe ist nach HESSINGER et al. [hes00] gegeben durch:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_B = n e Z_\sigma^* (\mu_P + \mu_{\text{H}^+}) + \sigma_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_B \quad (3.1)$$

σ_0 ist dabei die Leitfähigkeit von Teilchen und dissoziierten Gegenionen, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ die Eigenleitfähigkeit von Wasser und σ_B eine experimentell nur schwer zu vermeidende Hintergrundleitfähigkeit auf Grund von Verunreinigungen etc. Weiterhin ist Z_σ^* die bereits in Kap. 2.1.2 eingeführte effektive Leitfähigkeitsladung sowie μ_P und μ_{H^+} die Beweglichkeiten von Partikeln und H^+ . Die Bedeutung von (3.1) liegt darin, daß bei bekannter effektiver Ladung Z_σ^* durch Leitfähigkeitsmessungen die Teilchenzahldichte n bestimmt werden kann, bzw. umgekehrt, wenn n unabhängig, z.B. durch Lichtstreuung an kristallinen Proben, bestimmt wird²⁴.

Gleichung (3.1) wird für die Messungen in Kap. 5 zur Bestimmung der Teilchenzahldichte der Suspensionen aus PS-Teilchen verwendet. Die dazu benötigten Zahlenwerte sind:

$$\mu_P \approx 5 - 10 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \quad (\text{je nach Teilchensorte, bestimmt mit Laser-Doppler-Velocimetrie von EVERS et al. [eve96, eve98]).$$

$$\mu_{\text{H}^+} = 36,3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} \quad (\text{siehe z.B. [bar79])}$$

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \frac{\text{nS}}{\text{cm}} \quad (\text{entsprechend der Autoprotolyse des Wassers bei } pH = 7 \text{ mit } 10^{-7} \text{ mol/l OH}^- \text{ und } 10^{-7} \text{ mol/l H}^+)$$

²⁴ Voraussetzungen für die Ladungs- bzw. Dichtebestimmung sind allerdings [sch00]:

1. Die Mobilitäten sind konstant, unabhängig von n und ebenso von der Frequenz des für die Messung verwendeten Leitfähigkeitsmeßgerätes.

2. Die Leitfähigkeiten sind nicht abhängig vom Phasenzustand der betrachteten Probe.

Siehe dazu auch die Arbeiten von EVERS [eve96, eve00].

$$\sigma_B \approx 20 \frac{nS}{cm} \quad (\text{Erfahrungswert, je nach Präparationsqualität verschieden})$$

Für die in Kap. 5.3 ebenfalls untersuchten geladenen Mischsysteme aus zwei verschiedenen Teilchensorten wurde kürzlich von WETTE et al. [wet01] das oben vorgestellte Leitfähigkeitsmodell auf zweikomponentige Systeme erweitert. Die Autoren fanden eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Mischungsverhältnis und von der Teilchenanzahldichte. Dies erlaubt folgende Verallgemeinerung von Gleichung (3.1), wenn man diese auf eine bimodale Mischung der Teilchensorte 1 und zugehörigem Anteil X mit der Teilchensorte 2 und Anteil $(1 - X)$ anwendet:

$$\begin{aligned} \sigma &= n e \left[X Z_{\sigma,1}^* (\mu_1 + \mu_{H^+}) + (1 - X) Z_{\sigma,2}^* (\mu_2 + \mu_{H^+}) \right] + \sigma_{H_2O} + \sigma_B \\ &= X \sigma_{0,1} + (1 - X) \sigma_{0,2} + \sigma_B \end{aligned} \quad (3.2)$$

Eine detaillierte Tabelle der verwendeten Teilchen ist im experimentellen Anhang in Kap. 8.2 gegeben.

3.1.3 Mikronetzwerke

Die meisten Untersuchungen der Kristallisationskinetik in den letzten Jahren wurden entweder an sterisch stabilisierten oder ladungsstabilisierten kolloidalen Teilchen gewonnen. Die Fortschritte auf dem Gebiet der chemischen Synthese bringen es dagegen mit sich, daß auch „exotischere“ Systeme mit für die Kristallisation geeigneten Eigenschaften hergestellt werden können, im Falle der in Kap. 6 untersuchten Kolloide sogenannte Mikrogel-Partikel oder auch Mikronetzwerke, im folgenden mit MN abgekürzt²⁵.

Diese Partikel benötigen, im Gegensatz zum oben Gesagten, *keine* zusätzliche Stabilisierung. Sie bestehen aus intern vernetzten „Knäueln“ von PS-Ketten, die in einem für PS guten Lösungsmittel suspendiert sind und dadurch aufquellen. Durch die Vernetzung ergeben sich sphärische, formstabile kolloidale Partikel, die jedoch im Gegensatz zu den oben vorgestellten Systemen von Lösungsmittel durchspült werden. Durch gezielte Einstellung des Vernetzungsgrades läßt sich die Stärke und Reichweite der Wechselwirkung variieren. Je schwächer die Vernetzung, desto mehr ähneln die resultierenden Proben einem makroskopischen Polymer-Gel.

Ähnlich wie bei den sterisch stabilisierten Systemen ergibt sich auch hier bei Annäherung der Partikel durch Abstoßung eine repulsive Wechselwirkung, da die Durchdringung von Polymerketten der Teilchen energetisch ungünstig ist; das Polymer bevorzugt den Kontakt mit dem Lösungsmittel, für die verwendeten Proben ist dies 2-Ethyl-naphthalin (EN). Da dieses fast denselben Brechungsindex wie PS besitzt, sind auch hier ohne Index-Match statische

²⁵ Der Titel einer einschlägigen Dissertation auf diesem Gebiet lautet gerade: „Synthese maßgeschneiderter Polymernetzwerke zum Studium der Eigenschaften konzentrierter Kolloidsuspensionen“ (KIRSCH [kir96]).

Lichtstreuuntersuchungen möglich, obwohl die Proben ebenso hohe Volumenbrüche aufweisen wie die PMMA/PHSA-Proben.

Detailliertere Beschreibungen sowie Angaben zur Partikelsynthese, Größenbestimmung und Präparation sowie Brechungsindexmessungen für EN findet man in Kap. 6.1 sowie in Kap. 8.3 und 8.5.

Während man früher davon ausgegangen ist, daß zwischen diesen Mikronetzwerken ausschließlich repulsive Wechselwirkungen vorhanden sind, gibt es in jüngster Zeit (und zwar nachdem die in Kap. 6 berichteten Messungen zur Kristallisationskinetik bereits abgeschlossen und ausgewertet waren) Hinweise auf eine zusätzliche kurzreichweitige anziehende Wechselwirkung, die durch vom Vernetzungsprozeß übriggebliebenes freies Polymer induziert wird, und zwar in Form einer sogenannten "depletion interaction". Folgerungen daraus werden ebenfalls in Kap. 6 diskutiert.

3.2 Statische Lichtstreuung

Wie in Kap. 1 bereits diskutiert, bieten kolloidale Systeme für die Untersuchung der Kristallisation als grundlegendes physikalisches Phänomen einige bemerkenswerte Vorteile. Die Größe der Kolloidteilchen liegt in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, so daß sich Streumethoden mit sichtbarem Licht geradezu zwangsläufig als das "Mittel der Wahl" zur experimentellen Untersuchung ergeben, zumal die Zeitskalen der Kristallisationskinetik im Sekunden-, Minuten- und Stunden-Bereich mit moderner Detektionstechnik ein bequemes Studium der Phänomene zulassen. Die Kristalle und kristallinen Bereiche schließlich, die sich durch die Zusammenlagerung der Teilchen zu geordneten Strukturen ergeben, haben oft makroskopische Ausdehnungen im μm - und mm -Bereich, so daß quantitative Studien schon mit Standard-Lichtmikroskopie möglich sind.

3.2.1 Grundlagen der SLS

Mit Hilfe der Meßtechnik der *Statischen Lichtstreuung (SLS)* untersucht man die räumliche Anordnung sowie die Form und Größe von Streuobjekten oder allgemein von räumlichen Variationen des Brechungsindex, indem man die Winkelabhängigkeit von an diesen Objekten gestreutem Licht analysiert. Der Begriff "Statisch" dient dabei als Abgrenzung zur *Dynamischen Lichtstreuung (DLS)*, siehe Kap. 8.3.2), bei der man die zeitlichen Fluktuationen des gestreuten Lichtes auswertet; bei der SLS dagegen mißt man zeitlich gemittelte Intensitäten. Die quantitative Beschreibung der SLS sei hier kurz skizziert; detailliertere Herleitungen findet man z.B. bei DHONT [dho96] oder PUSEY [pus91] sowie wiederum in den diversen Vorgängerarbeiten [hey91, hey97, sch00]. Darüber hinaus ist die Streutheorie nicht auf die Untersuchung kolloidaler Systeme mittels Lichtstreuung beschränkt; die Begriffe und Herleitungen sind vielmehr direkt auf Neutronen- oder Röntgenstreuung an atomarer Materie übertragbar.

Die folgende Darstellung beschränkt sich im wesentlichen auf die elastische Streuung einer ebenen, monochromatischen, linear polarisierten Lichtwelle an Systemen identischer, kolloidaler, kugelförmiger Partikel in einem „durchsichtigen“ Suspensionsmedium. Dabei sollen

zur Streuung nur Einfach-Streuereignisse beitragen (1. BORNSche Näherung); dazu muß entweder der Brechungsindex von Teilchen und Suspensionsflüssigkeit angepaßt sein wie im Falle der PMMA/PHSA-Systeme (Index-Match), oder die Teilchenzahldichte ist sehr niedrig, wie dies bei den untersuchten geladenen Partikeln der Fall ist. Die Lichtstreuung am Suspensionsmedium selbst wird vernachlässigt.

Fällt eine ebene Welle $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r})$ auf eine solche Probe, so ist das gestreute Feld im Fernfeld im wesentlichen die FOURIER-Transformierte der Verteilung der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon(\vec{r})$ in der Probe und damit auch der Brechungsindexverteilung $n(\vec{r})$. Damit ist das gestreute Feld \vec{E}_S auch bestimmt durch Dichteschwankungen in der Probe, d.h. Veränderungen in der Anordnung der Teilchen zueinander; die Informationen über die verschiedenen FOURIER-Komponenten dieser Dichteschwankungen sind in unterschiedlichen Streurichtungen, charakterisiert durch den Streuvektor \vec{q} , enthalten:

$$q = |\vec{q}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}_S| = \frac{4\pi n_S}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.3)$$

Dieser beschreibt die Differenz zwischen den einfallenden und ausfallenden Streuvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_S , die den Streuwinkel θ einschließen; n_S ist der Brechungsindex des Mediums sowie λ_0 die Vakuum-Wellenlänge des einfallenden Lichtes.

Die insgesamt gestreute gemittelte Intensität $I(q)$ als Quadrat des gestreuten Feldes setzt sich zusammen aus einem Anteil, der von den Streueigenschaften der Teilchen selbst bestimmt wird, sowie einem Anteil, der durch die Anordnung der Partikel zueinander gegeben ist:

$$I(q) = I_0 N b(0)^2 P(q) S(q) \quad (3.4)$$

N bedeutet die Anzahl der Streuzentren; I_0 ist gegeben durch den Aufbau und die Geometrie des Experimentes und enthält u.a. eine λ_0^{-4} -Abhängigkeit.

$P(q)$ ist der normierte Einteilchenformfaktor:

$$P(q) = \left[\frac{b(q)}{b(0)} \right]^2 \quad (3.5)$$

$b(q)$ ist die Amplitude des gestreuten Feldes eines Teilchens und ist im Falle der RAYLEIGH-DEBYE-GANS-Approximation²⁶ [dho96] für ein kugelförmiges Teilchen mit Radius a und Brechungsindex n_P gegeben durch

$$b(q) = a^3 (n_P - n_S) \frac{3}{(qa)^3} [\sin(qa) - qa \cos(qa)]. \quad (3.6)$$

Damit ist $P(q)$ gegeben durch

²⁶ Diese fordert, daß die Phasenverschiebung des Lichtes im Teilchen gegenüber dem Licht im Medium klein ist. Dies trifft für kleine Teilchen zu, aber auch für größere, vorausgesetzt, daß der Brechungsindexunterschied klein ist.

$$P(q) = \frac{9}{(qa)^6} [\sin(qa) - qa \cos(qa)]^2. \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck ist für viele unserer Teilchen anwendbar. Eine Erweiterung, die auch die Polydispersität der Teilchen in Betracht zieht, wird in Kap. 8.3.2 zur Größenbestimmung der Mikrogel-Partikel genutzt werden.

$S(q)$ ist der Strukturfaktor und nur bestimmt durch die Teilchenpositionen \vec{r}_i :

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp[i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \rangle \quad (3.8)$$

Dieser enthält die Informationen über die Struktur der Probe im reziproken Raum²⁷.

3.2.2 Streuung an fluider Struktur

In einem isotropen Fluid mit kurzreichweitiger Ordnung weist der Strukturfaktor für $q \approx r_{NN}^{-1}$ (r_{NN} = Nächster Nachbar-Abstand) je nach Struktur mehr oder weniger ausgeprägte Oszillationen auf, die für größere q , also kleinere Abstände in der Probe, schwächer werden, bis schließlich der Grenzwert $S(q \rightarrow \infty) = 1$ erreicht wird. Theoretisch kann $S(q)$ oder die damit über eine FOURIER-Transformation verbundene Paarverteilungsfunktion $g(r)$ aus dem zugrundeliegenden Wechselwirkungspotential über die ORNSTEIN-ZERNIKE-Integralgleichung bestimmt werden (siehe z.B. [han86]). Diese stellt die totale Korrelation $h(r) = g(r) - 1$ als Summe aus einer direkten Korrelation $c(r)$ sowie einem Integral über alle durch dritte Teilchen vermittelten Korrelationen dar:

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + n \int_0^\infty c(|r - r'|) \cdot h(r') d^3 r' \quad (3.9)$$

Die Gleichung ist zunächst einmal eine formale Definition für die direkte Paarwechselwirkung zweier Partikel $c(r)$, die noch keinen Rückschluß auf die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ zuläßt. Dazu sind zusätzliche Annahmen über den Zusammenhang mit dem Wechselwirkungspotential $V(r)$, sogenannte Abschlußrelationen, notwendig. Je nach Form, Reichweite und Stärke von $V(r)$, das als bekannt vorausgesetzt wird, sind verschiedene Approximationen vorgeschlagen worden

Der bekannteste Ausdruck für HK ist die PERCUS-YEVICK-Abschlußrelation [per58, thi63, wer63, ash66]:

$$c(r) = g(r) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{V(r)}{k_B T}\right) \right] \quad (3.10)$$

Der daraus berechnete Ausdruck für den Strukturfaktor $S(q)$ wurde bereits in [sti95] angegeben und hängt vom Volumenbruch ϕ des Systems ab:

²⁷ Die entsprechende Größe im Ortsraum ist die *radiale Verteilungsfunktion* oder *Paarverteilungsfunktion* $g(\vec{r})$, die die bedingte Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein Teilchen im Abstand \vec{r} vorhanden ist, wenn ein Teilchen bei $\vec{r} = 0$ sitzt.

$$\frac{1}{S(q, \varphi)} = \left\{ 1 - 24\varphi(qd)^{-5} \cdot \left[\sin(qd) \cdot \left(-a(\varphi)(qd)^2 - 2b(\varphi)(qd)^2 + g(\varphi)(24 - (2qd)^2) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \cos(qd) \cdot \left(a(\varphi)(qd)^3 + b(\varphi)((qd)^3 - 2qd) + g(\varphi)((qd)^3 - 12qd + 24(qd)^{-1}) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + 2b(\varphi)(qd) - 24g(\varphi)(qd)^{-1} \right] \right\} \quad (3.11)$$

mit

$$a(\varphi) = \frac{(1 + 2\varphi)^2}{(1 - \varphi)^4} \\ b(\varphi) = -6\varphi \frac{(1 + \varphi/2)^2}{(1 - \varphi)^4} \\ g(\varphi) = \frac{\varphi (1 + 2\varphi)^2}{2 (1 - \varphi)^4} \quad (3.12)$$

Für die geladenen Systeme stellt die „Mean Spherical Approximation“ (MSA) die einfachste Abschlußrelation dar, die bei geringer Reichweite des Potentials und hohen Teilchendichten zu guten Ergebnissen führt; sie geht im Limes verschwindender Teilchenladung in die PERCUS-YEVICK-Näherung über [hay81]. Für längerreichweitige Wechselwirkungen wird oft die „Rescaled Mean Spherical Approximation“ (RMSA) benutzt, die aus der MSA durch eine Reskalierung des effektiven Teilchenradius hervorgeht [han82]. Für HK und geladene Systeme geeignet ist die ROGERS-YOUNG-Abschlußrelation, die man durch eine Kombination der sogenannten „Hypernetted Chain Approximation“ (HCN, [han86]) mit dem PERCUS-YEVICK-Abschluß erhält [rog84]. Die entsprechende ORNSTEIN-ZERNIKE-Gleichung kann jedoch bereits für monodisperse Systeme nur numerisch gelöst werden. Da die besprochenen Näherungen in dieser Arbeit nicht angewandt werden, sei auf eine weitergehende Darstellung hier verzichtet; der interessierte Leser findet eine Fülle von detailliertem Material z.B. im Review von NÄGELE [näg96].

3.2.3 BRAGG-Streuung an kristallinen Strukturen

Für einen Einkristall mit langreichweitiger Fernordnung zwischen den Teilchen besteht der zugehörige reziproke Raum, der von den Basisvektoren \vec{b}_1, \vec{b}_2 und \vec{b}_3 aufgespannt wird, aus den reziproken Gitterpunkten

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (3.13)$$

Im Falle eines idealen, unendlich ausgedehnten Einkristalles sitzen auf den reziproken Gitterpunkten Deltafunktionen, im Falle eines endlichen Kristalles gerade der Formfaktor der Kristallite in Analogie zum oben besprochenen Teilchenformfaktor. Bei der Lichtstreuung beobachtet man immer dann Reflexe, wenn

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$$

gilt (BRAGG-Bedingung, anschaulich durch die EWALD-Konstruktion). Diese sind die BRAGG-Reflexe und resultieren aus der Streuung an Netzebenen mit den MILLERSchen Indizes

(hkl). Für die in dieser Arbeit betrachteten kubischen Kristallstrukturen fcc und bcc sind einige Reflexe unterdrückt, wenn man die Beschreibung auf die kubische Einheitszelle bezieht; so treten bei der fcc -Struktur nur Reflexe auf, bei der die (hkl) entweder alle ungerade oder alle gerade sind; dementsprechend sind die ersten auftretenden Reflexe (111), (200), (220), (311), (222). Im bcc -Gitter treten nur Reflexe auf, für die die Summe $h + k + l$ entweder gerade oder ungerade ist, also (110), (200), (211), (220) usw.

Komplizierter ist die Beschreibung bei der hcp -Struktur, die auf einem hexagonalen Koordinaten-System beruht, sowie bei Stapelfehlern und random stacking in dicht gepackten Strukturen. Die resultierende Struktur des reziproken Raumes, wie er für die HK-Systeme vorliegt, hat HEYMANN [hey97] ausführlich analysiert; diese wird im folgenden dargestellt.

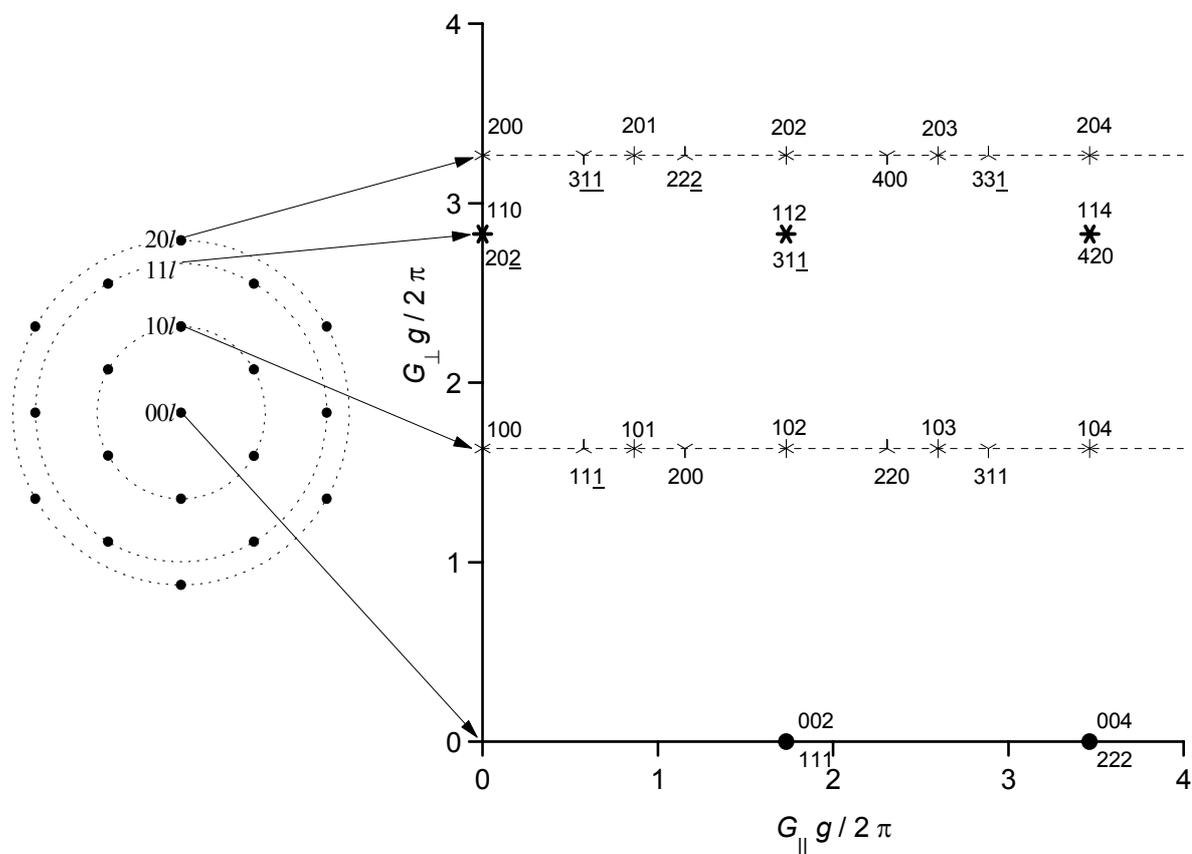


Abb. 3.1: Die Struktur dichter Packungen im reziproken Raum nach HEYMANN [hey97]. Dargestellt ist links die Aufsicht auf die hexagonal dicht gepackten Ebenen, rechts der reziproke Raum mit den Komponenten G_{\parallel} und G_{\perp} , die parallel bzw. senkrecht zur Stapelrichtung sind, wobei g die Gitterkonstante der *kubischen* Einheitszelle ist. Reflexe, die bei hcp vorkommen, stehen über, für fcc unter den Symbolen. Die Indizierung bezieht sich dabei auf die hexagonale (hcp) bzw. kubische Einheitszelle (fcc). Die Form der Symbole weist auf die Symmetrie der Gitterpunkte in der Ebene hin. Entlang der Linien ist die Intensität bei random stacking kontinuierlich verteilt. Reflexe, die von der Stapelfolge unabhängig sind, sind **fett** dargestellt. Nähere Erläuterungen im Text.

Abb. 3.1 zeigt die Struktur dichter Packungen im reziproken Raum. Einer dicht gepackten Ebene im Ortsraum entspricht im reziproken Raum die links dargestellte hexagonale Ebene. In Stapelrichtung ergeben sich bei nur einer Ebene ausgedehnte Linien, entlang derer die Intensität gleichmäßig verteilt ist. Bei Stapelung von mehreren Ebenen im Ortsraum bilden sich die BRAGG-Reflexe an den Gitterpunkten aus.

Die bei einer *hcp*-Struktur auftretenden Reflexe sind über den Symbolen dargestellt. Sie beziehen sich auf die folgenden üblichen Basisvektoren des Orts- bzw. reziproken Raumes, wobei die Einheitszelle sich über zwei Ebenen erstreckt:

$$\begin{aligned}\bar{a}_1 &= \left(\sqrt{\frac{3}{8}}, \sqrt{\frac{1}{8}}, 0\right) g, & \bar{a}_2 &= \left(-\sqrt{\frac{3}{8}}, \sqrt{\frac{1}{8}}, 0\right) g, & \bar{a}_3 &= \left(0, 0, \frac{2}{\sqrt{3}}\right) g \\ \bar{b}_1 &= \left(\sqrt{\frac{2}{3}}, \sqrt{2}, 0\right) \frac{2\pi}{g}, & \bar{b}_2 &= \left(-\sqrt{\frac{2}{3}}, \sqrt{2}, 0\right) \frac{2\pi}{g}, & \bar{b}_3 &= \left(0, 0, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \frac{2\pi}{g}\end{aligned}\quad (3.14)$$

g ist die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle; die entsprechenden *fcc*-Reflexe sind unter den Symbolen in kubischer Indizierung angegeben. Die Zahl und Lage der Reflexe in der Ebene sind durch die Symbole dargestellt.

Die in der Abbildung dargestellten Komponenten des reziproken Raumes parallel und senkrecht zur Stapelrichtung sind entsprechend

$$\begin{aligned}G_{\perp} &= \left| h \bar{b}_1 + k \bar{b}_2 \right| = \frac{2\pi}{g} \sqrt{\frac{8}{3} (h^2 + k^2 + hk)}, \\ G_{\parallel} &= \left| l \bar{b}_3 \right| = \frac{2\pi}{g} \frac{\sqrt{3}}{2} l.\end{aligned}\quad (3.15)$$

Es gibt einige auffallende Unterschiede in der Verteilung der Intensität im reziproken Raum: Während entlang der $00l_{hcp}$ - und $11l_{hcp}$ -Linien nur scharfe Reflexe auftreten, die alle sowohl für *fcc* als auch *hcp* erscheinen, also von der Stapelfolge unabhängig sind, ergibt sich für die $10l_{hcp}$ und $20l_{hcp}$ -Linien bei Stapelfehlern eine kontinuierliche Verteilung entlang der Linien, die LOOSE und ACKERSON in Abhängigkeit des Parameters α (Kap. 2.3.2) berechnet haben zu

$$S_{rs}(l) = \frac{3\alpha(1-\alpha)}{4(1-2\alpha) \left[1 - \cos^2(\pi l) \right] + 5\alpha^2 + 4\alpha^2 \cos(\pi l)}.\quad (3.16)$$

Der Verlauf für verschiedene α ist in Abb. 3.2 dargestellt. Bei $\alpha = 0,5$, also random stacking, ergibt sich eine breite verteilte Intensität mit einem Maximum bei $l = 1$. Mit zunehmender Tendenz zur *fcc*-Kristallstruktur sieht man die beiden entsprechenden Reflexe bei $l = 2/3$ und $4/3$, z.B. $(11\bar{1})_{fcc}$ und $(200)_{fcc}$, herauswachsen, bei *hcp* sind dies die drei $(100)_{hcp}$, $(101)_{hcp}$ und $(102)_{hcp}$ -Reflexe bei $l = 0, 1, 2$.

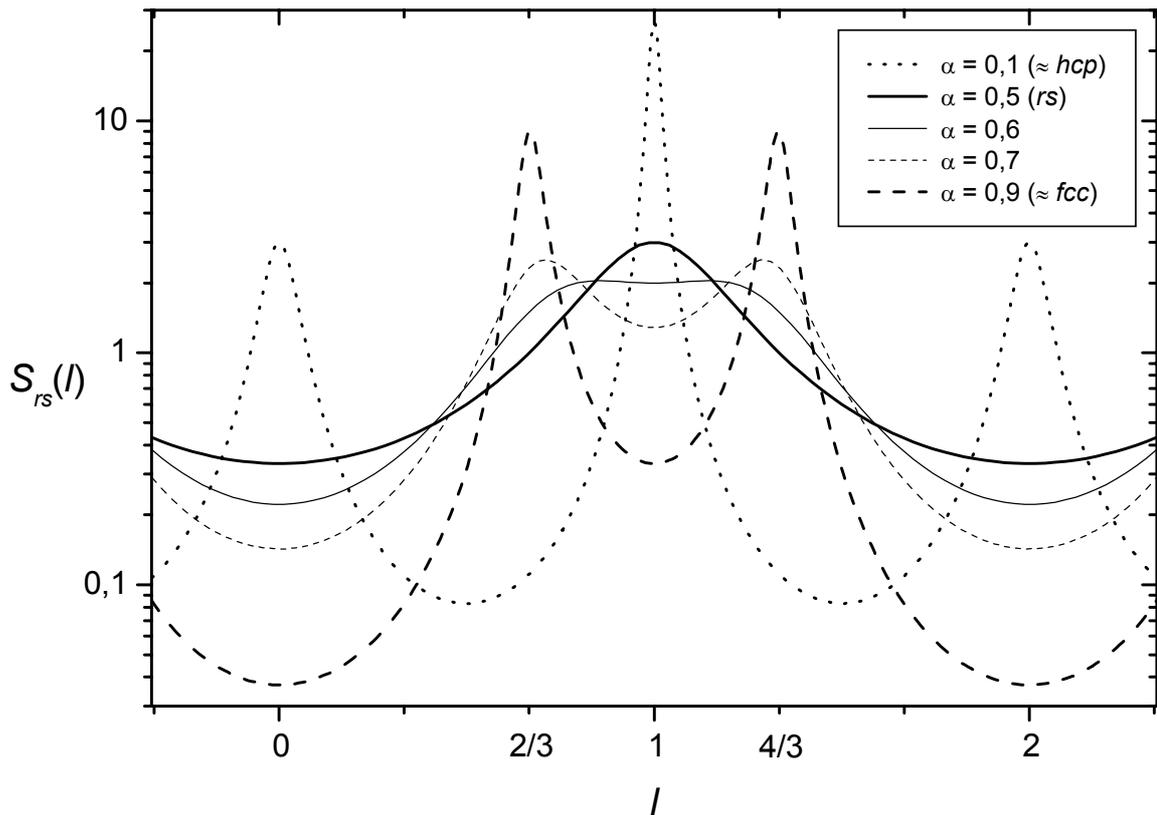


Abb. 3.2: Die Intensitätsverteilung im reziproken Raum entlang der 10/- und 20/-Linien nach Gleichung (3.16) für verschiedene Parameter α [hey97].

3.2.4 Debye-Scherrer-Verfahren

Da in unseren HK-Proben kein Einkristall, sondern viele kleine Kristallite vorliegen, die alle unterschiedlich orientiert sind, setzt sich das Streubild aus einer Orientierungsmittelung zusammen; dies ist das bekannte DEBYE-SCHERRER-Verfahren. Als Streubild entstehen dann keine diskreten Reflexe im Raum, sondern DEBYE-SCHERRER-Ringe, die sich aus den Reflexen der verschiedenen unterschiedlich orientierten Kristalle zusammensetzen. Im Bild der Abb. 3.1 heißt das, alle Reflexe zu gleichen Gittervektoren zusammenzufassen. Dies ist in Abb. 3.3 am Beispiel der ersten fünf Ringe (111), (200), (220), (311), (222) (*fcc*-Indizierung) dargestellt. Die Kreise entsprechen „DEBYE-SCHERRER-Kugeln“ im reziproken Raum.

Die Position der Reflexe ergibt sich aus der Länge der reziproken Gittervektoren für das kubische System und Indizierung (die im folgenden ausschließlich benutzt wird) zu

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{g} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (3.17)$$

und bei hexagonaler Indizierung zu

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{g} \sqrt{\frac{8}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{3}{4}l^2} . \quad (3.18)$$

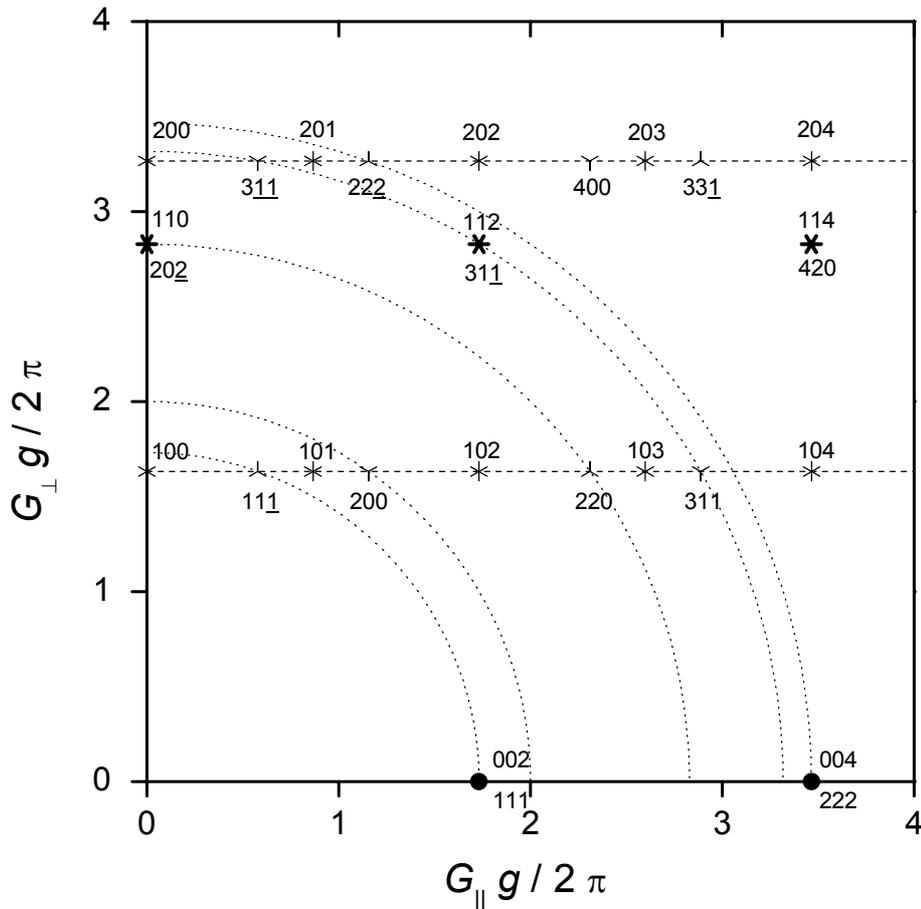


Abb. 3.3: Das DEBYE-SCHERRER-Verfahren im reziproken Raum dichter Packungen [hey97]. Die Kreise kennzeichnen die Orientierungsmittlung der ersten fünf Ringe für *fcc*.

Natürlich muß auch hier wieder bei Stapelfehlern oder zufälliger Stapelung die kontinuierliche Verteilung (3.16) über alle Orientierungen gemittelt werden, man findet jedoch für $l > 1/2$ qualitativ denselben Verlauf wie durch Gleichung (3.16) angegeben; detailliertere Analysen und experimentelle Befunde an HK-Kolloiden sind von PUSEY et al. [pus89] berichtet worden.

3.2.5 Kleinwinkelstreuung an Dichtefluktuationen

Der bisher besprochene Streumechanismus beruht auf der kristallinen Ordnung der Partikel auf Teilchenebene, also bei Abständen in der Größenordnung des Nächsten-Nachbar-Abstandes. Durch die Kristallisation ergeben sich nun aber auch Dichteschwankungen auf größeren räumlichen Skalen, die durch die Dichtedifferenz zwischen den verschiedenen Phasen bedingt sind. So ist z.B. im Koexistenzbereich von HK-Systemen der Dichteunterschied zwischen fluider und kristalliner Phase

$$\frac{\varphi_S - \varphi_F}{\varphi_S} = 0,093, \quad (3.19)$$

also ungefähr 10%. Da die Teilchendichte eine Erhaltungsgröße ist, bildet sich zusätzlich dadurch um den Kristall eine Verarmungszone aus, deren Dichte gegenüber dem ursprünglichen Fluid erniedrigt ist. Bei voll auskristallisierten Proben oberhalb des Koexistenzbereiches ist dagegen die Dichte in den Korngrenzen zwischen den aneinanderstoßenden Kristallen erniedrigt. Alle diese langreichweitigen Dichteschwankungen führen zu einem zusätzlichen Streubeitrag bei kleinen Streuvektoren q , der sogenannten Kleinwinkel(KW)-Streuung.

Analog zur oben dargestellten Lichtstreuung ist die unter kleinen Winkeln gestreute Intensität gegeben durch einen „Kristall“-Formfaktor, der durch das Dichteprofil des Kristalls, umgebender Verarmungszone und Fluid bestimmt ist. Anders jedoch als bei der BRAGG-Streuung, die durch den nicht erhaltenen Ordnungsparameter „kristalline Ordnung“ bestimmt ist, ist die Teilchenzahldichte, wie schon bemerkt, eine Erhaltungsgröße. Es gibt daher auf sehr großen räumlichen Skalen keine Dichteschwankungen, so daß man für die gestreute Intensität im KW-Bereich $I_{KW}(q \rightarrow 0) = 0$ annehmen kann. Da die gestreute Intensität zu großen q ebenfalls wieder auf 0 abfallen muß, erwartet man als Streusignal einen Kleinwinkel-Peak mit einem Maximum bei einem endlichen Streuvektor q_{max} .

Tatsächlich wird genau dieses auch im Experiment gefunden. Die Experimente in Kap. 4 und 6 zeigen genau dieses Streusignal bei KW-Lichtstreuuntersuchungen an PMMA/PHSA- sowie Mikrogel-Systemen, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, vor allem SCHÄTZEL und ACKERSON [sch92, sch93a] sowie HE et al. [he96] (zum Streumechanismus bei den Mikrogelen siehe jedoch Kap. 6.3.4). Die Auswertung des Streusignals geschieht mit verschiedenen einfachen Modellfunktionen und ist dort erläutert.

Anzumerken ist, daß in späteren Stadien der Kristallisation, wenn die Kristalle sich nahekommen, eventuell auch eine Nahordnung der Kristallite entstehen kann. Ein entsprechender „Kristall“-Strukturfaktor wurde aber bei den in dieser Arbeit gezeigten Resultaten nicht berücksichtigt (siehe jedoch wiederum Kap. 6.3.4).

3.3 BRAGG-Mikroskopie

Die optische Mikroskopie ist sicher die einfachste Methode – von der Beobachtung mit bloßem Auge abgesehen²⁸ –, um Informationen über die Kristallisation in Suspensionen kolloidaler Partikel zu gewinnen. Man nutzt dazu den unterschiedlichen Kontrastmechanismus von kristalliner und fluider Phase bei Beleuchtung unter dem Mikroskop aus und kombiniert dadurch die optische Beobachtung im Ortsraum mit einem Streuexperiment. Diese experimentelle Technik nennt man BRAGG-Mikroskopie [pal99, maa01a, maa01b], sie wird in dieser Arbeit für Suspensionen geladener Partikel angewandt. Die Darstellung im weiteren folgt im wesentlichen unseren Veröffentlichungen [maa01a, maa01b].

²⁸ Tatsächlich sind die Ergebnisse des *Nature*-Artikels von PUSEY und VAN MEGEN [pus86], in dem zum ersten Mal das HK-Phasendiagramm des PMMA/PHSA-Systems vorgestellt wurde, im wesentlichen durch Beobachtung der Proben („visual observation“) mit dem bloßen Auge entstanden.

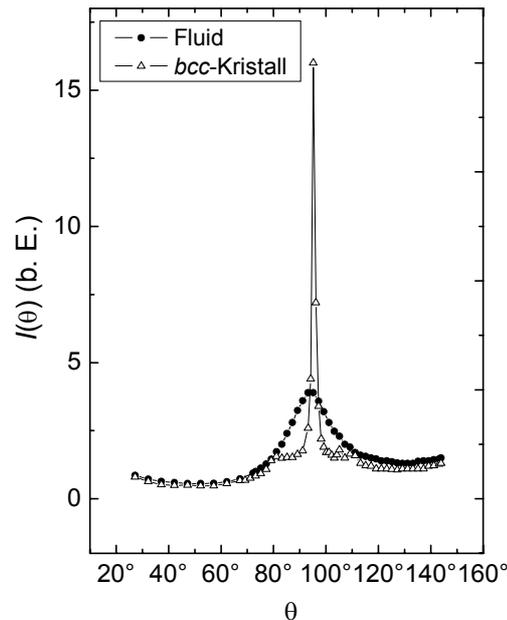


Abb. 3.4: Vergleich der Streuintensitäten des (110)-Reflexes der kristallinen Phase mit *bcc*-Struktur sowie der fluiden Phase in einer Suspension geladener PS-Partikel, aufgetragen gegen den Streuwinkel θ (aus [maa01a]).

Als Beispiel für den unterschiedlichen Kontrast zwischen Fluid und Kristall ist in Abb. 3.4 der (110)-BRAGG-Peak eines *bcc*-Kristalls aus geladenen PS-Teilchen gezeigt, der orientiert an der Wand einer Zelle aufwächst. Gleichzeitig ist die Streuintensität des schergeschmolzenen Fluids gezeigt. Der Streukontrast in der Nähe der Maxima ist deutlich sichtbar. Während am Maximum des BRAGG-Peaks der Kristall bei weitem mehr streut als das Fluid, ist auf Grund des breiteren fluiden Strukturfaktors die Streuung des Fluids einige Grad vom Maximum entfernt sehr viel stärker.

Bei der BRAGG-Mikroskopie wird nun der Detektor im Lichtstreuexperiment durch ein Mikroskop ersetzt und der Beobachtungswinkel oder alternativ die Richtung des eingestrahelten Lichtes so lange geändert, bis man sich im Bereich des BRAGG-Reflexes befindet. Die Kristalle sind dann als helle, streuende Objekte vor dem Hintergrund des schwach streuenden Fluids oder anderer, nicht unter BRAGG-Bedingung orientierter Kristalle zu sehen. Durch das Einstrahlen von weißem Licht, das alle Wellenlängen im sichtbaren Bereich enthält, erhöht man zusätzlich die Anzahl der streuenden Kristalle, eine entsprechende farbenprächtige Aufnahme wurde bereits in Abb. 1.1 gezeigt. Dies vermindert zwar den Kontrast, ist jedoch im Experiment keine wesentliche Einschränkung.

Die morphologischen Eigenschaften der Kristalle wie Größe und äußere Form können so bequem bestimmt werden, indem man eine CCD-Kamera an das Mikroskop anschließt und die Bilder entweder analog auf Videoband aufnimmt oder in digitaler Form abspeichert und analysiert. Als Beispiel für experimentelle Untersuchungen seien genannt die Arbeiten von OKUBO [oku94] sowie die ersten Arbeiten zur Wachstumsgeschwindigkeit kolloidaler Kristalle von AASTUEN et al. [aas86].

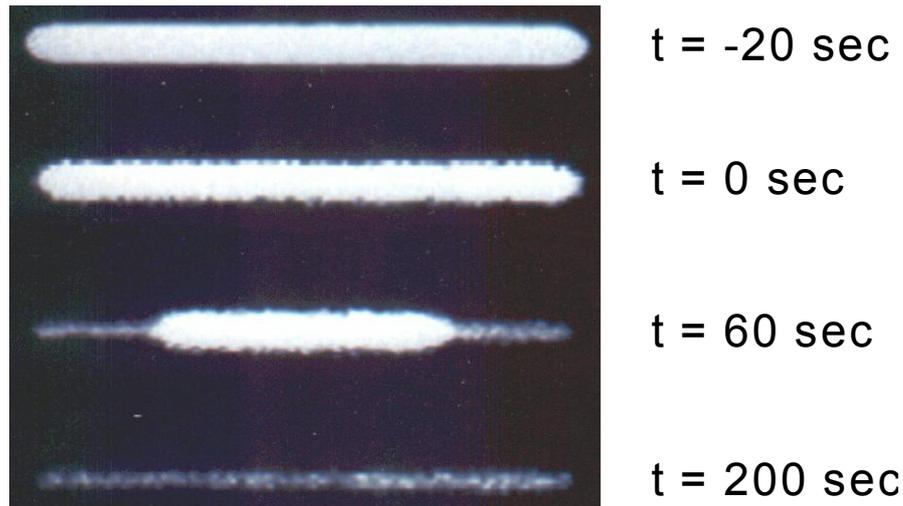


Abb. 3.5: Detektion eines „ghost crystals“ in einer kristallisierenden Suspension. Aufnahmen von WÜRTH et al. [wür95a].

Die oben beschriebene Realisierung der BRAGG-Mikroskopie hat den Nachteil, daß bei wenigen großen Kristallen, also bei niedrigen Dichten und niedriger Nukleationsrate, die statistische Genauigkeit der Messungen nicht sehr gut ist; nur wenige Kristalle werden in eine bestimmte Richtung streuen. Kehrt man den Kontrast um und plaziert das Mikroskop oder die Kamera etwas außerhalb des BRAGG-Maximums, so sieht man nun alle nicht streuenden, dunklen Kristalle vor dem Hintergrund des stärker streuenden Fluids („ghost crystals“, HE et al. [he97], WÜRTH et al. [wür95a]). In Abb. 3.5 ist eine BRAGG-Mikroskopie-Aufnahme von WÜRTH et al. gezeigt, die an einer kristallisierenden PS-Suspension in einer Rechteck-Zelle gewonnen wurde. Der Beobachtungswinkel war dabei so gewählt, daß die BRAGG-Bedingung gerade nicht erfüllt ist. Die Suspension wird zunächst durch die Zelle gepumpt, um durch das Scherschmelzen die Kristallisation zu verhindern ($t = -20 \text{ s}$). Das Abschalten der Pumpe definiert den Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$; man sieht das hell streuende Fluid. Im Laufe der Kristallisation wächst dann der Kristall von der Wand her in die Zelle hinein; die Streuintensität ist entsprechend niedrig, die „ghost crystals“ sind bei $t = 60 \text{ s}$ deutlich sichtbar. Nach $t = 200 \text{ s}$ ist die Kristallisation abgeschlossen; nur noch der kaum streuende Kristall ist sichtbar.

Die von uns benutzte Variante der BRAGG-Mikroskopie detektiert hauptsächlich das Wachstum orientierter Wandkristalle in einer flachen, dünnen, rechteckigen Durchflußzelle. Dabei entstehen durch heterogene Nukleation an der Wand durch die Vororientierung der Scherströmung verzwillingte Einkristalle mit definierter kristallographischer Orientierung. Die Richtung des einfallenden Lichtes wird so gewählt, daß die BRAGG-Reflexe der kristallinen Phase senkrecht zur Wand der Zelle austreten und so bequem vom Mikroskopobjektiv, das senkrecht zur flachen Zellenwand beobachtet, gesammelt werden können. Der entsprechende Strahlengang mit Streugeometrie aus Abb. 3.6 zeigt dies. Verschiedene Kristallorientierungen sind dabei unterschiedlich schraffiert dargestellt. Durch Variation des Einfallswin-

kels (sowohl im Polarwinkel als auch im Azimutwinkel) kann man unterschiedliche Reflexe auswählen und damit unterschiedliche Regionen detektieren. Die Messungen in Kap. 5 wurden mit dieser Geometrie durchgeführt.

In den vorhergehenden drei Kapiteln wurden die zum Verständnis und Analyse der Experimente benötigten Begriffe und Verfahren eingeführt. In den folgenden drei Kapiteln werden nun die Messungen der Kristallisationskinetik an den drei sehr unterschiedlichen Systemen PMMA/PHSA, PS und MN beschrieben, die das Hauptergebnis dieser Arbeit bilden. Es sei noch einmal bemerkt, daß in enger Verbindung damit Kap. 8 zu lesen ist, das eine Fülle von experimentellen Details enthält, die jedoch zum Zwecke einer strafferen und „physikalischen“ Darstellungsweise in den Anhang ausgelagert wurden.

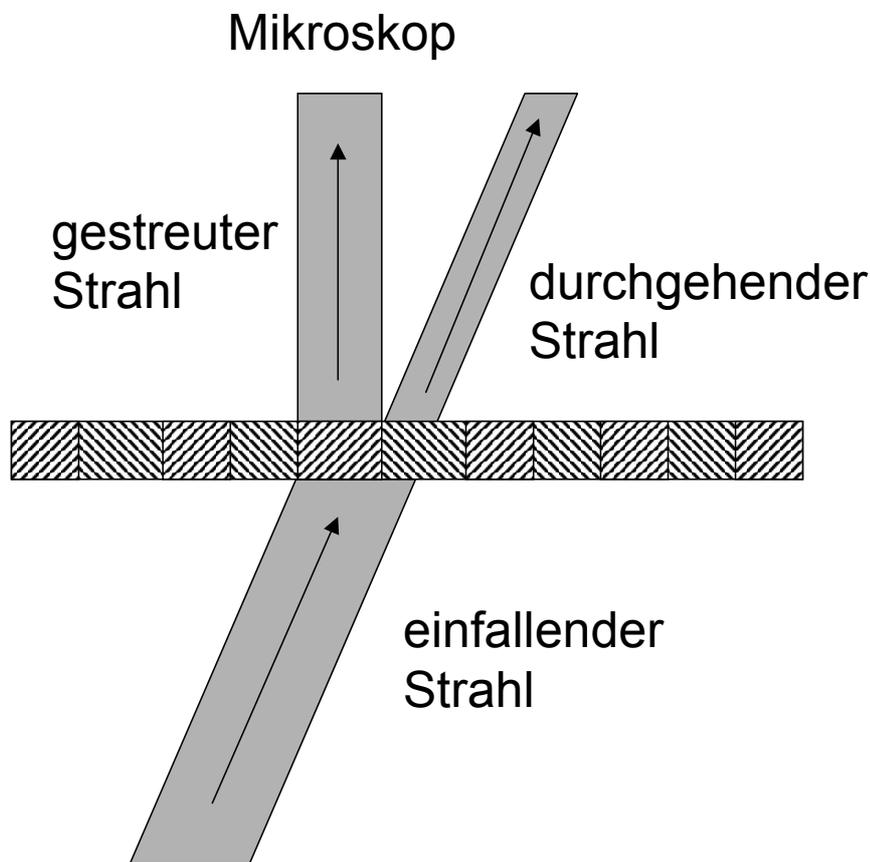


Abb. 3.6: Beleuchtungs- und Streugeometrie der BRAGG-Mikroskopie bei schräg einfallendem beleuchtendem Strahl.

4 Kristallisation in kolloidalen Hartkugel-Systemen²⁹

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung der kolloidalen Kristallisation in Systemen kugelförmiger Poly-(methylmethacrylat)-Kolloide, die zur sterischen Stabilisierung mit Ketten aus Poly-(12-hydroxystearinsäure) beschichtet sind (siehe Kap. 3.1.1). Es bildet den „Abschluß“ einer ganzen Serie von Untersuchungen, die mit den Kleinwinkelstreuemessungen und Computersimulationen von SCHÄTZEL und ACKERSON begannen [sch92, sch93a, sch93b, ack95]. Aufbauend auf diesen Messungen entwarf SCHÄTZEL eine Apparatur zur Kleinwinkel- und BRAGG-Lichtstreuung, die in [sch96]³⁰ das erste Mal beschrieben ist. Aufbau und Test der Apparatur sind im Rahmen der Diplomarbeit des Autors [sti95] durchgeführt worden; die anschließenden ersten systematischen Messungen und deren Interpretation werden in Kap. 4.2.2 dargestellt. Die darauffolgenden Meßreihen wurden von HEYMANN und dem Autor gemeinsam durchgeführt und sind bereits in der Arbeit von HEYMANN [hey97] beschrieben.

Die vorliegende Arbeit sowie [hey97] sind in Bezug auf die HK-Kolloid-Systeme in engem Zusammenhang zu sehen und in Zusammenarbeit entstanden; während vom Autor überwiegend die experimentelle Seite mit Probenpräparation, Aufbau und Bedienung der Meßapparatur, Messungsvorbereitung und –durchführung, Datenaufnahme usw. übernommen wurde, wurden von HEYMANN vor allem geeignete Auswerteprozeduren entwickelt und die Datenanalyse durchgeführt.

Beide Aspekte – die experimentalphysikalische als auch die physikalische Interpretation – gehören zusammen; beides soll hier, wenn auch in der gebotenen Kürze, dargestellt werden, zusammen mit einigen anderen Daten sowie Erweiterungen. Bei Überschneidungen der Darstellung mit [hey97] wird dies im Text ausdrücklich vermerkt.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt: In Kap. 4.1 wird zunächst der Stand der Forschung erläutert, wobei sich die Darstellung auf die PMMA-Hartkugel-Kolloide beschränkt, die auch hier verwendet werden³¹. In Kap. 4.2 werden noch einmal kurz der experimentelle Aufbau und die Meßdurchführung vorgestellt. Weitergehende experimentelle Details, die wichtig zum Verständnis der Messungen, aber nicht erforderlich für die physikalischen Schlußfolgerungen sind, können im Anhang, Kap. 8.1, gefunden werden. Ebenfalls enthalten sind hier Beispielmessungen, die an einem anderen System als an dem für die systematischen Messungen verwendeten durchgeführt wurden und am Anfang unserer Messungen standen. Diese und die zugehörigen – zunächst noch recht einfachen – Auswertungen mit zeitlichen Potenzgesetzen

²⁹ Teile dieses Kapitels sind veröffentlicht in [hey94, hey98, sin01].

³⁰ Dieser Buchartikel wurde wegen des viel zu frühen Todes des Autors von HEYMANN und ACKERSON fertiggestellt. Die Messungen selbst stammen von HEYMANN und dem Autor.

³¹ Dies rechtfertigt sich dadurch, daß das PMMA/PHSA-System das bei weitem am meisten und intensivsten untersuchte kolloidale HK-System in den letzten Jahren ist, obwohl es auch einige wenige andere Untersuchungen an hartkugelähnlichen Partikeln gibt (z.B. [dho92, dui94]).

wurden hier aufgenommen, weil diese nicht in [sti95] und [hey97] enthalten sind, man dadurch aber einen guten ersten Eindruck von den zugrundeliegenden physikalischen Phänomenen erhält.

In Kap. 4.3 werden die Ergebnisse der systematischen, volumenbruchabhängigen Meßreihen vorgestellt und diskutiert, die vor allem aus der Anwendung der klassischen Nukleationstheorie für die Nukleationsrate und des WILSON-FRENKEL-Gesetzes für das Wachstum gewonnen wurden (siehe Kap. 2.3). Als Abschluß dieses Kapitels werden schließlich neuere, über diese Dissertation hinausgehende Untersuchungen und Methoden vorgestellt.

4.1 Stand der Forschung – Kristallisation in Hartkugel-Kolloiden

Wie in Kap. 2.2 schon dargestellt, sind harte Kugeln, auch in theoretischer Hinsicht, ein sehr geeignetes System zur Untersuchung der Kristallisation, da die kinetische Energie $k_B T$ hier bzgl. Wechselwirkung und Phasenverhalten keine Rolle spielt. Der Volumenbruch (oder die Packungsdichte) φ allein bestimmt die Zustandsgleichung

$$\varphi Z(\varphi) \propto \pi(\varphi) / k_B T, \quad (4.1)$$

dabei ist $Z(\varphi)$ die Zustandsfunktion und $\pi(\varphi)$ der (osmotische) Druck. Zustandsfunktionen für Hartkugelsysteme, sowohl für die fluide, ungeordnete, als auch für die kristalline Phase, wurden von vielen Autoren angegeben [hoo68, car69, hal72, you79, pha96, dav98]³². Während $\pi(\varphi)$ in den koexistierenden Phasen als zu jedem Zeitpunkt gleich angenommen werden kann (d.h. die Gleichung

$$\varphi_S Z(\varphi_S) = \varphi_f Z(\varphi_f) \quad (4.2)$$

ist für die kristalline Phase mit dem (metastabilen) Volumenbruch φ_S sowie die fluide Phase mit φ_f zu jedem Zeitpunkt erfüllt), ist das Gleichgewicht im chemischen Potential der beiden Phasen als Bedingung für das Phasengleichgewicht, ausgedrückt durch

$$\mu_S(\varphi_M) = \mu_f(\varphi_F), \quad (4.3)$$

erst nach einer endlichen Zeitspanne erreicht. Das geschieht durch das Wachsen von kritischen Keimen, die sich in der metastabilen Schmelze gebildet haben; dies wurde gerade bei den PMMA-Systemen in den letzten Jahren ausgenutzt, um die Kristallisationskinetik zu bestimmen.

Die erfolgreiche Synthese eines sterisch stabilisierten Kolloid-Systems war die Voraussetzung für diese Untersuchungen, dies gelang schließlich in Form der PMMA/PHSA-Systeme; Präparationstechniken sind z.B. zu finden im bereits erwähnten Artikel von ANTL et al. [ant86]. Schon bald danach wurde über die erfolgreiche Realisierung eines PMMA-Hartkugelsystems berichtet, das den theoretischen Vorhersagen in seinem Phasenverhalten folgt [pus86, pus87a, pus87b]. Das erfolgreich realisierte, erste Phasendiagramm von PUSEY [pus86] ist in Abb. 4.1 gezeigt. Nach Reskalierung der Volumenbrüche folgt das Phasendiagramm

³² Zu Details über die verschiedenen $Z(\varphi)$ und ihre Anwendung siehe wiederum [hey97].

gramm einem idealen Hartkugel-Verhalten. Ebenfalls wurde ein Glasübergang gefunden, wie er für HK vorhergesagt wird [pus87c].

Messungen der Kristallstruktur und Morphologie folgten [pus89]. Die Struktur erwies sich als eine dichte Kugelpackung mit zufälliger Abfolge der einzelnen Schichten (*rcp*); dies ist die Folge davon, daß der Unterschied in der Freien Energie zwischen *fcc* und *hcp* sehr klein ist [fre84]. Neuere Computer-Simulationen deuten allerdings darauf hin, daß die bevorzugte Struktur *fcc* sein dürfte [fre84, bru97, woo97], wie wir es auch bei unseren Messungen als bevorzugte Struktur gefunden haben (siehe dazu Kap. 4.3.2).

Die Messung der Kristallisationskinetik in diesen Systemen begann mit den schon erwähnten Kleinwinkelstreuungsmessungen von SCHÄTZEL und ACKERSON [sch92, sch93a]. Dabei konnten u.a. durch Auswertung der zeitlichen Entwicklung des Kleinwinkelstreusignals zum ersten Mal Nukleationsraten (also Anzahl Kristalle pro Zeit und Volumen) abgeschätzt werden; die Ergebnisse, hier handelt es sich noch um grobe Abschätzungen, sind in Abb. 4.2 dargestellt.

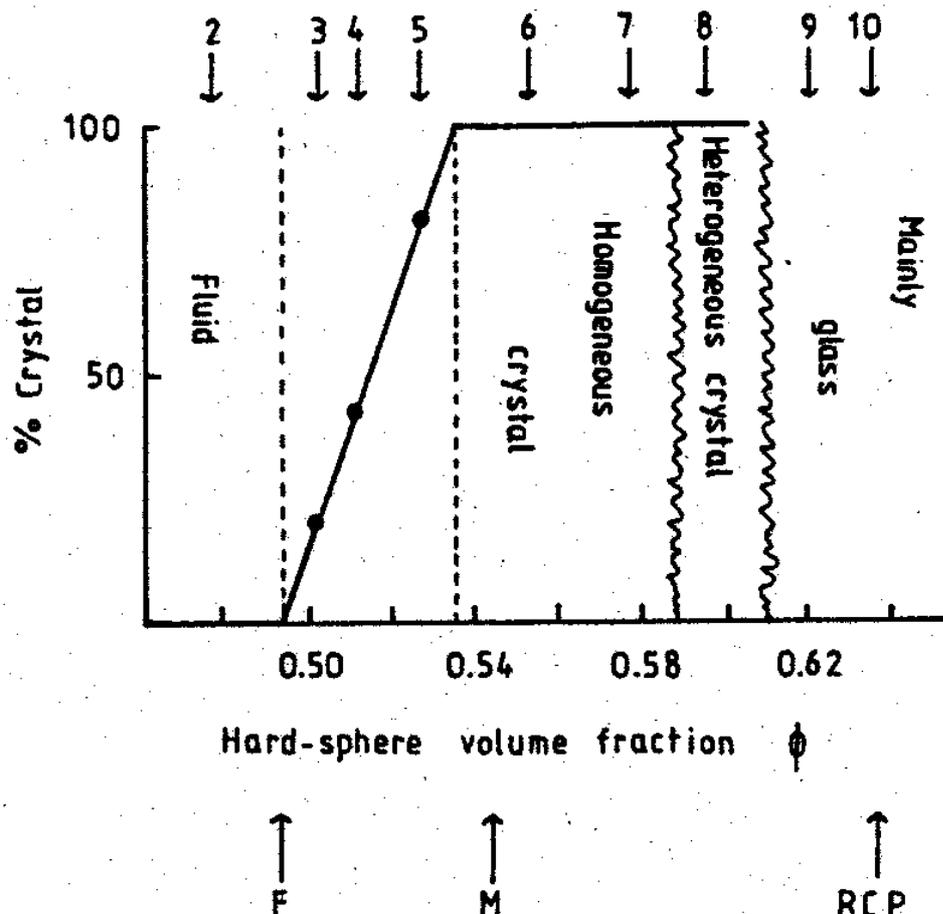


Abb. 4.1: Erstes veröffentlichtes Phasendiagramm von PMMA-Hartkugelsystemen [pus86]. Es entspricht in der Auftragung der Abb. 2.2. Die Zahlen am oberen Rand bezeichnen die verschiedenen untersuchten Proben; Reskalierung auf effektive Hartkugel-Volumenbrüche ergibt die Werte ganz unten. Es resultiert gute Übereinstimmung mit einem idealen Hartkugel-System, gekennzeichnet durch die durchgezogene Linie.

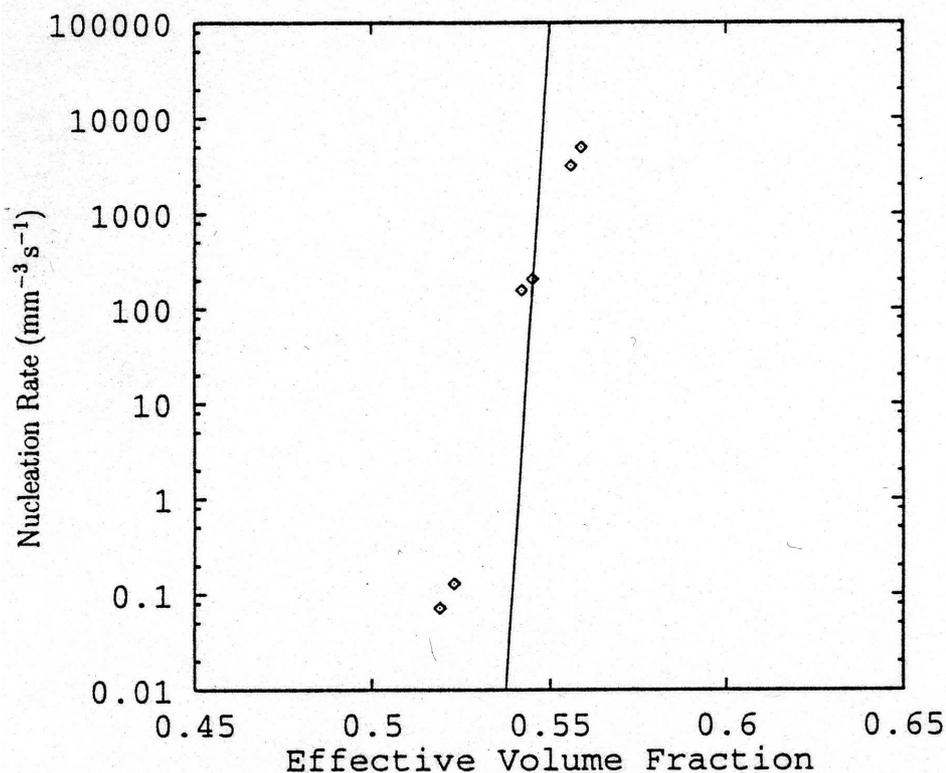


Abb. 4.2: Abgeschätzte Nukleationsraten, aufgetragen gegen den effektiven Volumenbruch für PMMA-HK-Systeme, bestimmt durch Kleinwinkellichtstreuung [sch93a]. Die durchgezogene Linie gibt die theoretische Vorhersage der klassischen Nukleationstheorie an, wie sie von RUSSEL für kolloidale Systeme formuliert wurde [rus90].

Zusätzlich wurden in dieser Arbeit die physikalischen Größen sowohl für kurze als auch lange Zeiten (Reifung) durch zeitliche Potenzgesetze ausgewertet.

Eine direkte Fortsetzung und Ergänzung der Arbeiten von SCHÄTZEL und ACKERSON stellt die Arbeit von HE et al. [he96] dar. Mit derselben Methodik und Systematik wurde hier ein anderes PMMA/PHSA-System mit kleineren Teilchen (Radius $a = 0,22 \mu\text{m}$, im Gegensatz zu $a = 0,5 \mu\text{m}$ bei SCHÄTZEL et al.) untersucht, wobei hier zusätzlich auch das Wachstum der Kristallite mit Hilfe eines WILSON-FRENKEL-Wachstum-Gesetzes ausgewertet wurde.

Einen anderen Ansatz wählten HARLAND und VAN MEGEN [har95, har97], die die Kristallisationskinetik mit BRAGG-Lichtstreuung untersuchten. Umfangreiche Analysen erlaubten ebenfalls die Bestimmung der Nukleationsrate, diese ist in Abb. 4.3 gezeigt; es scheint sich eine gute Übereinstimmung zwischen der klassischen Nukleationstheorie und den Daten zu ergeben³³.

³³ Die Autoren melden allerdings selbst ausdrücklich Zweifel vor dieser Schlußfolgerung an, u.a. wegen der starken Abhängigkeit der Nukleationsrate von den Details der Zustandsgleichung und des Wertes der Oberflächenspannung γ .

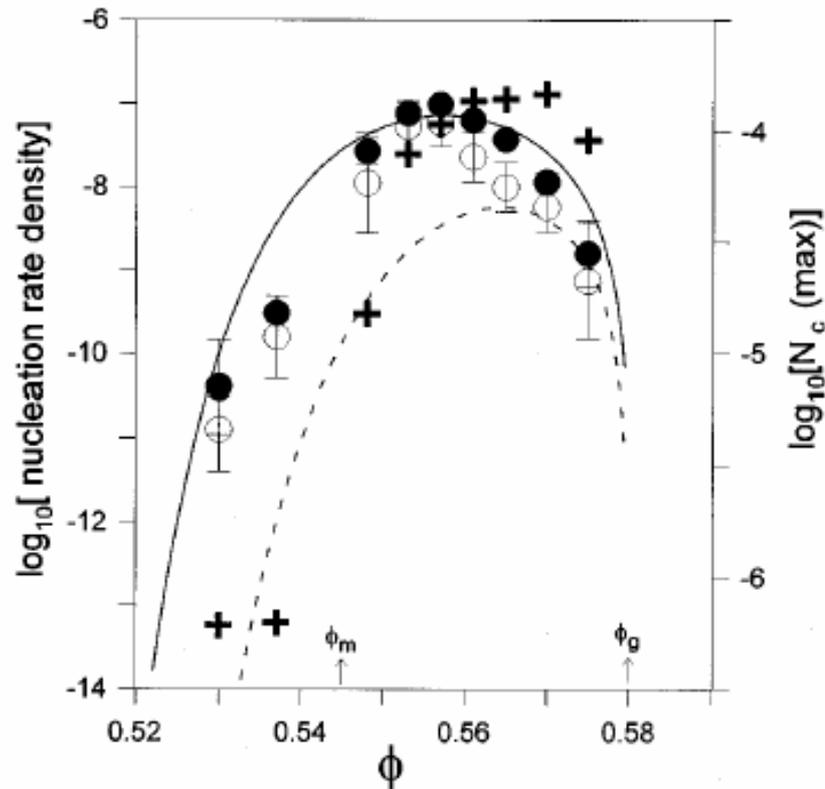


Abb. 4.3: Durch BRAGG-Lichtstreuung bestimmte Nukleationsraten von HARLAND et al. [har97]. Gezeigt sind maximale (●) und mittlere (○) Nukleationsraten, aufgetragen gegen den Volumenbruch ϕ . Theoretische Resultate analog zu Gleichung (2.18) sind als Linien für verschiedene Werte der dimensionslosen Oberflächenspannung $\gamma^* = 0,5$ (gestrichelt) bzw. $\gamma^* = 0,65$ (durchgezogen) gezeigt. Außerdem dargestellt ist die maximale Anzahldichte N_c der Kristallite (+).

Weitere Resultate betrafen die Bestimmung der Dichte des am Anfang komprimierten Kristalls sowie eine beschleunigte Nukleation oberhalb des Schmelzpunktes ϕ_M , die zu einer Unterdrückung des Kristallwachstums führt³⁴.

Wie schon in Kap. 3.2.5 beschrieben, detektieren die KW-Lichtstremessungen von SCHÄTZEL et al. Dichtefluktuationen auf großen Längenskalen, während die BRAGG-Lichtstreuung von HARLAND et al. die kristalline Struktur auf Teilchenebene untersucht, also unterschiedliche Informationen aus unterschiedlichen Winkelbereichen. Es lag daher nahe, diese verschiedenen experimentellen Ansätze in einem Aufbau zu kombinieren.

Daraus resultierte die Entwicklung einer Lichtstreuapparatur, die es erlaubt, beide Methoden *gleichzeitig* an *derselben* Probe anzuwenden.

³⁴ Diese beschleunigte Nukleation wird von uns jedoch als lineares Wachstum der Kristallanzahldichte mit verzögerter Keimbildung und daraus resultierender Induktionszeit t_l interpretiert. Siehe dazu Kap. 4.3.3.

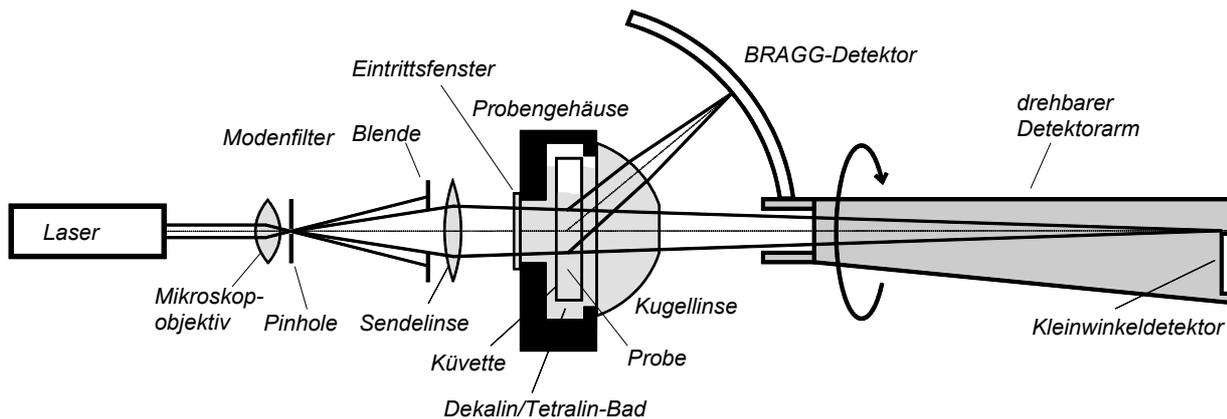


Abb. 4.4: Kombinations-Lichtstreuapparatur zur gleichzeitigen Messung von Kleinwinkelstreuung und BRAGG-Streuung.

4.2 Die Kombinations-Lichtstreuapparatur

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Die Lichtstreuapparatur wurde speziell für die hier zu untersuchenden PMMA/PHSA-Systeme entwickelt; einen Überblick über die Konstruktionsprinzipien gibt SCHÄTZEL [sch96]. Abb. 4.4 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau.

Der vertikal polarisierte Strahl eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), dessen durchgehender Strahl die optische Achse festlegt, wird räumlich gefiltert durch ein Mikroskop-Objektiv (10fache Vergrößerung) und ein Pinhole (Durchmesser $40 \mu\text{m}$) und ist durch eine Blende auf einen Strahldurchmesser von 8 mm begrenzt. Dahinter ist eine asymmetrische Bikonvex-Linse (Linse „bester Form“, $f = 100 \text{ mm}$) in einem solchen Abstand angebracht, daß der durchgehende Strahl in die Ebene des Kleinwinkeldetektors fokussiert wird, etwa $1,50 \text{ m}$ entfernt.

Die Küvette mit der zu untersuchenden kolloidalen Suspension befindet sich in einem Probengehäuse aus schwarz eloxiertem Aluminium, das mit einer Mischung aus Dekalin und Tetralin (D/T-Mischung) als Index-Match-Bad gefüllt ist. Dieses Gehäuse kann durch PELTIER-Elemente mit einer Stabilität besser als $\Delta T = 0,1 \text{ K}$ thermostatisiert werden; dies ist notwendig, um das Brechungsindex-Match während der Messung zu erhalten. Der Laserstrahl tritt durch ein verspiegeltes Eintrittsfenster in dieses Gehäuse ein und beleuchtet dort ein zylinderförmiges Volumen ($V \approx 0,25 \text{ cm}^3$) der kolloidalen Probe, die sich in einer Rechteck-Küvette aus optischem Glas (Querschnitt $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) befindet. Auf der Vorderseite des Gehäuses befindet sich eine große sphärische Linse, die als Kugelabschnitt ausgebildet ist (Radius $R = 50 \text{ mm}$, Dicke $D = 40 \text{ mm}$). Im vorderen fokalen Punkt der sphärischen Oberfläche befindet sich das Zentrum der Küvette. Der zentrale Teil der Linse ist angeschliffen und bildet dadurch ein planes Austrittsfenster senkrecht zur optischen Achse mit einem Durchmesser

von 12,5 mm. Eintrittsfenster und Kugellinse bestehen aus dem optischen Glas K10, dessen Brechungsindex sehr nahe dem des D/T-Gemisches ist ($n_{K10} \approx 1,50$ bei $\lambda_0 = 632,8$ nm).

Dieser optische Aufbau garantiert, daß Licht, welches unter gleichen BRAGG-Winkeln im beleuchteten Volumen gestreut wird, in einem Punkt in der rückwärtigen fokalen Ebene der Kugellinse gesammelt wird. Ebenso wird das unter kleinen Winkeln gestreute Licht auf einen Punkt in der Ebene der Kleinwinkeldetektoren fokussiert.

Der BRAGG-Detektor selbst besteht aus sechs linearen Photodiodenzeilen, die konzentrisch um die Kugellinse herum in einem Abstand von 10 mm angeordnet sind; drei dieser Zeilen bilden den Kleinwinkeldetektor. Jede Zeile enthält 16 Photodioden bei einer Länge von 2,54 mm (1 Zoll). Beide Detektoren sind auf einem Aluminium-Detektorarm montiert, der mit einem Schrittmotor in 6272 Schritten um die optische Achse rotiert werden kann. Dadurch ist das gesamte 2-dimensionale Streubild zugänglich und detektierbar. Nach jedem Motorschritt ($\approx 0,06^\circ$) wird die gestreute Intensität von den Photodioden ausgelesen, von einem schnellen 16 Bit A/D-Wandler digitalisiert und zur weiteren Verarbeitung mit Hilfe eines PCs gespeichert; dabei dauert eine Messung (eine komplette Rotation des Detektorarms) ca. 40 s. Zur Verbesserung der statistischen Genauigkeit der Messung werden die gemessenen Intensitäten für jeden Streuvektor q über den kompletten Ring, der sich aus der Rotation des Detektorarmes ergibt, aufsummiert³⁵.

Die Kalibrierung der Apparatur erfolgte mit einem optischen Gitter, das an Stelle der Probenküvette im Index-Match-Bad plaziert wird. Der zugängliche Streuvektorbereich für die BRAGG-Streuung ist

$$q = 5,5 - 18,9 \mu\text{m}^{-1}$$

mit einer Auflösung von $\delta q = 0,15 \mu\text{m}^{-1}$. Dies erlaubt es, die zeitliche Entwicklung von mehreren verschiedenen BRAGG-Peaks zu messen (für genügend große Teilchen). Der Streuvektorbereich für die Kleinwinkelstreuung beträgt

$$q = 0,02 - 0,81 \mu\text{m}^{-1}$$

mit einer Auflösung von $\delta q = 0,012 \mu\text{m}^{-1}$.

Vor dem Start einer zeitlichen Serie von Messungen wird die Küvette mit der kolloidalen Suspension durch langsame Rotation über Stunden und Tage schergeschmolzen und damit jede kristalline Ordnung in der Suspension zerstört. Stop der Rotation und Einsetzen der Küvette in das Probengehäuse definieren den Zeitpunkt $t = 0$ min der Messung.

³⁵ Darüber hinaus lassen sich aus der Drehwinkelabhängigkeit des gestreuten Lichtes für einen Streuvektor q ebenfalls interessante Informationen gewinnen. So wurde diese von HEYMANN et al. genutzt, um die heterogene Nukleation an den Küvettenwänden zu studieren [hey98]. Darüber soll hier nicht mehr im Detail berichtet werden, für eine kurze Zusammenfassung siehe die Fußnote 40 auf Seite 74.

4.2.2 Beispielmessungen an P500

Als Beispielmessungen, die einen Eindruck von den erzielten Ergebnissen liefern sollen, seien die ersten systematischen Messungen vorgestellt, die mit der Apparatur gewonnen wurden, zusammen mit den ersten vorläufigen Auswertungen und Interpretationen, die trotzdem interessante Resultate ergaben; auch kann man die grundlegenden Phänomene hier sehr gut studieren.

Proben

Das verwendete PMMA/PHSA-System ist dasselbe, das auch für die Kleinwinkelstreu-messungen von SCHÄTZEL und ACKERSON [sch93a] verwendet wurde. Die Teilchen mit dem Laborcode P500 haben einen Radius von $R = 500$ nm und eine Polydispersität von $\sigma \approx 3\%$. Die Präparation wurde prinzipiell in derselben Weise durchgeführt, wie es in [hey97] sowie im Anhang, Kap. 8.1, beschrieben ist.

Es werden insgesamt Ergebnisse für 3 verschiedene Volumenbrüche knapp unterhalb und über dem Schmelzpunkt vorgestellt: $\varphi \approx 0,54$ (Probe A), $\varphi \approx 0,55$ (Probe B) sowie $\varphi \approx 0,555$ (Probe C). Diese Volumenbrüche wurden noch nicht exakt bestimmt, sondern aus dem Verhalten der Kleinwinkelstreuung (Abb. 4.7 und Abb. 4.8) im Vergleich zu [sch93a] abgeschätzt.

Kleinwinkelstreuung

Trotz aller Bemühungen um Sauberkeit der optischen Oberflächen und der Proben läßt sich störende parasitäre Streuung im Kleinwinkelbereich nicht vermeiden. Deshalb muß von jeder Messung eine frühe Messung subtrahiert werden, um das von der Kristallisation resul-tierende Kleinwinkel-Streusignal zu isolieren. Das Ergebnis für eine typische Messung ist in Abb. 4.5 gezeigt. Man erkennt einen Peak mit einem Maximum bei einem endlichen Streu-vektor q_{max} aus dem Untergrund herauswachsen; das Maximum I_{max} verschiebt sich dabei zu kleineren Streuvektoren.

Interpretiert man diesen Ring als Formfaktor eines Kristalls mit umgebender Verar-mungszone (das Maximum bei $q_{max} \neq 0$ resultiert aus der insgesamt erhaltenen Teilchenzahl, woraus $I(q \rightarrow 0) = 0$ folgt, vgl. Kap. 3.2.5), kann man erwarten, daß näherungsweise gilt $I_{max} \propto NR^6$ sowie $q_{max} \propto 1/R$, wobei R der mittlere Radius eines Kristalls sowie N die An-zahldichte der Kristalle ist [sch93a]. Aus praktischen Gründen wird jedoch meist nicht q_{max} bestimmt, sondern der Streuvektor $q_{1/2}$, bei dem die Intensität auf $I_{max}/2$ abgefallen ist, wo also gilt $I(q_{1/2}) = I_{max}/2$.

Bragg-Streuung

Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse im BRAGG-Bereich, die aus der Summation der gestreuten Intensität über den gesamten DEBYE-SCHERRER-Ring gewonnen wurden. Man erkennt drei verschiedene BRAGG-Peaks, die als die (111)-, (220)- und (311)-Reflexe einer dichten Pak-kung (*fcc*-Indizierung) identifiziert werden können.

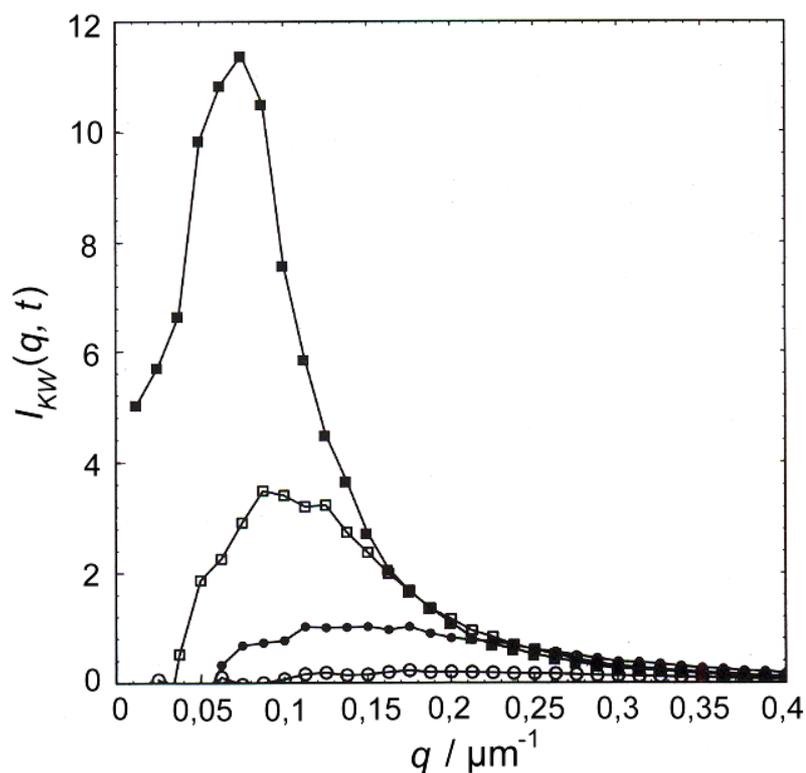


Abb. 4.5: KW-Streusignal $I_{KW}(q, t)$ für die Probe A während der Kristallisation für die Zeiten $t = 17$ min (○), 62 min (●), 216 min (□) und 754 min (■), $\varphi \approx 0,54$.

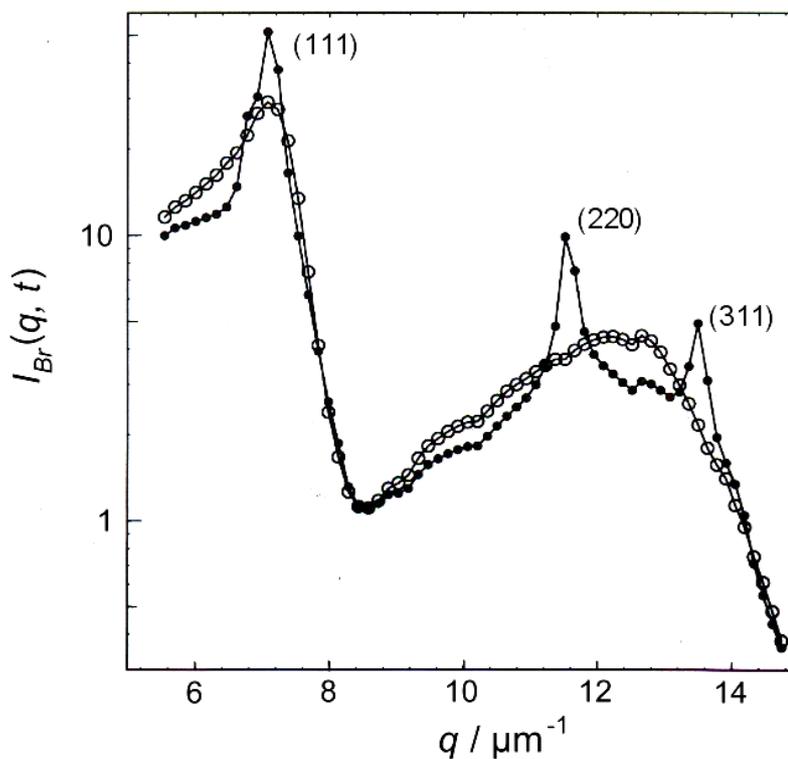


Abb. 4.6: BRAGG-Streusignal $I_{Br}(q, t)$ für die Probe A während der Kristallisation für die Zeiten $t = 0$ min (○) und $t = 585$ min (●). Indizierbare BRAGG-Reflexe (fcc-Indizierung) sind entsprechend gekennzeichnet. Die Rohdaten sind nicht korrigiert für Detektorempfindlichkeiten und Teilchen-Formfaktoren.

Ein (schwaches) Anzeichen für „random stacking“ ist die „Schulter“ am (111)-Reflex [pus89]. Man erkennt außerdem für $t = 0$ den Untergrund des fluiden Strukturfaktors. Deshalb wurde hier als erste und einfachste Möglichkeit für die Auswertung der (220)-Peak verwendet, indem dieser nach Abzug einer frühen Messung zwischen zwei festen, geeignet gewählten Streuvektoren q_1 und q_2 ausgeschnitten wurde sowie anschließend als Korrektur eine gerade Linie durch q_1 und q_2 abgezogen wurde³⁶.

Aus dem so isolierten Reflex wurden dann die integrierte Intensität A_{220} (Fläche unter dem Reflex), die Position q_{220} sowie die Breite Δq_{220} bestimmt. Für diese Größen gilt wiederum näherungsweise $A_{220} \propto NR^3$, $q_{220} \propto 1/d_{220}$ und $\Delta q_{220} \propto 1/R$; dabei bedeutet d_{220} die Gitterkonstante zwischen den (220)-Ebenen im Kristall.

Ergebnisse

Die resultierende zeitliche Entwicklung der maximalen KW-Intensität $I_{max}(t)$ zeigt Abb. 4.7. Man erkennt einen steilen Anstieg zu frühen Zeiten, sowie nach einem Übergangsbereich einen schwächeren Anstieg. Diese beiden Zeitbereiche werden in Analogie zu SCHÄTZEL et al. [sch93a] als Nukleation und Wachstum einerseits und Reifung (Wachsen von größeren Kristallen auf Kosten von kleineren) andererseits interpretiert.

In Abb. 4.8 ist der charakteristische Streuvektor $q_{1/2}$ gegen die Zeit aufgetragen. Die Datenqualität ist zu frühen Zeiten nicht sehr befriedigend, jedoch läßt sich auch hier wieder, zumindest bei Probe A, die Unterteilung in zwei Zeitbereiche erkennen: ein schneller Abfall zu frühen Zeiten, d.h. ein schnelles Wachsen der Kristalle wird nach einem Übergangsbereich (erkennbar in allen drei Proben), in dem die Kristallgröße konstant bleibt, von einer langsameren Reifungsphase abgelöst. Dabei liegt der zeitliche Übergangsbereich für die Probe A mit einem Volumenbruch unterhalb des Schmelzpunkts, also kleinerer Unterkühlung, zu etwas späteren Zeiten als in den Proben B und C.

Schließlich ist in Abb. 4.9 die integrierte Intensität des zweiten BRAGG-Peaks $A_{220}(t)$ dargestellt. Hier zeigt sich am deutlichsten der Zeitbereich Nukleation/Wachstum bis ca. $t = 40$ min und die anschließende Sättigung auf einen konstanten Wert, die auf ein konstant bleibendes kristallines Volumen und damit auf das Charakteristikum der Reifung hinweist. Alle drei Datenreihen enden auf fast demselben Wert, so wie es bei Volumenbrüchen am Schmelzpunkt φ_M und oberhalb davon auch sein sollte, da dort die gesamte Probe durchkristallisiert ist und dies hier für alle drei Proben der Fall ist.

³⁶ Dieses Verfahren wird ebenfalls im Kap. 6 für die erstmalige Auswertung der Kristallisation in Mikrogele-Kolloiden verwendet werden.

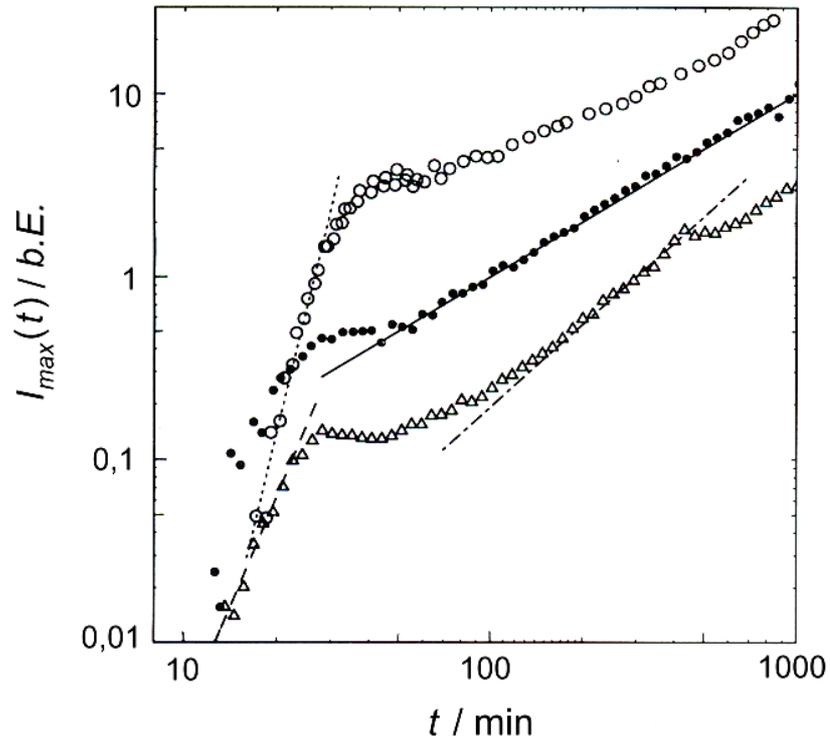


Abb. 4.7: KW-Maximum $I_{max}(t)$ für die Proben A ($\varphi = 0,54$) (\circ), B ($\varphi = 0,55$) (\bullet) sowie C ($\varphi = 0,555$) (\triangle). Zeitliche Wachstumsgesetze sind gekennzeichnet durch Linien: $\cdots t^7$, $--- t^4$, $- - - t^{3/2}$, $— t^1$.

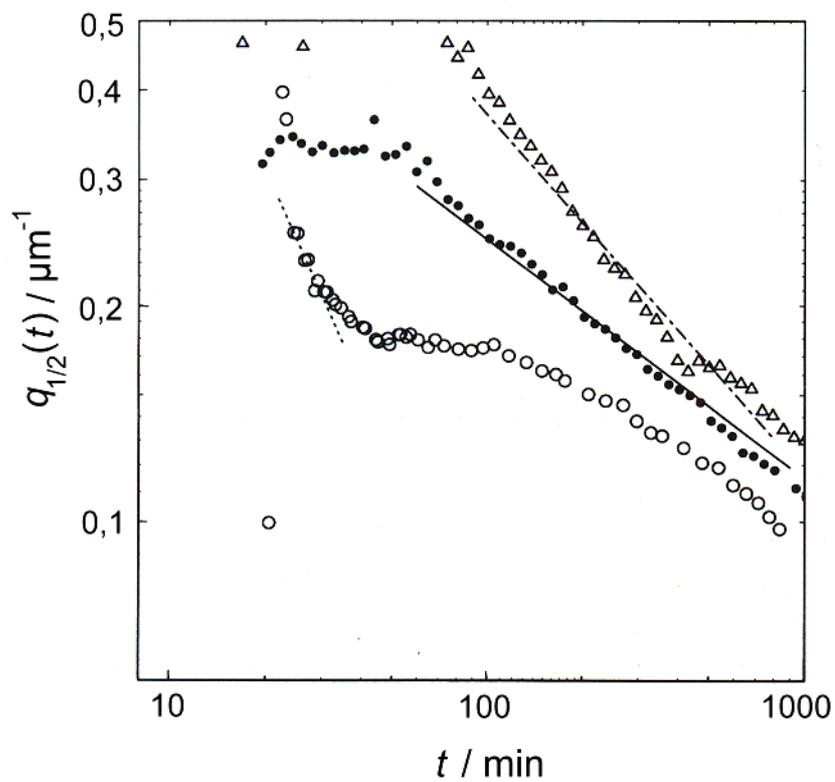


Abb. 4.8: Charakteristischer Streuvektor $q_{1/2}$, Symbole wie in Abb. 4.7. Zeitliche Wachstumsgesetze sind wiederum gekennzeichnet durch Linien: $\cdots t^1$, $- - - t^{1/2}$, $— t^{1/3}$.

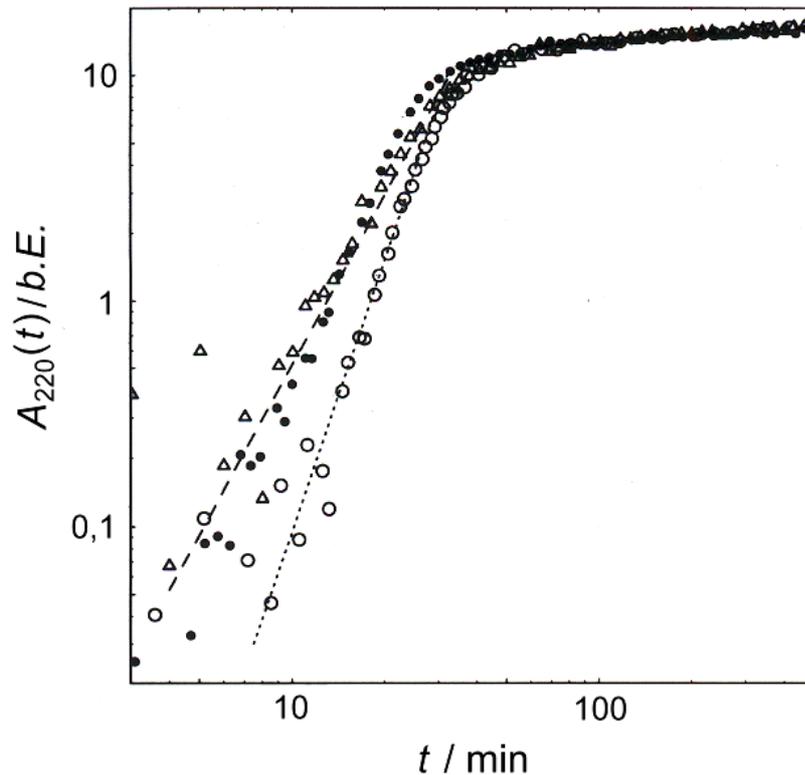


Abb. 4.9: Integrierte Intensität des (220)-Reflexes $A_{220}(t)$, Symbole wie in Abb. 4.7. Zeitliche Wachstumsgesetze: t^4 , $t^{5/2}$.

Zeitliche Wachstumsgesetze

Die doppeltlogarithmische Auftragung der Abb. 4.7 – Abb. 4.9 legt als erste Möglichkeit eine Auswertung nach zeitlichen Potenzgesetzen nahe. In den beiden verschiedenen zeitlichen Bereichen ist dabei folgendes zu erwarten [hey94, hey97]:

Nukleation/Wachstum: Setzt man eine zeitlich konstante Nukleationsrate voraus (was zumindest für frühe Zeiten erfüllt sein dürfte), erhält man für die Nukleation die Vorhersage $N \propto t$. Für das Wachstum gibt es die Grenzfälle des reaktions- oder oberflächenbegrenzten Wachstums mit $R \propto t$ (Partikel werden direkt an der Oberfläche in den Kristall eingebaut) und des diffusionsbegrenzten Wachstums mit $R \propto \sqrt{t}$ (Wachstum wird begrenzt durch die notwendige Diffusion der Partikel zur Kristalloberfläche hin bei verschiedener Dichte von Kristall und umgebendem Fluid).

Reifung: Ist der Prozeß der Kristallisation abgeschlossen (Kristall und Fluid sind im thermodynamischen Gleichgewicht), setzt Reifung ein. Zwei Vorhersagen dafür sind LIFSHITZ-SLYOZOV-Reifung (LS) für Phasenübergänge mit erhaltenem Ordnungsparameter (z.B. der Dichte), auch OSTWALD-Reifung genannt, mit $R \propto t^{1/3}$ [lif65], sowie LIFSHITZ-ALLEN-CAHN-Reifung (LAC) bei nicht erhaltenem Ordnungsparameter (z.B. der kristallinen Ordnung) mit $R \propto t^{1/2}$ [all79]. Da das insgesamt kristallisierte Volumen konstant ist, ergibt sich außerdem für die Reifung $N \cdot R^3 = const.$

	Nukleation/Wachstum $N \propto t$		Reifung $N \cdot R^3 = const.$	
	reaktionsbegrenzt $R \propto t$	diffusionsbegrenzt $R \propto t^{1/2}$	LAC $R \propto t^{1/2}$	LS $R \propto t^{1/3}$
$I_{max} \propto N \cdot R^6$	t^7	t^4	$t^{3/2}$	t
$A_{220} \propto N \cdot R^3$	t^4	$t^{5/2}$	<i>const.</i>	<i>const.</i>
$q_{1/2} \propto \Delta q_{220} \propto 1/R$	t^{-1}	$t^{-1/2}$	$t^{-1/2}$	$t^{-1/3}$

Tab. 4.1: Zeitliche Wachstumsgesetze für die physikalischen Größen.

Aus dem vorhergehenden ergibt sich die Tab. 4.1 für das zu erwartende zeitliche Verhalten der gemessenen physikalischen Größen I_{max} , A_{220} und $q_{1/2}$ in den verschiedenen Zeitbereiche [sti95, hey97].

Vergleicht man diese Gesetze, zunächst für Nukleation/Wachstum, mit den experimentellen Daten, so sieht man in Abb. 4.7 für das Kurzzeitverhalten des KW-Maximums $I_{max}(t)$ eine Übereinstimmung von Probe A mit t^7 sowie von Probe C mit t^4 ; Probe B folgt am ehesten einem t^4 -Gesetz, doch ist die Datenqualität hier nicht sehr gut, um dies sicher entscheiden zu können. In Übereinstimmung damit ergibt sich in Abb. 4.8 für $q_{1/2}$ zumindest näherungsweise anfangs ein t^{-1} -Gesetz, während für Probe B und C dies nicht bestimmt werden kann. Auch in Abb. 4.9 ergibt sich in Übereinstimmung mit Tab. 4.1 für Probe A ein t^4 -Gesetz und für Probe B und C $t^{5/2}$. Das überraschende Ergebnis ist also, daß offenbar bei Probe A mit einem Volumenbruch $\varphi = 0,54$, der unter dem Schmelzpunkt von $\varphi_M = 0,545$ liegt, ein reaktionsbegrenztes Wachstum vorliegt, während die Proben B und C mit Volumenbrüchen über dem Schmelzpunkt diffusionsbegrenztes Wachstum zeigen; dies würde man eigentlich umgekehrt erwarten.

Auch im Reifungsbereich zeigen sich konsistente Ergebnisse; für Probe A und B ergibt sich ein Verhalten ähnlich einer LIFSHITZ-SLYOZOV-Reifung, während Probe C am ehesten LIFSHITZ-ALLEN-CAHN-Reifung zugeordnet werden kann. Weitergehende physikalische Schlußfolgerungen sollen jedoch auf Grund des begrenzten Datenmaterials sowie der zu diesem Zeitpunkt noch nicht ganz befriedigenden Datenqualität nicht gezogen werden.

Insgesamt zeigt sich also, daß mit der Kombinations-Lichtstreu-Apparatur Daten gewonnen werden können, die eine quantitative Untersuchung der Kristallisation und des Reifungsverhaltens in kolloidalen Systemen in beiden Winkelbereichen erlauben. Insbesondere hervorzuheben ist, daß die Resultate der Beispielmessungen im KW- und BRAGG-Bereich konsistente und sich ergänzende Resultate liefern, so wie es der Grundidee des experimentellen Aufbaus entspricht.

4.3 Kristallisationsmessungen an SMU28

Für die folgenden systematischen Kristallisationsmeßreihen wurde ein anderes PMMA/PHSA-System mit dem Laborcode SMU28 und einem Teilchenradius $a = 445$ nm verwendet; Eigenschaften und detaillierte Probenpräparation sind im experimentellen Anhang, Kap. 8.1, zu finden. Im folgenden sollen die physikalischen Ergebnisse und Interpretationen vorgestellt werden.

Die berichteten Experimente wurden parallel an zwei Proben durchgeführt, bei denen die gewünschten Volumenbrüche durch sukzessive Zugabe von D/T-Gemisch eingestellt wurden (siehe Kap. 8.1); die Resultate für beide Proben sind hier zusammen dargestellt, dabei folgen wir [hey97] sowie [sin01].

4.3.1 Auswertung KW-Streuung

Entwicklung des KW-Peaks

Wie in den vorhergehenden Messungen findet man auch hier nach Abzug einer frühen Messung einen deutlich ausgebildeten und mit der Zeit wachsenden Kleinwinkelpeak, dessen Maximum sich zu kleineren q verschiebt; dies ist beispielhaft in Abb. 4.10 gezeigt.

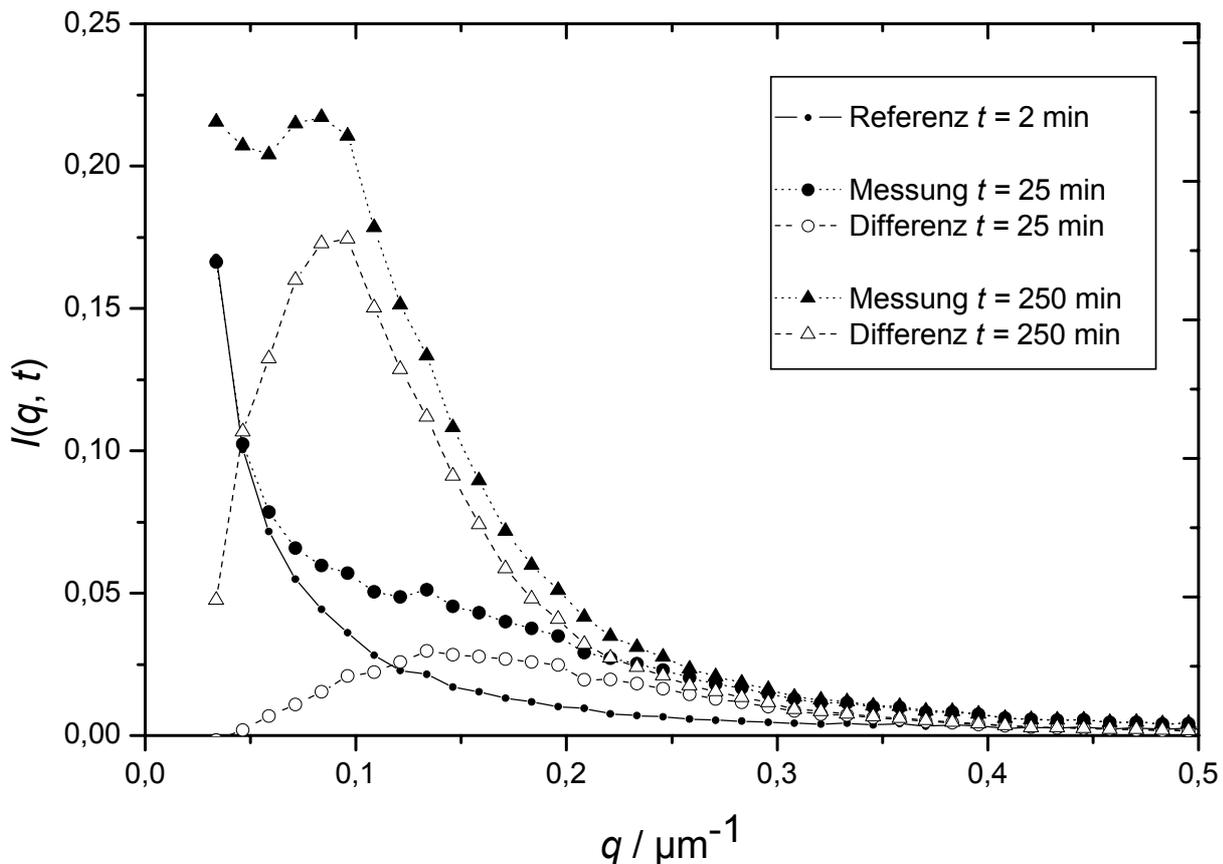


Abb. 4.10: Beispiel für die Meßergebnisse im KW-Bereich. Eine frühe ($t = 25$ min) und eine späte ($t = 250$ min) Messung sind vor und nach Abzug der Referenzmessung bei $t = 2$ min dargestellt. Der Volumenbruch der Probe ist hier $\varphi = 0,5375$.

Die genaue Diskussion der Entstehung des Peaks aus großräumigen Dichtefluktuationen bzw. aus Kristall mit umgebender Verarmungszone soll hier nicht gegeben werden³⁷; der Schwerpunkt liegt auf der zeitlichen Entwicklung der physikalischen Größen und deren Auswertung.

Dementsprechend ist in Abb. 4.11 eine Übersicht der korrigierten KW-Streuintensitäten gezeigt. Die Meßergebnisse hängen hierbei stark vom Volumenbruch φ der Probe ab. Für niedrige φ beobachtet man einen sehr schmalen KW-Peak mit einem Maximum bei sehr kleinen Winkeln. Die Kristallisation beginnt hier erst sehr spät, aber dafür mit schnell wachsender und hoher Intensität. Hier schon ist ein zweistufiger Prozeß zu beobachten: einem schnellen Anwachsen der Intensität zu Beginn folgt nach einem Übergangsbereich ein langsamerer Prozeß, der die Reifung darstellt. Dieser zweistufige Prozeß läßt sich bei den Proben mittlerer Dichte sehr schön beobachten. Bei hohen Volumenbrüchen dagegen ist die Intensität der Streuung sehr gering³⁸, so daß hier auch statistische Schwankungen des Meßsignals stärker hervortreten; der KW-Peak ist eher breit.

Skalierungsverhalten und Auswertung

Schon SCHÄTZEL und ACKERSON [sch92, sch93a] fanden bei ihren Untersuchungen, daß der KW-Peak ein Skalierungsverhalten aufweist gemäß

$$I(q, t) = I_{\max}(t) F[q/q_{\max}(t)], \quad (4.4)$$

dabei ist $F[q/q_{\max}(t)] = F(Q)$ eine universelle Skalierungsfunktion, für die in der Literatur verschiedene empirische Möglichkeiten vorgeschlagen wurden. Für die vorliegenden Daten erwies sich folgende Form als zweckmäßig:

$$F(Q) = \frac{\delta + 2 + C}{\delta \cdot Q^{-2} + 2 \cdot Q^{\delta} + C} \quad (4.5)$$

Diese kombiniert einen Anstieg wie Q^2 für kleine q mit einer Konstanten C als „Breitenparameter“ und einem Abfall wie $Q^{-\delta}$ zu großen q ³⁹. Analog zur spinodalen Entmischung kann man $d = \delta - 1$ als fraktale Dimension der Oberflächen der streuenden Objekte interpretieren, wobei sich für kompakte Kristalle $\delta = 4$ ergeben sollte.

Die Kombination von Gleichung (4.4) und (4.5) ergibt

$$I(q)/I_1 = \left[1 + (q/q_1)^{-2} + (q/q_2)^{\delta} \right]^{-1}, \quad (4.6)$$

mit den Fit-Parametern

³⁷ Diese Frage ist keineswegs abschließend geklärt; unsere Messungen an Mikrogelen (Kap. 6) werfen im Gegenteil neue Fragen zum Streumechanismus im KW-Bereich auf.

³⁸ Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen für $I(q, t)$ in Abb. 4.11.

³⁹ Die bekannte FURUKAWA-Funktion [fur84, fur86], die z.B. zur Beschreibung von spinodalen Entmischungsvorgängen verwendet wird, besteht dagegen einfach aus einem Anstieg wie q^2 sowie einem Abfall wie $q^{-\delta}$ ohne den Parameter C .

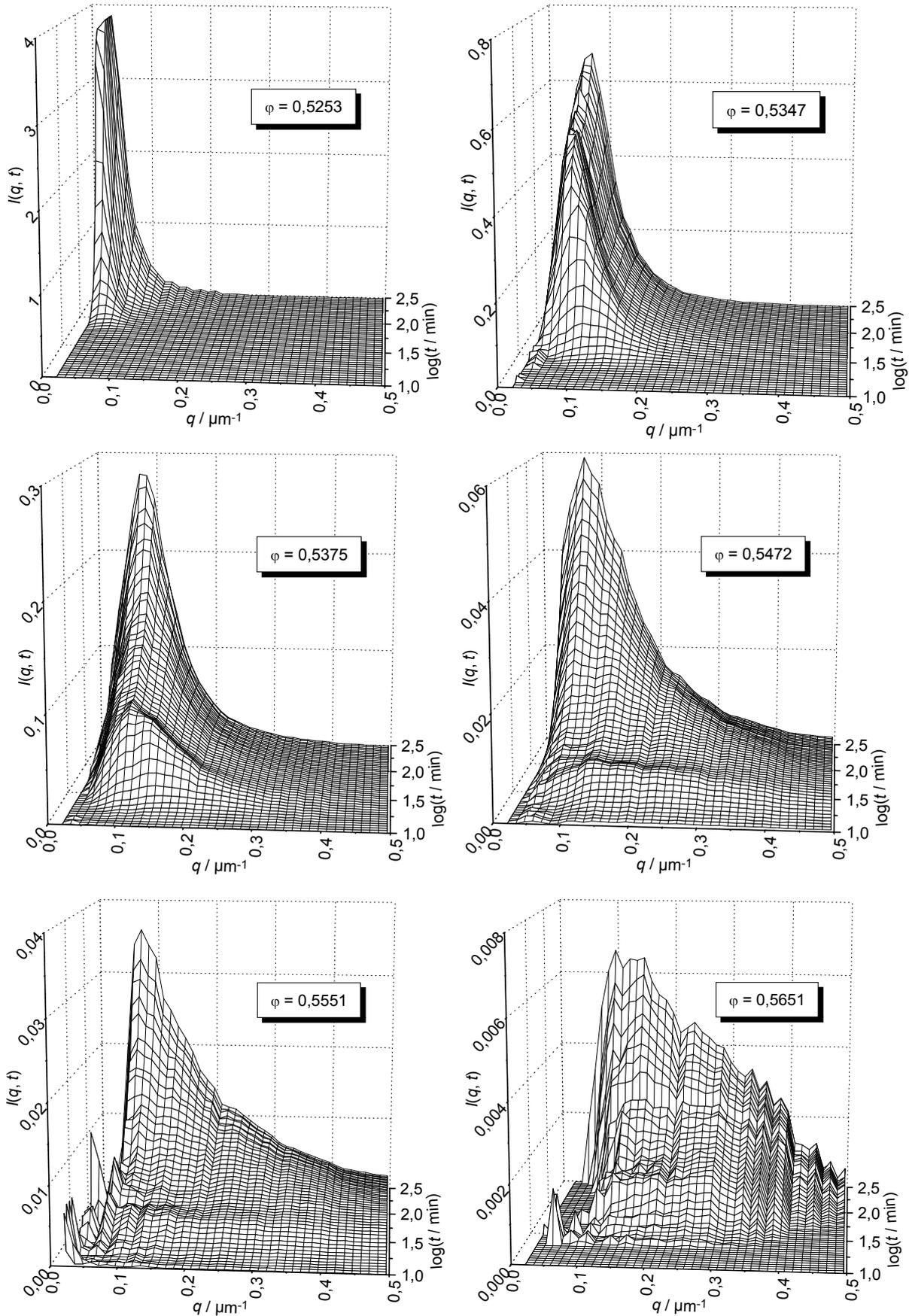


Abb. 4.11: Korrigierte KW-Streuintensitäten $I(q, t)$ nach Abzug einer Referenzmessung für verschiedene Volumenbrüche. Die Zeitachse ist hier logarithmisch dargestellt.

$$\begin{aligned}
 I_1 &= I_{\max} (\delta + 2 + C) \\
 q_1 &= q_{\max} (\delta/C)^{1/2} \\
 q_2 &= q_{\max} (C/2)^{1/\delta}
 \end{aligned}
 \quad (4.7)$$

Diese Funktion wird an die Meßdaten angepaßt und daraus die Parameter I_{\max} und q_{\max} bzw. in ähnlicher Weise $q_{1/2}$ bestimmt; das angewandte Auswerteverfahren mit Hilfe von automatisierten Auswerterroutinen ist detailliert bei HEYMANN [hey97] beschrieben. Danach wird die Kristallgröße R bestimmt, indem der Verlauf der KW-Streuung für $q > q_{\max}$ an den Formfaktor einer homogenen Kugel (3.7) angepaßt wird; durch numerische Berechnung ergibt sich

$$R(t) = \frac{1,8148}{q_{1/2}(t)}. \quad (4.8)$$

Die Anzahldichte N der Kristalle läßt sich dann berechnen gemäß (vgl. Tab. 4.1)

$$N \propto I_{\max} q_{1/2}^6. \quad (4.9)$$

Der hier noch unbekannte Proportionalitätsfaktor läßt sich aus den Daten einer vollständig durchkristallisierten Probe mit $\varphi > \varphi_M$ bestimmen.

Als Beispiel sind in Abb. 4.12 für eine Probe mit $\varphi = 0,537$ die Ergebnisse für I_{\max} und $q_{1/2}$ sowie der daraus errechneten Kristallanzahldichte N sowie der durchschnittlichen Kristallgröße R gezeigt.

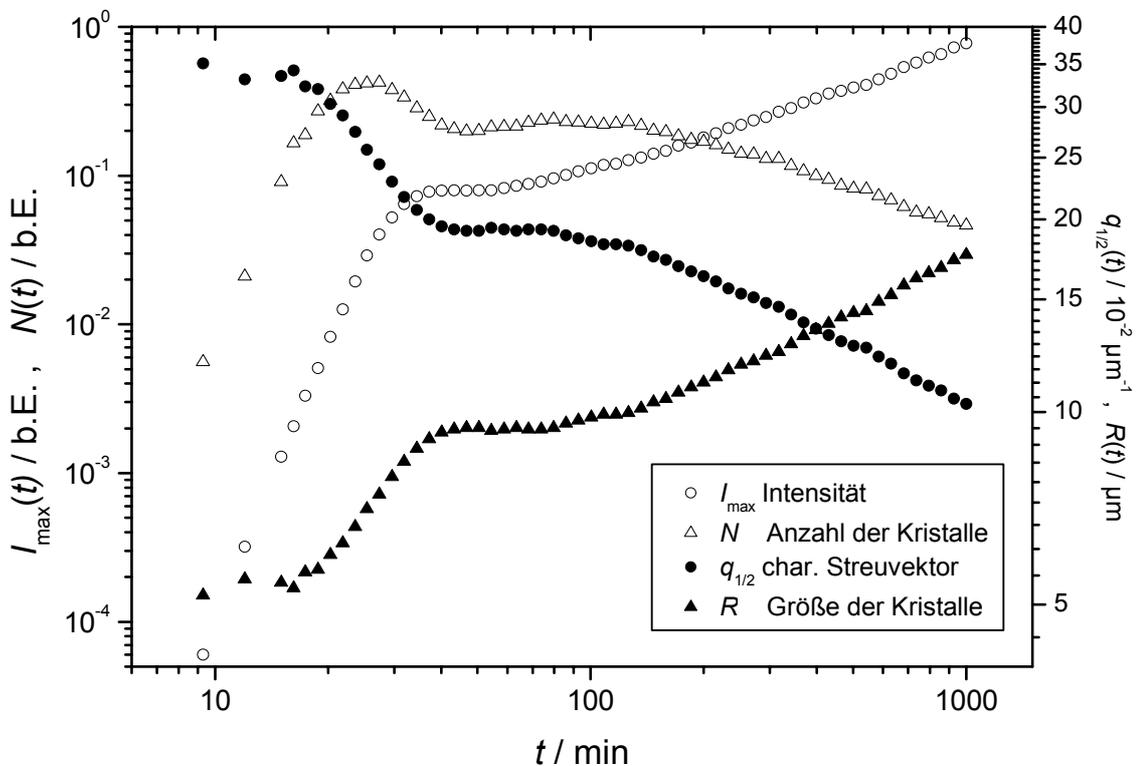


Abb. 4.12: Aus der KW-Streuung bestimmte Maximalintensität $I_{\max}(t)$ (○), charakteristischer Streuvektor $q_{1/2}(t)$ (●) sowie daraus berechnete Kristallanzahldichte $N(t)$ (△) und Kristallgröße $R(t)$ (▲) für $\varphi = 0,537$.

4.3.2 Auswertung BRAGG-Streuung

DEBYE-SCHERRER-Ringe

Da die untersuchten Proben als polykristallines „Pulver“ aus einzelnen kleinen, zufällig verteilten und orientierten Kristalliten vorliegen, erscheinen die BRAGG-Reflexe, wie schon beschrieben, als DEBYE-SCHERRER-Ringe, die um die optische Achse zentriert sind. Beispiele für das komplette, dreh- und streuwinkelabhängige Streubild zeigt Abb. 4.13. Im oberen Teil abgebildet sind die Rohdaten am Anfang und am Ende der Kristallisation; die DEBYE-SCHERRER-Ringe sind deutlich sichtbar, treten jedoch erst klar hervor, wenn man die Intensitäten durch eine frühe Messung dividiert, wie es im unteren Teil für eine Probe mit hoher Dichte (kleine Kristalle, breite Reflexe) sowie niedriger Dichte (große Kristalle, schmale Reflexe) dargestellt ist⁴⁰.

Kristallstruktur und BRAGG-Reflexe

Nach Aufsummierung der Daten über alle Drehwinkel ergeben sich die in Abb. 4.14 abgebildeten Beispiele, in denen die korrigierte Streuintensität $i(q, t)$ für verschiedene φ dargestellt ist. Deutlich sieht man mehrere Reflexe, die wie erwartet einer *fcc*-Kristallstruktur zugeordnet werden können; die entsprechende Indizierung ist in der Bildunterschrift bereits gegeben.

Das Wachstum der (111)-, (200)-, (220)- und (311)-Reflexe ist deutlich zu erkennen, bei manchen Messungen sogar der (222)-Reflex. Die Reflexe wachsen mit der Zeit an und werden schmaler, wobei sie bei höheren Dichten breiter sind als bei niedrigen. Die in der KW-Streuung in Abb. 4.11 sichtbare Unterteilung in zwei unterschiedliche zeitliche Bereiche ist hier nicht ohne weiteres sichtbar.

⁴⁰ Genauere Analysen der DEBYE-SCHERRER-Ringe (wobei u.a. zur Modellierung des fluiden Untergrundes auch der PERCUS-YEVICK-Strukturfaktor (3.11) benutzt wurde) zeigen das Auftreten von sechs symmetrisch verteilten Reflexen für den (311)- und (111)-BRAGG-Reflex, die dem Ring überlagert sind; bei genauerem Hinsehen kann man diese schon in Abb. 4.13 rechts unten auf dem (311)-Peak erkennen. Die Reflexe tauchen im (311)-Ring sehr früh auf und sind später auch im (111)-Ring, um 30° gegeneinander verdreht, zu erkennen. Diese können - durch eine genaue Analyse der EWALD-Konstruktion im reziproken Raum - erklärt werden durch vorzugsorientierte Kristalle, bei denen die hexagonal dicht gepackten (111)-Ebenen senkrecht zur optischen Achse ausgerichtet sind. Die entsprechende EWALD-Kugel für die experimentellen Parameter trifft näherungsweise den (111)- sowie ziemlich genau den (311)-Reflex, wodurch sich die auftretenden, sechszähligen Streubeiträge erklären (zur genaueren Analyse siehe HEYMANN, STIPP, SINN, PALBERG [hey98]).

Die Vorzugsorientierung der Ebenen senkrecht zur optischen Achse legt natürlich sofort den Schluß auf Wandkristalle nahe, die durch die Küvettenwand ausgerichtet werden, ähnlich den wandnukleierten geladenen Teilchen, die in Kap. 5 untersucht werden. Analog dazu könnte auch ein Einfluß der Scherströmung vor Beginn der Kristallisation auf die Orientierung dieser Kristalle vorliegen.

Aus der Tatsache, daß die lokalisierten sechszähligen Reflexe wachsen und schmaler werden, kann man schließen, daß auch die vorzugsorientierten kristallisierten Bereiche wachsen. Die quantitative Auswertung entsprechender Wachstumsgesetze ist jedoch schwierig.

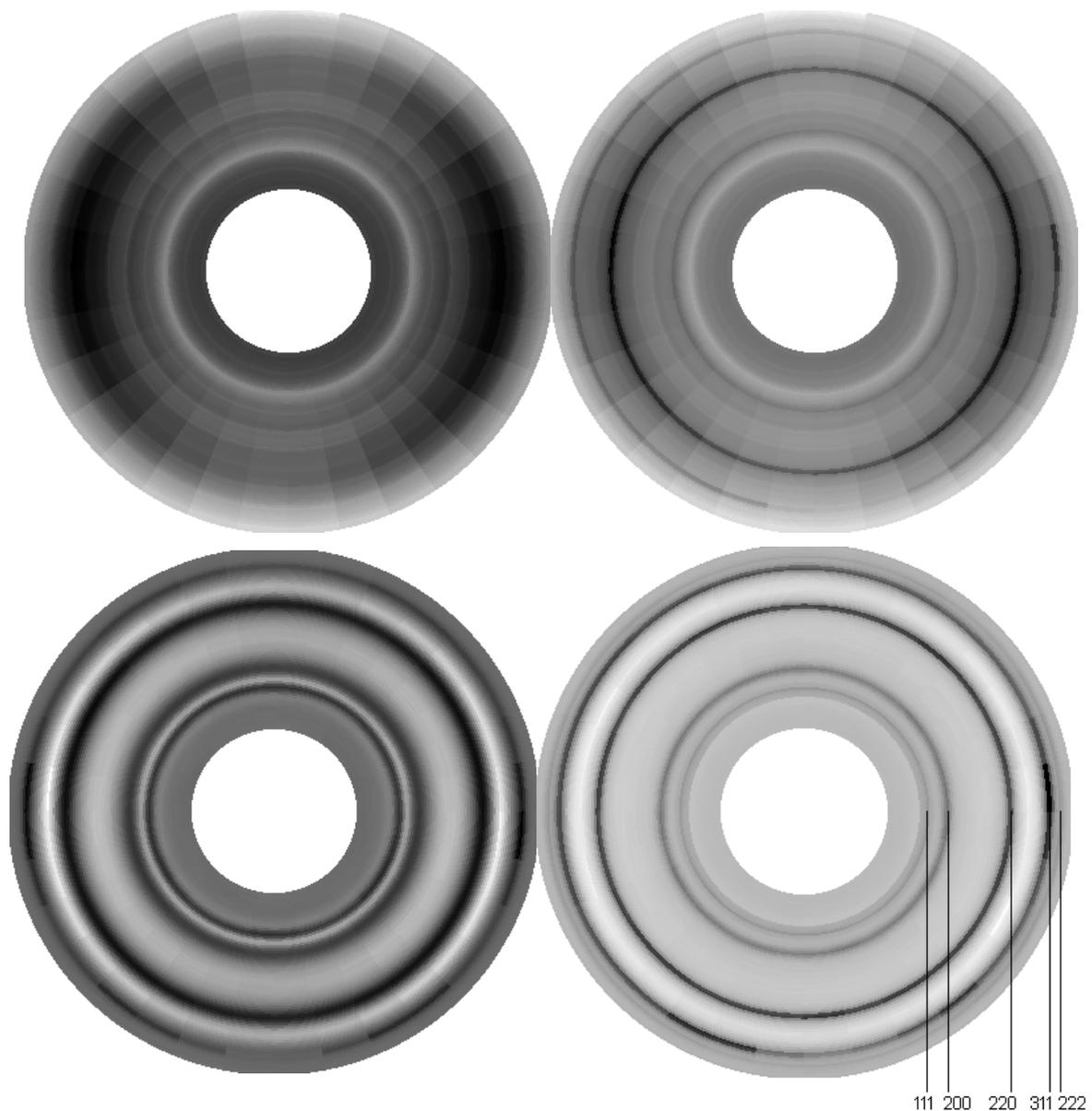


Abb. 4.13: Dreidimensionales Streubild im BRAGG-Bereich $I(\theta, \phi)$.

(Oben) Rohdaten für $\varphi = 0,5195$, $t = 2$ min (links) und $t = 1000$ min (rechts).

(Unten) Durch eine frühe Messung ($t = 2$ min) dividierte Streubilder für $\varphi \approx 0,57$, $t = 100$ min (links) sowie $\varphi = 0,5193$, $t = 1000$ min (rechts). Die Indizierung der nach der Division deutlich sichtbaren Reflexe folgt einer *fcc*-Kristallstruktur.

Auffällig an den Daten ist bei genauerer Analyse, daß der (111)-Reflex bei den zuerst durchgeführten Messungen an dichten Proben deutlich erscheint, bei den nachfolgenden Messungen jedoch unterdrückt wird. Als Ursache ergab sich die Verschiebung des Minimums des Teilchenformfaktors zu größeren Streuwinkeln durch langsames Eindringen von Tetralin in die Teilchen; der (111)-Reflex wird dadurch überdeckt.

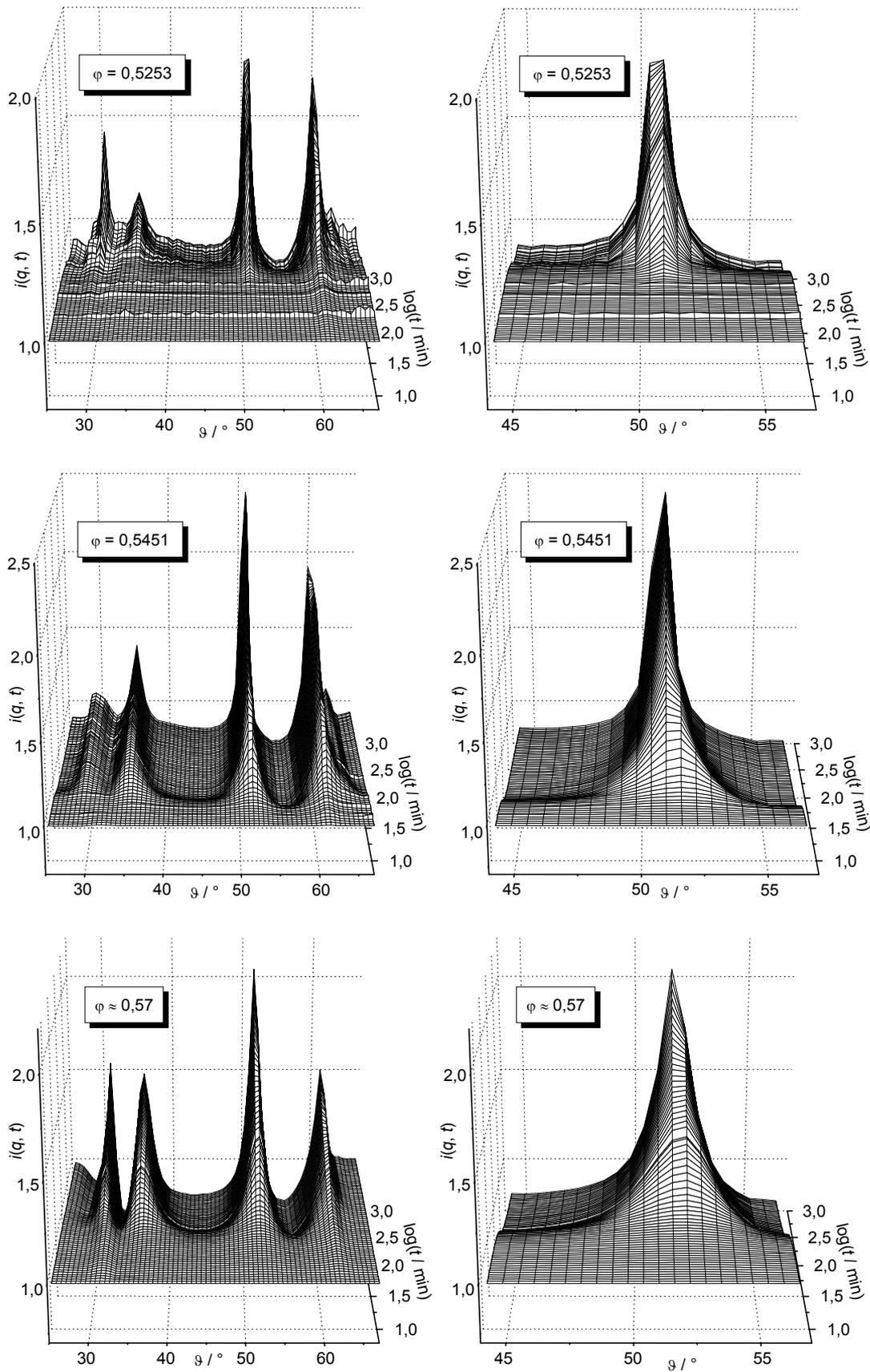


Abb. 4.14: Streuwinkel- und zeitabhängige korrigierte BRAGG-Streuintensität $i(q, t)$. Links ist jeweils die Entwicklung der (111)-, (200)-, (220) und (311)-Reflexe zu sehen (bei Annahme einer fcc-Struktur), rechts die vergrößerte Darstellung des (220)-Reflexes.

Auch der (200)-Reflex weist eine Besonderheit auf, dieser ist zu allen Zeiten wesentlich breiter als z.B. der (111)-Reflex. Dies erklärt sich dadurch, daß der (200)-Reflex der einzige der beobachteten Reflexe ist, der nur bei einer reinen *fcc*-Struktur auftritt (siehe Abb. 3.1 in Kap. 3.2.3). Man kann auf Grund dieses Befundes annehmen, daß die beobachtete Kristallstruktur zwar einer *fcc*-Struktur entspricht, jedoch Stapelfehler aufweist, die zu einer Verbreiterung des Reflexes führen. Abb. 3.2 kann man entnehmen, daß erst bei einem Stapelungsparameter von $\alpha \approx 0,7$ der (200)-Reflex als deutlicher Peak herauswächst. Es sollte also bereits zu Beginn der Kristallisation ein α von ca. 0,7-0,8 vorliegen; da auch der (200)-Reflex mit der Zeit schmaler wird, kann man sogar von einem Ausheilen von Stapelfehlern und einem noch größeren α zum Ende der Kristallisation ausgehen. Man findet also hier eine eindeutige Tendenz zu *fcc*⁴¹.

Auswertung des (220)-Reflexes

Zur Auswertung wird das gestreute Licht $I(q, t)$ im BRAGG-Bereich wegen des Index-Matches geschrieben als Produkt des Partikelformfaktors $P(q)$ und der verschiedenen strukturellen Beiträge:

$$I(q, t) = I_0 p(q) \cdot P(q) \cdot (S_{\text{Bragg}}(q, t) + S_{\text{fluid}}(q, t) + S_{\text{diff}}(q, t)) \quad (4.10)$$

S_{Bragg} ist dabei der Beitrag der eigentlichen BRAGG-Streuung, S_{fluid} der Strukturfaktor der fluiden Phase sowie S_{diff} andere Beiträge wie Streuung an Korngrenzen. Alle drei Beiträge verändern sowohl bzgl. t als auch q ihre gegenseitige Gewichtung im Laufe der Kristallisation; dies muß bei der Auswertung berücksichtigt werden. I_0 bzw. $p(q)$ bedeuten eine während der Messung vorhandene konstante Hintergrundhelligkeit bzw. unterschiedliche Empfindlichkeiten der Photodioden und sind zeitlich konstant.

Zur Elimination von $P(q)$ ⁴² sowie I_0 und $p(q)$ werden alle Messungen durch eine frühe Messung geteilt; man erhält (zu Beginn der Messung ist $S_{\text{diff}}(q, 0) = 0$)

$$i(q, t) = \frac{I(q, t)}{I(q, 0)} = \frac{S_{\text{Bragg}}(q, t)}{S_{\text{fluid}}(q, 0)} + B(q, t). \quad (4.11)$$

⁴¹ Intuitiv sollte man bei Stapelungen von dichtest gepackten Ebenen harter Kugeln nur einen Einfluß der nächsten Nachbarn (NN) auf die Kristallisation erwarten, und damit eine völlig zufällige Stapelung, da die Anzahl der NN für *fcc* und *hcp* gleich ist. Interessanterweise finden WOODCOCK [woo97] durch Molekular-Dynamik-Simulationen von dichten Packungen oder auch BRUCE et al. [bru97] durch spezielle Monte-Carlo-Simulationen eine wenn auch sehr geringe Bevorzugung der *fcc*-Struktur gegenüber *hcp* (die Entropiedifferenz beträgt z.B. bei WOODCOCK 0,005R). Dies liegt daran, daß bei Berücksichtigung der diffusiven Bewegung der Teilchen auch Wechselwirkungen über die NN hinaus stattfinden; die Anzahl der übernächsten Nachbarn NNN z.B. ist jedoch für *fcc* und *hcp* verschieden.

⁴² Eine separate Messung des Teilchenformfaktors $P(q)$ an einer verdünnten Probe zur Korrektur war nicht möglich, da, wie schon erwähnt, das Tetralin im Laufe der Messungen, die sich über einige Wochen hinzogen, in die Teilchen eindrang und sich der Formfaktor dadurch veränderte (siehe auch [hey00]).

$B(q, t)$ ist ein sowohl in q als auch in t variabler Untergrund; ändert dieser sich nur langsam und kontinuierlich, und führt zusätzlich der fluide Strukturfaktor $S_{fluid}(q, 0)$ nicht zu einer erheblichen Verzerrung des Reflexes, so kann man durch Approximation des Untergrundes durch eine Gerade den Reflex isolieren und dessen Zeitabhängigkeit bestimmen. Wie in [hey97] diskutiert wird, sind diese Voraussetzungen nur für den (220)-Peak hinreichend gut erfüllt: der (111)-Reflex ist durch das Minimum des Teilchenformfaktors teilweise unterdrückt sowie zusätzlich durch die Beiträge des fluiden Strukturfaktors gestört; darüber hinaus ist dieser durch Beiträge der erwähnten orientierten Wandkristalle überlagert, dies gilt ebenso für den (311)-Reflex. Der (200)-Peak ist durch Stapelfehler verbreitert sowie der (222)-Reflex in der Intensität zu schwach, so daß als einziger auswertbarer Reflex der (220) bleibt; deshalb wird ausschließlich dieser im folgenden für die obige Auswertung, „Standardverfahren“ genannt, verwendet.

Zur Auswertung des (220)-Reflexes wird zunächst entsprechend dem oben skizzierten „Standardverfahren“ der Untergrund $B(q, t)$ in der Umgebung des Reflexes durch eine Gerade angenähert; diese wird durch die zwischen den verschiedenen Reflexen liegenden Minima bestimmt. Für jede Messung zu einem Zeitpunkt t wird der so bestimmte Untergrund für jedes q von $i(q, t)$ subtrahiert, so daß der BRAGG-Reflex als Bereich zwischen den Minima übrig bleibt.

Die Form des Reflexes ergibt sich, wie beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren üblich, aus einer Orientierungsmittelung über die verschiedenen Kristallorientierungen [pat39a, pat39b]. Führt man dieses unter der Annahme kugelförmiger Kristalle mit Radius R aus, indem man einen einfachen Kristallformfaktor gemäß Gleichung (3.7) über alle Orientierungen integriert, ergibt sich die Form des BRAGG-Reflexes zu [hey97]

$$S_{Bragg}(\Delta q, t) \propto [1 - \cos(2\Delta q R) - 2\Delta q R \sin(2\Delta q R) + 2(\Delta q R)^2] / (2\Delta q^4 R^4). \quad (4.12)$$

Das Maximum dieser Funktion liegt in der Mitte des Reflexes bei $\Delta q = 0$. Aus der Anpassung dieser Funktion an den gemäß Standardverfahren separierten Reflex kann so auf die integrierte Intensität A_{220} , die Position q_{220} sowie den mittleren Radius R der Kristallite geschlossen werden. Wieder ist der genaue Gang der Auswertung mit Hilfe eines LEVENBERG-MARQUARDT-Fits in [hey97] beschrieben.

Da schließlich die integrierte Intensität A_{220} des Reflexes proportional zum insgesamt kristallisierten Volumen ist, kann man ebenfalls den kristallinen Anteil X in der Probe sowie die Kristallanzahldichte N berechnen gemäß

$$X = \frac{A_{220}}{A_{220,\infty}} \quad (4.13)$$

$$N = \frac{A_{220}}{A_{220,\infty}} \frac{1}{(4/3)\pi R^3}$$

Dabei muß der Sättigungswert der integrierten Intensität $A_{220,\infty}$ für eine voll kristallisierte Probe bekannt sein.

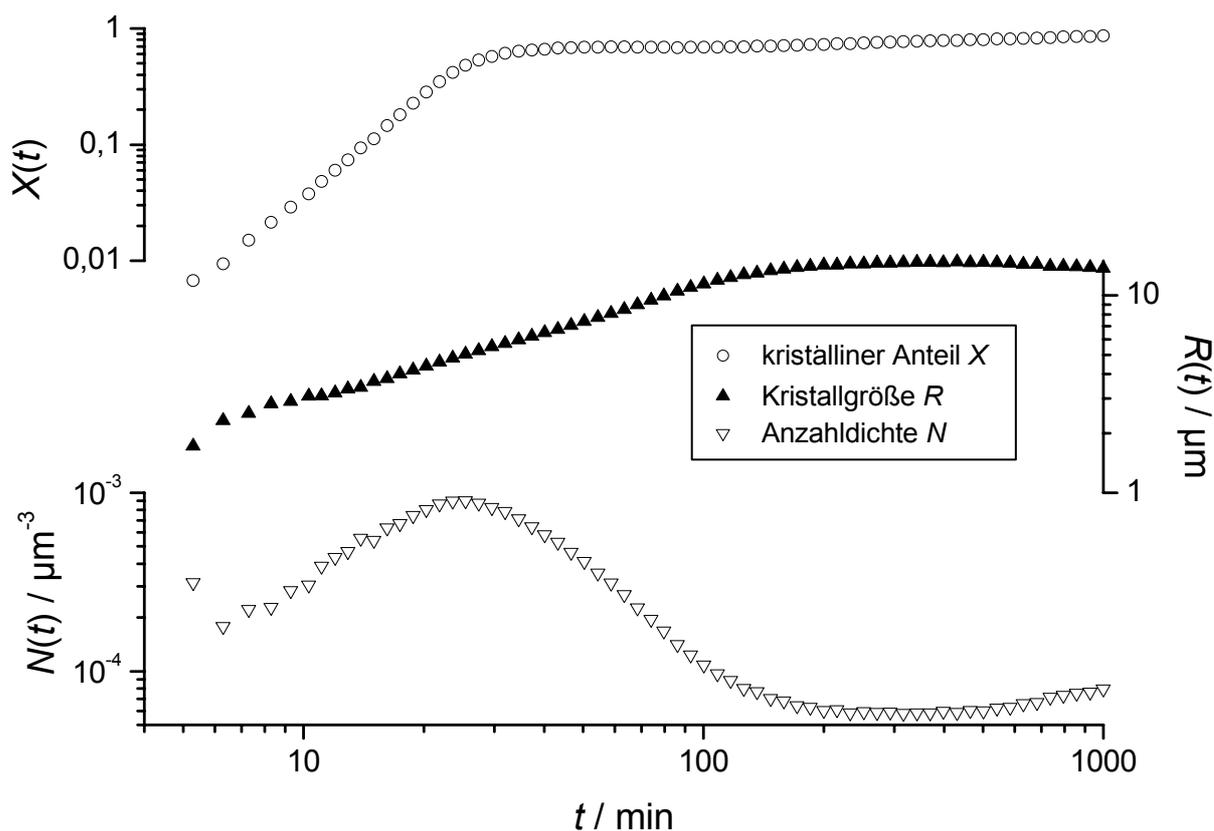


Abb. 4.15: Aus der BRAGG-Streuung bestimmter kristalliner Anteil $X(t)$ (\circ), Kristallanzahldichte $N(t)$ (∇) und Kristallgröße $R(t)$ (\blacktriangle) für $\varphi = 0,5446$.

Die aus einer solchen Auswertung bestimmten Ergebnisse für die 3 Größen $X(t)$, $N(t)$ und $R(t)$ für eine Probe mit $\varphi = 0,5446$ sind in Abb. 4.15 gezeigt. Aus dem typischen Verhalten von $X(t)$ und $N(t)$ kann man hier deutlich die Bereiche Nukleation/Wachstum, für die X und N kontinuierlich ansteigen, sowie Reifung, bei der X konstant bleibt und N wieder abnimmt, unterscheiden⁴³.

4.3.3 Ergebnisse: Anzahl und Größe der Kristalle

Das nun zur Gewinnung von gemeinsamen und konsistenten Ergebnissen aus beiden Winkelbereichen angewandte Verfahren soll hier kurz beschrieben werden [hey97]:

Zunächst wurden die Daten für den Kristallradius $R(t)$ für beide Teilexperimente verglichen und die zuverlässigsten ausgewählt. Die Anwendung der verschiedenen Modellfunktionen führt hier zu einer systematischen Abweichung zwischen den KW- und BRAGG-Daten, weshalb die ersteren jeweils durch 1,19 dividiert wurden. Der Grund für diese Abweichung liegt in der unterschiedlichen Ursache der Streuung: während sich $R(t)$ im BRAGG-Bereich

⁴³ Die Sättigung der Kristallgröße für lange Zeiten führen wir auf optische Effekte zurück, die die Reflexe unscharf auf den Detektor abbilden, allerdings ist die genaue Ursache dafür nicht bekannt.

sofort aus der Form des Reflexes ergibt, ist diese Größe für den KW-Bereich weniger gut definiert. Qualitativ ist jedoch ein größerer KW-Radius gut durch die zusätzlich beobachtete Verarmungszone erklärbar.

Als nächstes wurde der kristalline Anteil $X(t)$ aus den BRAGG-Daten wie oben beschrieben bestimmt und die KW-Daten entsprechend skaliert. Wiederum wurden daraus die zuverlässigsten Daten ausgewählt. Aus $X(t)$ und $R(t)$ kann dann nach Gleichung (4.13) die Kristallanzahldichte $N(t)$ bestimmt werden.

Auf diese Weise erhaltene ausgewählte Ergebnisse für $N(t)$ für den Bereich früher Zeiten sind in Abb. 4.16 dargestellt. Als generelle Beobachtung ergibt sich, daß $N(t)$ ungefähr linear mit der Zeit ansteigt und später eine Sättigung oder sogar einen Rückgang der Zahl der Kristalle zeigt. Dies kann als Übergang von Nukleation und Wachstum zu einem Reifungsbereich interpretiert werden; dieser wird hier nicht weiter betrachtet. Zusätzlich ist schon hier sichtbar, daß die Nukleation verzögert zu beginnen scheint, d.h. die ersten Kristalle erscheinen erst nach einer „Induktionszeit“ t_i .⁴⁴ Diese wird im nächsten Unterabschnitt noch gesondert diskutiert.

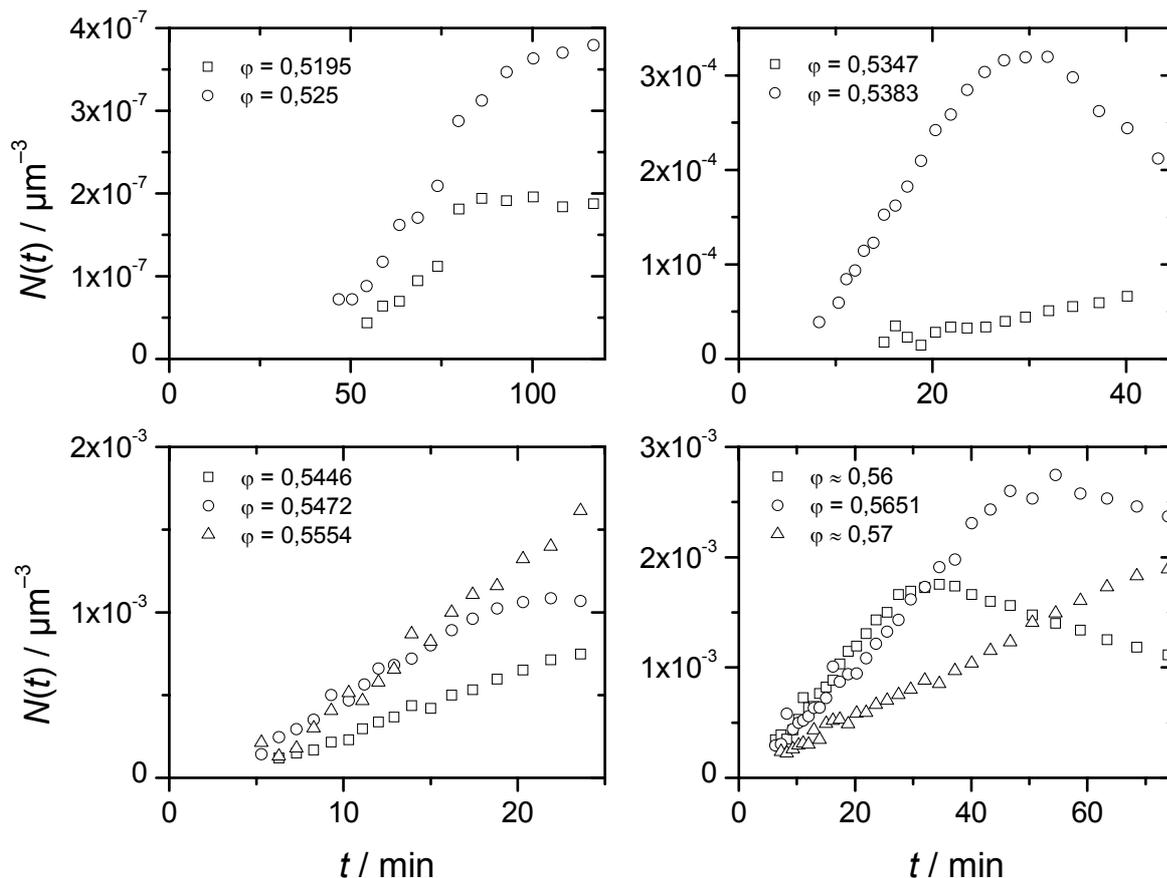


Abb. 4.16: Anzahldichten $N(t)$ für den zeitlichen Bereich Nukleation/Wachstum in linearer Darstellung.

⁴⁴ Würde man die Daten logarithmischer Form aufragen, würde diese Induktionszeit zu Beginn eine etwas beschleunigte Nukleation, d.h. ein zeitliches Potenzgesetz mit einem Exponenten $\alpha > 1$, vortäuschen.

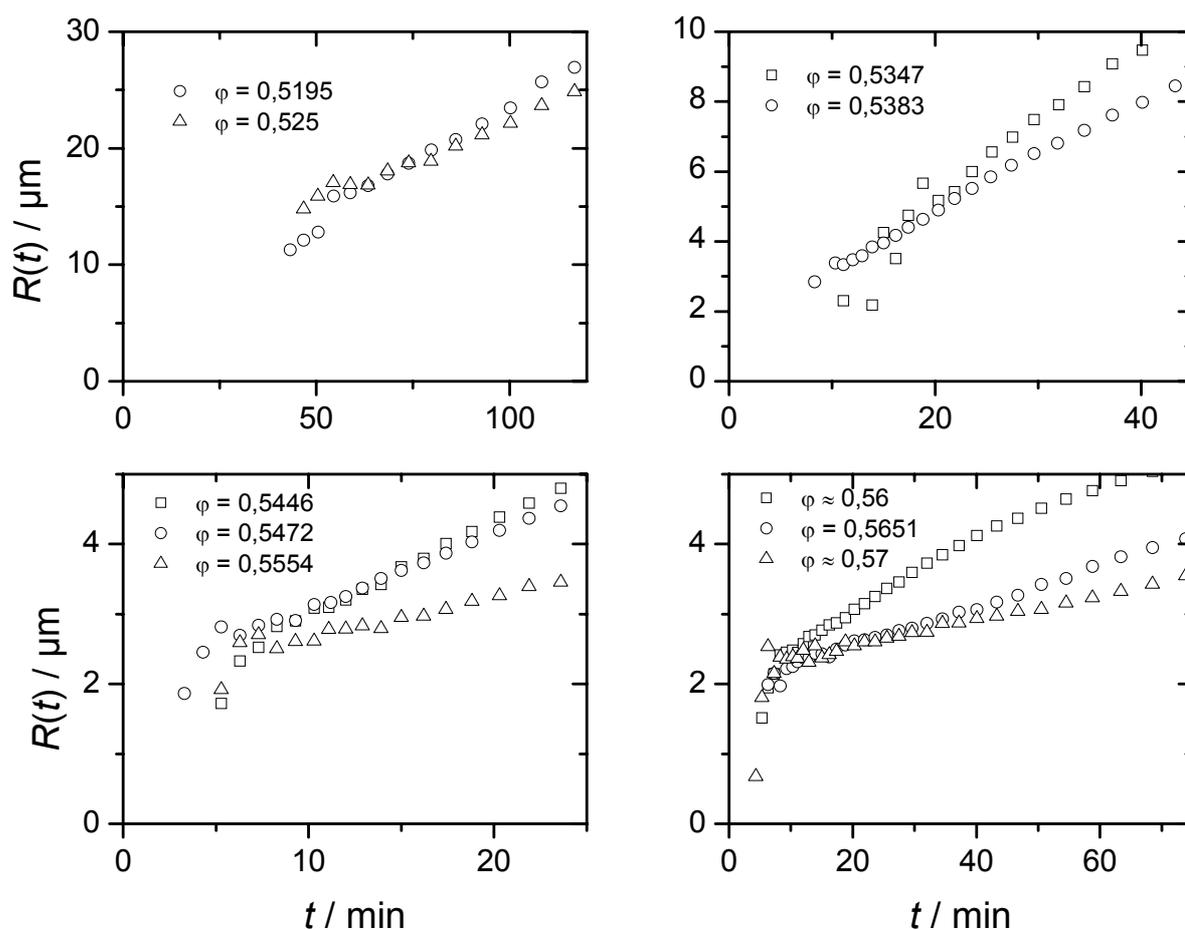


Abb. 4.17: Kristallgrößen $R(t)$ für den zeitlichen Bereich des Kristallwachstums in linearer Darstellung.

Die Kristallgrößen $R(t)$ sind ebenfalls für frühe Zeiten in Abb. 4.17 gezeigt. Abgesehen von einigen unsicheren Datenpunkten zu Beginn kann man ein lineares Wachstum beobachten. Hier zeigt sich jedoch, daß zum Zeitpunkt t_I bereits eine von Null verschiedene Kristallgröße vorliegt; diese kann als Kristallkeimgröße $R(t_I)$ aus den Daten bestimmt werden⁴⁵.

Schließlich erhält man Nukleationsraten $J(\varphi)$ und Wachstumsgeschwindigkeiten $v(\varphi)$ aus den anfänglichen Steigungen der Daten dN/dt bzw. dR/dt , die durch lineare Regression bestimmt werden.

4.3.4 Induktionszeit und minimale Kristallgröße

Die Induktionszeit t_I kann gewonnen werden durch Extrapolation von $N(t)$ auf 0:

$$N(t_I) = 0 \quad (4.14)$$

Die so gewonnenen Daten in Abb. 4.18 zeigen, daß t_I mit zunehmender Übersättigung, also zunehmendem Volumenbruch φ , abfällt und ungefähr am Schmelzpunkt φ_M bei $t_I = 4$ min sättigt.

⁴⁵ Bei logarithmischer Auftragung würde dadurch natürlich ein gebremstes Wachstum zu Beginn vorgetäuscht.

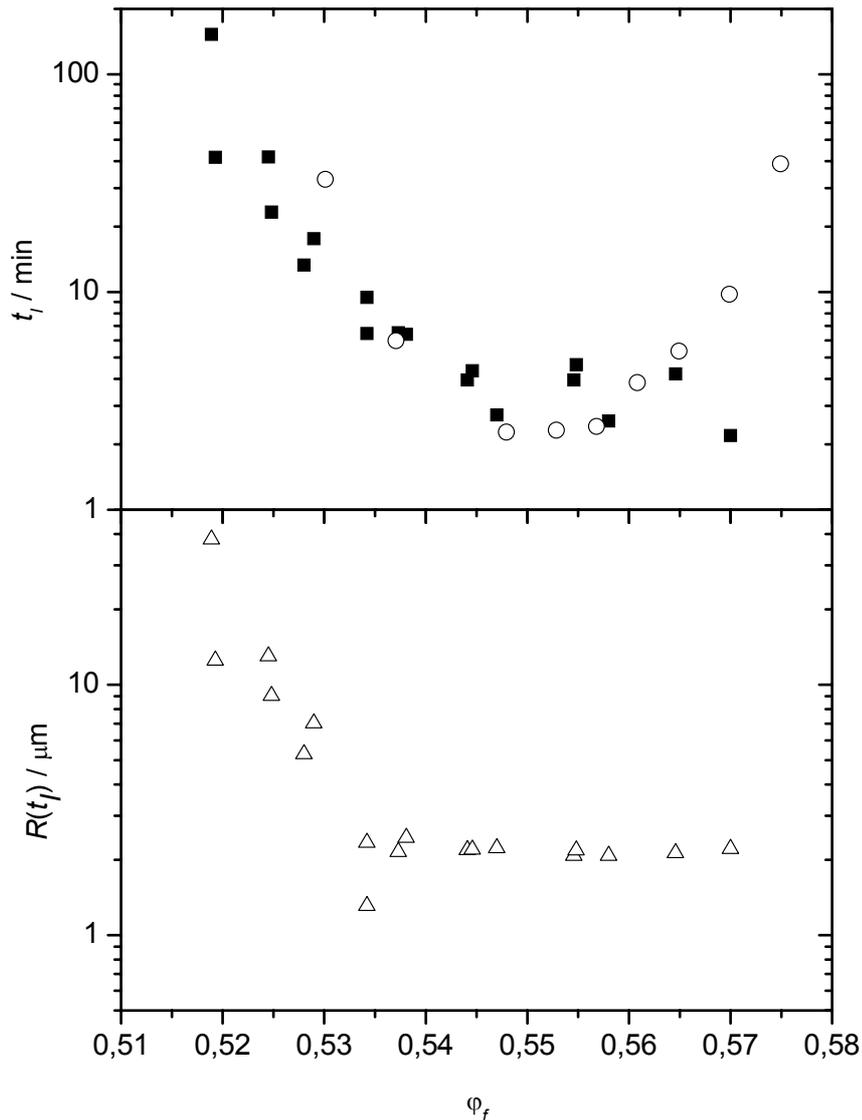


Abb. 4.18: Induktionszeit t_i (■) und minimale Kristallgröße $R(t_i)$ (△) als Funktion des Volumenbruchs des metastabilen Fluids φ_f . Zum Vergleich eingetragen sind Induktionszeiten von HARLAND und VAN MEGEN [har97], gewonnen an PMMA/PHSA-Teilchen mit $a = 201$ nm (○).

Dargestellt ist ebenfalls die Kristallkeimgröße $R(t_i)$ zum Zeitpunkt der Bildung der ersten Kristalle; diese zeigt ein ähnliches Verhalten und sättigt bei ungefähr $2 \mu\text{m}$, dies entspricht ca. 1-2 Gitterkonstanten oder 2-3 Partikeldurchmessern.

Die Induktionszeit erklärt sich dadurch, daß das System einige Zeit braucht, um die „Steady-state“-Cluster-Verteilung innerhalb der metastabilen Schmelze zu erreichen [kel91]. Mit zunehmender Übersättigung nimmt diese Zeit ab, da der kritische Radius ebenfalls abnimmt. Nähert man sich dem Glasübergang, sollte es auf Grund des abnehmenden Diffusionskoeffizienten wieder zu einer Zunahme der Induktionszeit kommen; dieser Effekt wird von HARLAND und VAN MEGEN [har97] an PMMA-Teilchen mit höherer Polydispersität und kleinerem Radius ($a = 201$ nm) auch beobachtet; die entsprechenden Daten sind in der Abbil-

dung zusätzlich eingetragen. Unsere gemessenen Werte weisen im Vergleich dazu bis $\varphi \approx 0,56$ eine bemerkenswerte Übereinstimmung auf; für größere φ sind sie jedoch statistisch nicht aussagekräftig, können also den ansteigenden Trend, wie er bei HARLAND und VAN MEGEN sichtbar ist, nicht bestätigen.

4.3.5 Nukleationsraten

Wie in Kap. 2.4.1 gezeigt, sagt die klassische Nukleationstheorie folgende Form für die normierte Nukleationsrate J^* voraus:

$$J^*(\varphi_f) = \frac{J \cdot a^5}{K_N D_0} = D_S^*(\varphi_f) \varphi_f^{5/3} \exp\left(-\frac{4\pi^3 \gamma^{*3}}{27 \varphi_S^2(\varphi_f) (\Delta\mu^*(\varphi_f))^2}\right) \quad (4.15)$$

Gleichung (4.15) enthält zwei Fitparameter: die Oberflächenspannung γ^* und den kinetischen Vorfaktor K_N . Je nach dem Wert des Parameters verschieben sich die Daten; nach den Überlegungen in Kap. 2.4.1 sollte K_N einen Wert in der Größenordnung von 1 besitzen. $K_N > 1$ bedeutet also, daß die Nukleation schneller verläuft als nach der klassischen Nukleationstheorie erwartet, während $K_N < 1$ einen langsameren Verlauf anzeigt. γ^* beeinflusst, da dieser Faktor im Exponent von (4.15) vorkommt, sowohl die Lage der Daten als auch die Krümmung des resultierenden Graphen. Der Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizient ist gegeben durch (2.30) und $\varphi_S(\varphi_f)$ sowie $\Delta\mu^*(\varphi_f)$ durch (2.19) und (2.20).

Die resultierenden Daten sind in Abb. 4.19 zusammen mit einem Fit gemäß Gleichung (4.15) dargestellt. Die nach der Theorie erwartete funktionale Form von $J^*(\varphi_f)$ wird durch unsere Daten sehr gut wiedergegeben. Die Oberflächenspannung ergibt sich zu $\gamma^* = 0,51$; dieser Wert ist zwar signifikant größer als Resultate, die mit Dichtefunktionaltheorie gewonnen wurden [ohn94, kyr95], stimmt jedoch mit dem von MARR [mar95] angegebenen theoretischen Wert überein. Ebenfalls Übereinstimmung ergibt sich mit den Daten von HARLAND et al. [har97]; eine Auswertung der dort publizierten Nukleationsraten (vgl. Abb. 4.3) liefert $\gamma^* = (0,54 \pm 0,03)$. Der aus dem Fit ermittelte Wert für den kinetischen Vorfaktor K_N ist 0,013, dies ist wesentlich größer als der von HARLAND ermittelte Wert von 0,00031 (zur Vergleichbarkeit der veröffentlichten Konstanten siehe Fußnote 47); dennoch bedeutet dies, daß die Nukleation ungefähr zwei Größenordnungen langsamer verläuft, als nach der klassischen Theorie zu erwarten ist.

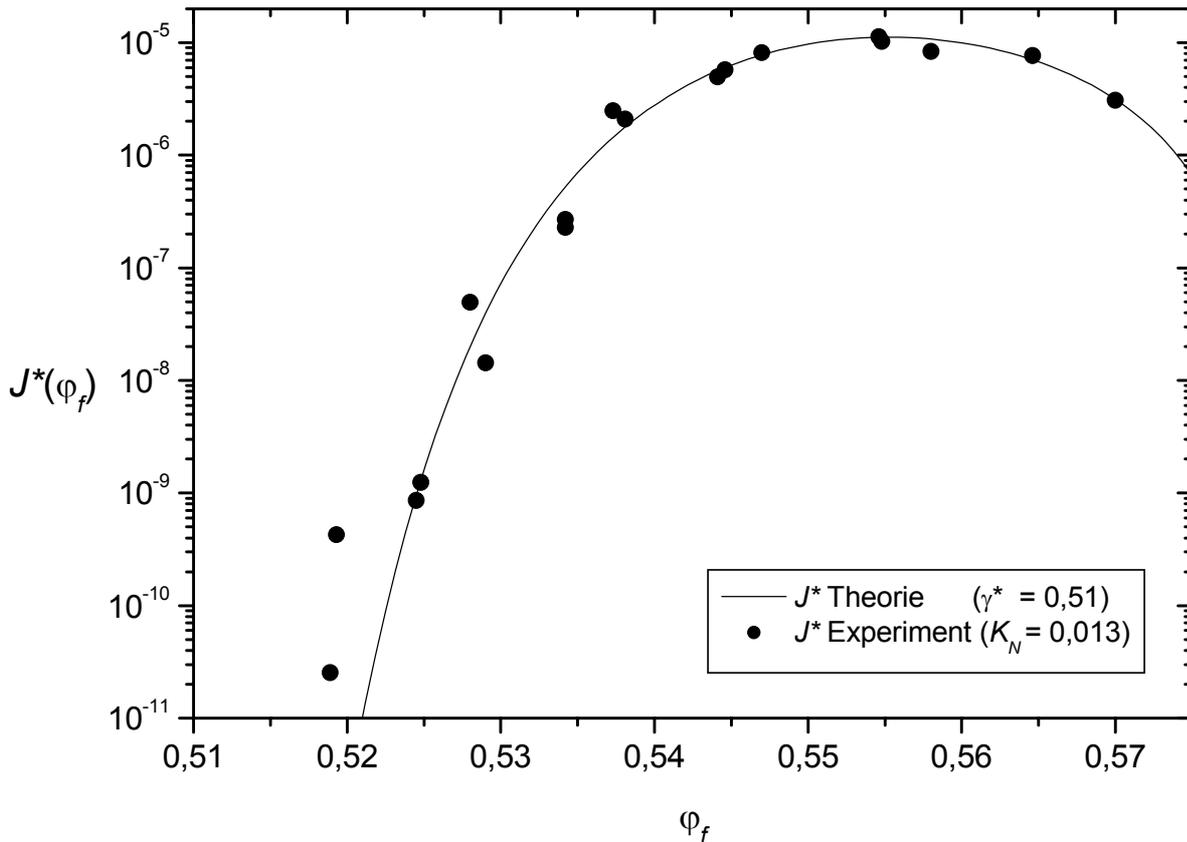


Abb. 4.19: Normierte Nukleationsraten $J^*(\varphi_f)$, aufgetragen gegen φ_f . Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach (4.15) mit den Parametern $\gamma^* = 0,51$ und $K_N = 0,013$.

Den Vergleich mit HARLAND und VAN MEGEN [har97] zeigt Abb. 4.20. Dargestellt sind die absoluten Nukleationsraten, wobei die Werte von HARLAND und VAN MEGEN aus den dimensionslosen Daten mit Hilfe der Angaben in der Veröffentlichung umgerechnet wurden⁴⁶. Die Daten stimmen für beide Systeme innerhalb einer Größenordnung überein; dies ist überraschend, wenn man bedenkt, daß das Vergleichssystem einen sehr viel kleineren Radius und deshalb sehr viel höhere Teilchendichten besitzt. Ebenfalls gezeigt sind wieder die Fits für die Nukleationsrate J^* mit den im letzten Abschnitt diskutierten Parametern.

Der Inset der Abb. 4.20 zeigt die Daten noch einmal zum Vergleich in halblogarithmischer Darstellung: entsprechend der funktionalen Form von (4.15) ist hier eine dimensionslose Nukleationsrate $\ln(J/J_0)$ mit

$$J_0 = \frac{D_s(\varphi_f) \cdot \varphi_f^{5/3}}{a^5} \quad (4.16)$$

⁴⁶ Aus der von den Autoren angegebenen BROWNSchen Zeit $\tau_B = a^2/D_0 = 0,047$ errechnet sich $D_0 = 8,6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für $a = 201 \text{ nm}$.

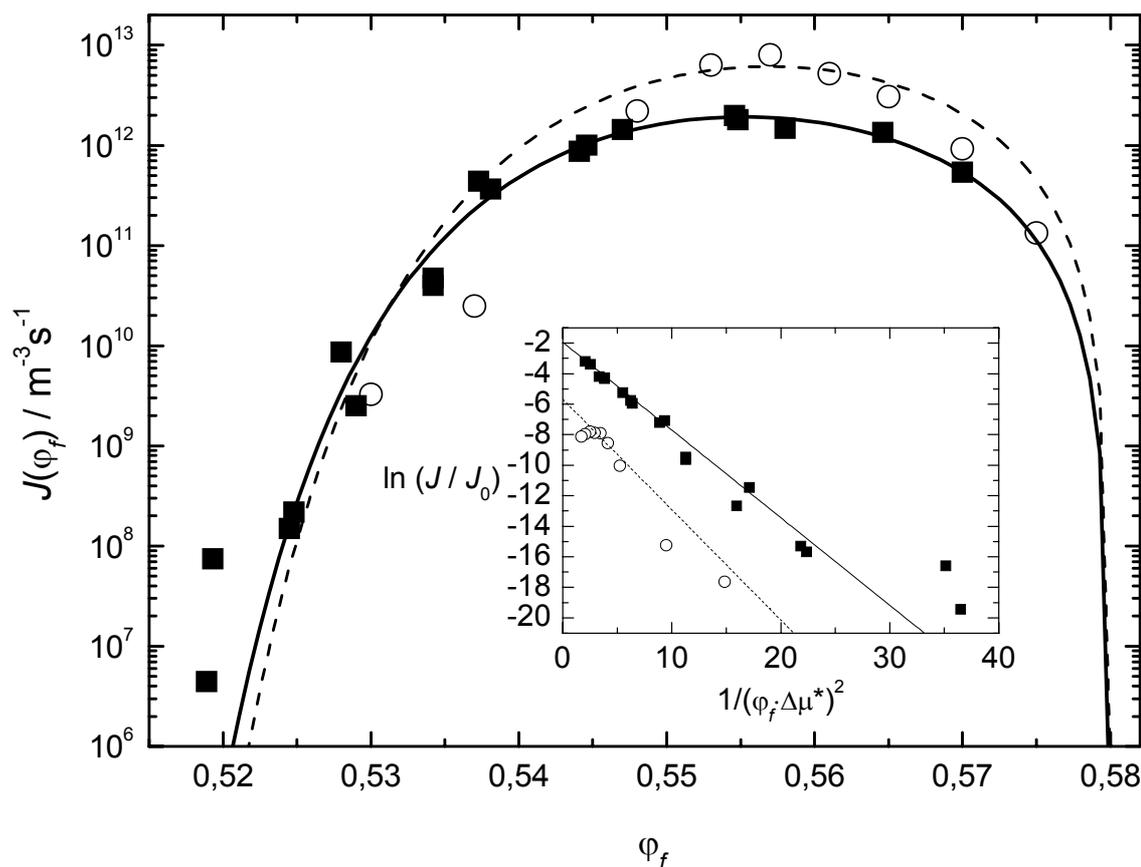


Abb. 4.20: Normierte Nukleationsraten $J(\varphi_f)$ aus Abb. 4.19, aufgetragen gegen φ_f (■), im Vergleich zu den Daten von HARLAND und VAN MEGEN (○, [har97]). Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach (4.15) mit den Parametern $\gamma^* = 0,51$ und $K_N = 0,013$, für die gestrichelte wurde $\gamma^* = 0,54$ und $K_N = 0,00031$ verwendet⁴⁷. Siehe dazu auch PALBERG [pal99].

gegen $1/(\varphi_f \cdot \Delta\mu^*)^2$ aufgetragen sowie die entsprechende Anpassung der Daten. In dieser Darstellung kann die Oberflächenspannung γ^* direkt aus der Steigung der Geraden $4\pi^3\gamma^3/27$ abgelesen werden; der y -Achsenabschnitt ergibt direkt $\ln(K_N)$. Aus dieser Auftragung ist klar ersichtlich, daß die Anpassung der Daten für SMU28 an die Vorhersage der klassischen Nukleationstheorie – abgesehen von den 2 kleinsten Dichten – besser gelingt als bei HARLAND und VAN MEGEN.

Trotzdem bleibt festzuhalten, daß die Ergebnisse sowohl für die Induktionszeiten als auch für die Nukleationsraten überraschend gut übereinstimmen. Die klassische Nukleationstheorie kann somit zur Beschreibung der Kristallisation in kolloidalen HK-Systemen erfolgreich angewandt werden.

⁴⁷ Man beachte: Der dimensionslose Vorfaktor der Nukleationsrate ist in dieser Arbeit (K_N , Gleichung (2.18) bzw. (4.13)), in den Arbeiten von HARLAND et al. (A , [har97]) und dem Review von PALBERG (K , [pal99]) unterschiedlich definiert. Um die Werte mit dem in dieser Arbeit definierten K_N vergleichen zu können, ist die Konstante A bei HARLAND durch einen Faktor 2^5 , die Konstante K bei PALBERG dagegen durch einen Faktor $(4\pi/3)^{5/3}$ zu dividieren.

4.3.6 Wachstumsgeschwindigkeiten

Die hier erstmalig bestimmte, normierte Wachstumsgeschwindigkeit für HK-Systeme gemäß Gleichung (2.24)

$$v^*(\varphi_f) = \frac{v \cdot a}{K_R D_0} = D_S^*(\varphi_f) \varphi_f^{1/3} [1 - \exp(-\Delta\mu^*(\varphi_f))] \quad (4.17)$$

ist in Abb. 4.21 gezeigt, bestimmt aus der anfänglichen Steigung der Kristallgröße $R(t)$, aufgetragen gegen φ_f . Wiederum ist ein Fit nach (4.17) angegeben; als einziger freier Parameter bleibt hier der kinetische Vorfaktor, der sich zu $K_R = 15,15$ ergibt.

Die Daten scheinen zu kleinen Volumenbrüchen zunehmend von der Fitkurve abzuweichen und sich einem konstanten Wert anzunähern. Dies kann zwei verschiedene Gründe haben. Zunächst kann der Langzeit-Selbstdiffusions-Koeffizient D_S^L (2.30) für diese Volumenbrüche ungeeignet sein; dies würde keinen großen Einfluß auf die Nukleationsdaten haben, da diese bei kleinem φ_f zunehmend von Oberflächen-Beiträgen dominiert werden. Wie schon früher bemerkt, ist die Wahl von D_S keineswegs eindeutig. Zusätzlich könnte bei wachsenden Dichteunterschieden zwischen metastabilem Fluid und kristalliner Phase sogar kollektive Diffusion eine Rolle spielen.

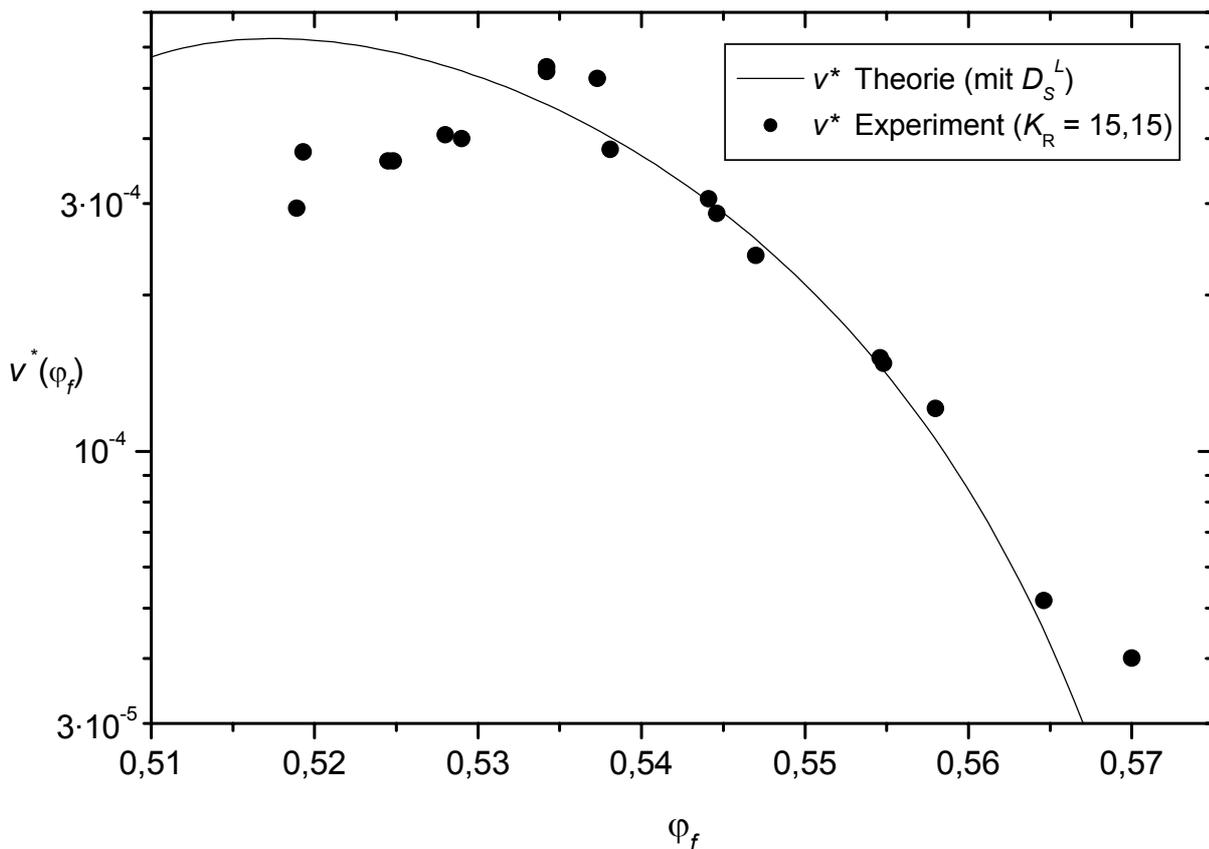


Abb. 4.21: Normierte Wachstumsgeschwindigkeiten $v^*(\varphi_f)$, aufgetragen gegen φ_f . Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach dem WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetz (4.17) mit dem einzigen Fit-Parameter $K_R = 15,15$.

Andererseits wurden die Wachstumsgeschwindigkeiten v unter der Annahme $R(t) \propto t$, also oberflächenbegrenztes Wachstum, gewonnen. Bei niedrigen Dichten und Kristallen mit umgebender Verarmungszone könnte die Annahme diffusionsbegrenzten Wachstums $R(t) \propto t^{1/2}$ besser geeignet sein, die Daten zu beschreiben, da dieses den größten Einfluß bei langsamer Kristallisation, also niedriger Dichte, haben sollte. Dies würde jedoch bei hohen Dichten schwierig zu beobachten sein, da die Kristallisation dort schnell endet und dann Reifung vorherrscht. Zusätzlich spiegelt die begrenzte Anzahl an Daten zu frühen Zeiten immer ein lineares Wachstum vor. Eine Entscheidung kann also nicht getroffen werden; die von uns bestimmten Wachstumsexponenten liegen zwischen den Grenzfällen 0,5 und 1.

4.3.7 Diskussion

Kinetische Vorfaktoren

Die Daten in Abb. 4.19 und Abb. 4.21 für die Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten stellen sicherlich die wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeiten an HK-Systemen dar; deshalb wird im folgenden zur weiteren Vertiefung noch einmal auf die kinetischen Vorfaktoren K_N und K_R eingegangen, die in anderen Experimenten an atomaren und molekularen Systemen um Größenordnungen voneinander und von den Vorhersagen der klassischen Theorien abzuweichen scheinen [kel91].

Nach den Überlegungen in Kap. 2.4 erwartet man für die beiden Konstanten K_N und K_R näherungsweise einen Wert in der Größenordnung von 1. Der experimentell bestimmte Wert von $K_N = 0,013$ ist ca. 2 Größenordnungen kleiner; für K_R stellt man das Gegenteil fest: der experimentell bestimmte Wert $K_R = 15,15$ ist ungefähr eine Größenordnung größer.

Diese Werte sollen jetzt mit Resultaten verglichen werden, die an atomaren oder molekularen Systemen bestimmt wurden. Wie schon erwähnt, ergeben diese Daten kein einheitliches Bild [kel91]. Beispielsweise wird für flüssiges Hg ein Wert für K_N berichtet, der 7 Größenordnungen höher liegt als der vorhergesagte; Messungen an verschiedenen n-Alkanen scheinen in Übereinstimmung mit der Erwartung zu sein, und die Nukleationsrate als Funktion der Übersättigung stimmt mit der klassischen Nukleationstheorie überein. Die Abweichung für flüssiges Hg kann erklärt werden, wenn die Oberflächenspannung als temperaturabhängig angesehen wird. GRÁNÁSY und IGLÓI [gra97] ziehen eine ähnliche Schlußfolgerung. Aus einem Vergleich nichtklassischer Nukleationstheorien⁴⁸ mit experimentellen Daten folgern diese, daß eine Modifikation der Oberflächenenergie unter der Annahme einer diffusiven Grenzfläche die experimentellen Nukleationsraten korrekt beschreibt; dies gelingt der Dichtefunktionaltheorie dagegen nicht.

Als extremes Beispiel sei hier noch auf eine Studie von BRUGMANS und VOS [bru95] über Nukleation und Kristallwachstum in Methanol bei hohen Drücken hingewiesen; die Übersättigung in diesen Systemen ist nicht, wie hier, proportional zur Dichte, sondern zur Druckdiffe-

⁴⁸Einerseits handelt es sich um Modifizierungen der klassischen Theorie, andererseits um Dichtefunktional-Rechnungen.

renz. Die funktionale Form der Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten war zwar in Übereinstimmung mit der klassischen Theorie und einem WILSON-FRENKEL-Wachstum, das Ergebnis für K_N war jedoch 20 Größenordnungen kleiner als erwartet! Eine Begründung dafür konnte nicht gefunden werden.

In Anbetracht dieser widersprüchlichen Ergebnisse kann die Übereinstimmung der klassischen Theorie mit den hier vorgelegten experimentellen Resultaten für HK-Kolloide als hervorragend bezeichnet werden; selbst die kinetischen Vorfaktoren unterscheiden sich nur um 1 oder 2 Größenordnungen von den theoretisch erwarteten Werten. Damit rechtfertigt sich die vergleichsweise einfache Idee einer definierten Oberfläche mit makroskopischer Oberflächenspannung zwischen Kristall und umgebendem Fluid; die gemessenen und erwarteten Werte von γ^* stimmen gut miteinander überein.

Polydispersität

Auch die Polydispersität der Teilchen σ kann die Kristallisation in HK-Systemen stark beeinflussen. Deshalb sei der Einfluß auf die hier vorgelegten Ergebnisse ebenfalls kurz diskutiert.

BOLHUIS und KOFKE [bol96] fanden durch Monte-Carlo-Simulationen, daß sich die Phasengrenzen mit wachsendem σ verschieben: z.B. liegen für $\sigma = 5\%$ der Schmelzpunkt bei $\varphi_M = 0,550$ (im Vergleich zu 0,545 für ein monodisperses System) sowie der Gefrierpunkt bei $\varphi_F = 0,502$ (im Vergleich zu 0,494). Da die hier verwendeten Teilchen eine vergleichsweise geringe Polydispersität von 2,5% [hey97] aufweisen, sollte diese Verschiebung hier nur eine geringe Rolle spielen. Ebenso erwartet man deshalb keine „fraktionierte“ Kristallisation, wie sie von BARTLETT et al. [bar98a] berichtet wurde.

Auch die Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten können durch Polydispersität beeinflußt sein. HENDERSON et al. [hen96] stellten eine zehnfache Verkleinerung der Nukleationsrate fest, wenn σ von 6% auf 11% erhöht wurde. Erklärt wird dies durch ein (vergleichsweise langsames) Entfernen nicht „passender“ (zu kleiner oder zu großer) Partikel aus dem Kristall, der von der Mehrheit der „passenden“ Teilchen gebildet wird; jedoch ist die Polydispersität in unserem Fall wiederum so gering, daß der Anteil nicht passender Teilchen sehr klein ist und die Wachstums-Kinetik höchstens in späten Stadien der Kristallisation beeinflußt wird, wenn keine „passenden“ Teilchen mehr zur Verfügung stehen. Schätzt man den Einfluß auf die Nukleationsrate ab, indem man φ für ein einzelnes Partikel mit einer Größenabweichung von 2,5% der mittleren Größe berechnet, das von 4 „normalen“ Teilchen umgeben ist, so ergibt sich ein sehr geringer Effekt von ca. 5%, mit dem die beobachteten Abweichungen nicht erklärt werden können. Zusätzlich würde ein kleineres Partikel die Nukleationsrate erhöhen und ein größeres diese erniedrigen, so daß sich der Effekt ausglich.

Ein anderer Einfluß der Polydispersität auf die Kristallisation wurde von PHAN et al. [pha98] beobachtet. Deutliche Abweichungen von der Zustandsgleichung der kristallinen Phase wurden mit wachsendem σ gefunden. Die Autoren schlagen eine Struktur vor, in der

kleinere Partikel die größeren umgeben und dadurch die Dichte im Kristall erniedrigen. Wiederum ist bei den hier verwendeten Teilchen eine Auswirkung auf die Kristallisation nicht zu erwarten.

Einen dramatischen Einfluß der Polydispersität auf die Nukleation sagen die Simulationen von AUER und FRENKEL [aue01] vorher, die im nächsten Kapitel detaillierter beschrieben sind. Wie man aus Abb. 4.23 ersieht, sind die simulierten Nukleationsraten in einem System mit $\sigma = 5\%$ um viele Größenordnungen niedriger als im monodispersen System. Dieses Ergebnis wird durch die experimentellen Befunde nicht bestätigt.

Da die Wahl der korrekten funktionalen Form des Diffusionskoeffizienten $D(\varphi_f)$ einen starken Einfluß auf den Vergleich von Theorie und Experiment hat und so andere Phänomene überdeckt, scheint eine eindeutige Bestimmung der Auswirkungen von σ auf die Kristallisation schwierig. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die beobachteten Abweichungen von der Theorie (zu niedrige Nukleationsraten sowie dagegen zu hohe Wachstumsgeschwindigkeiten) durch Polydispersität verursacht wird, da die Bildung kritischer Keime sowie Kristallwachstum von derselben Partikeldynamik bestimmt werden und damit gegensätzliche Abweichungen nicht erklärt werden können.

4.3.8 Ausblick

In diesem Kapitel wurden Messungen der Kristallisationskinetik in Suspensionen sterisch stabilisierter HK-Kolloide vorgestellt. Es konnten mit einer neu entwickelten Lichtstreuapparat, die die gleichzeitige Detektion von langreichweitigen Dichteschwankungen mit KW-Lichtstreuung einerseits sowie der kristallinen Ordnung auf Teilchenebene mit BRAGG-Lichtstreuung andererseits erlaubt, Kristallgrößen $R(t)$ und Kristallanzahldichten $N(t)$ zeitlich aufgelöst bestimmt werden.

Die daraus ermittelten Nukleationsraten $J(t)$ und Wachstumsgeschwindigkeiten $v(t)$ stimmen gut mit der klassischen Nukleationstheorie sowie mit WILSON-FRENKEL-Kristallwachstum, wie in Kap. 2.4 dargestellt, überein. Bezüglich der kinetischen Vorfaktoren sind die Nukleationsraten 2 Größenordnungen langsamer, die Wachstumsgeschwindigkeiten 1 Größenordnung schneller als erwartet. Die Abweichungen könnten bedingt sein durch eine falsche Wahl des Selbstdiffusionskoeffizienten D_S , der kolloidalen Längenskalen sowie durch den Einfluß der Polydispersität. Im Vergleich zu Ergebnissen anderer Autoren an atomaren und molekularen Systemen sind diese Abweichungen jedoch gering. Damit stellt das kolloidale Hartkugel-System eines der wertvollsten und effektivsten Modellsysteme zur bequemen Untersuchung von Kristallisationsprozessen dar.

Nachdem die Untersuchung der Kristallisationskinetik an den PMMA/PHSA-Systemem mit Lichtstreuung in den letzten Jahren zu einer Fülle von Ergebnissen geführt hat, wurden nach Abschluß unserer Untersuchungen von anderen Autoren weitergehende Phänomene erforscht oder andere Methoden angewandt, die über unsere Messungen hinausweisen und deshalb im folgenden kurz dargestellt werden sollen.

Kristallisation mit „Nebenbedingungen“

Kristallisation unter Mikrogravitation im All untersuchten ZHU et al. [zhu97]. Die gefundene Kristallstruktur der Kristallite war „random stacking“ mit keiner Tendenz zu *fcc*, so daß man spekulieren kann, daß bei unseren Messungen die *fcc*-Struktur durch die Gravitation induziert wird. Ebenfalls beobachtet wurden dendritische Wachstumsinstabilitäten, die auf der Erde nicht gefunden werden konnten, weil diese durch gravitationsbedingte Spannungen „weggeschert“ werden. Interessanterweise begannen unter Gravitation glasartige Proben, die seit Monaten in diesem Zustand waren, unter Mikrogravitation zu kristallisieren. Dies alles ist ein Hinweis darauf, daß die Gravitation bei der Kristallisation eine große Rolle spielt und in zukünftigen Untersuchungen nicht vernachlässigt werden darf.

ACKERSON et al. [ack99] dagegen untersuchten gerade die Kristallisation durch Gravitation, nämlich durch die Sedimentation von Partikeln in einer Probe. Sedimentationsgeschwindigkeiten, „Schockfronten“ und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten des sich am Boden der Probe bildenden Kristalls konnten gemessen werden. Die Wachstumsgeschwindigkeiten konnten mit einem WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetz unter Benutzung von HK-Zustandsgleichungen und dem Kurzzeit-Selbstdiffusionskoeffizienten beschrieben werden.

Mischungen

Die Kristallisation von zweikomponentigen Mischungen von PMMA/PHSA-Teilchen wurde schon vor längerer Zeit intensiv von BARTLETT et al. untersucht (siehe z.B. [bar92b]). Gefunden wurden in Abhängigkeit vom Radienverhältnis ein reichhaltiges Phasendiagramm mit Übergitterstrukturen wie AB_{13} oder AB_2 . UNDERWOOD et al. [und95] fanden in zweikomponentigen Proben von Teilchen gleicher Größe, aber unterschiedlicher Polymer-Zusammensetzung und in bestimmten Suspensionsflüssigkeiten eine Cäsium-Chlorid-Struktur, die auf gegenseitige anziehende Wechselwirkung von Teilchen gleicher Art zurückgeführt wurde. In Flüssigkeiten, in denen diese Anziehung fehlt, wurde die „normale“ random stacking-Kristallstruktur gefunden.

HENDERSON und VAN MEGEN [hen98] untersuchten mit statischer und dynamischer Lichtstreuung die Kristallisation ebenfalls in einer zweikomponentigen Mischung. Bei konstanter Dichte nahe dem Schmelzpunkt fanden sie keine nennenswerten Abweichungen von der Einzelteilchen-Dynamik, wenn bis zu 10% der zweiten Komponente zu der ersten hinzugefügt wurden, jedoch eine drastische Reduzierung von Nukleation und Kristallwachstum.

Andere Methoden

HE et al. [he97] untersuchten die Morphologie der Kristalle während der Kristallisation mit einer speziellen photographischen Technik. Beobachtet wurden irreguläre, rechteckige Formen der Kristalle sowie eine interne Substruktur. Ebenso wurde ein Zerbrechen der Kristalle zu späteren Zeiten beobachtet, ein Resultat, das erklären könnte, warum in den Messungen von SCHÄTZEL et al. [sch93a] sowie in unseren Messungen im Übergangsbereich zwi-

schen Reifung und Nukleation manchmal ein leichter Abfall in der Kristallgröße beobachtet wurde. Zusätzlich wurde gefunden, daß die HK-Kristalle als rauh („rough“) einzustufen sind und Wachstumsinstabilitäten aufweisen.

Mit den Fortschritten in Bildaufnahme und -verarbeitung wird mehr und mehr von direkten optischen Beobachtungen der Nukleation und Kristallisation mittels Mikroskopie berichtet. ELLIOT et al. [ell01a] verfolgten die Entstehung und das Wiederverschwinden⁴⁹ eines „vorkritischen“ Keimes, eines Keimes also, der nicht die kritische Größe erreicht, um weiter wachsen zu können. Damit wurde eine wichtige physikalische Grundvorstellung der klassischen Nukleationstheorie experimentell bestätigt. Die Struktur des Keimes war *fcc* mit einem einzelnen Stapelfehler. Es ergab sich eine untere Grenze für die Anzahl der Teilchen in einem kritischen Keim von 1000 Teilchen. Zum Vergleich ergibt sich aus unseren Messungen für den entsprechenden Volumenbruch ($\varphi = 0,51$) (Abb. 4.18) in etwa eine Teilchenanzahl in der Größenordnung von 10^5 , also deutlich mehr.

GASSER et al. [gas01] studierten die Nukleation und das Wachstum der Kristalle direkt mit konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie. Kritische Keime konnten identifiziert, sowie Nukleationsraten und Oberflächenspannungen bestimmt werden. Die Kristallstruktur ist random stacking; die Morphologie der Kristalle ist eher länglich als sphärisch, mit rauhen Oberflächen anstatt facettierten, in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Messungen von HE et al. Für die Nukleationsraten wurden nur ungefähre Werte angegeben, diese liegen jedoch ungefähr in derselben Größenordnung wie die von SCHÄTZEL und ACKERSON [sch92, sch93a] durch KW-Streuung bestimmten Werte und 2 Größenordnungen höher als die durch BRAGG-Streuung bestimmten von HARLAND und VAN MEGEN [har97]. Interessanterweise ist die Oberflächenspannung γ^* nach diesen Messungen $0,108^{50}$, also 5mal kleiner als der von uns bestimmte Wert und auch etwa 3mal kleiner als die durch Dichtefunktionaltheorie bestimmten Werte von OHNESORGE et al. [ohn94]⁵¹. Die Begründung dafür muß hier offen bleiben.

Die Simulationen von AUER und FRENKEL

AUER und FRENKEL [aue01] gelang es, mit einer speziellen Computer-Simulations-Technik zum ersten Mal parameterfrei absolute Nukleationsraten in einem kristallisierenden HK-System vorherzusagen. Ein Schnappschuß der Simulation ist in Abb. 4.22 gezeigt; abgebildet ist ein kritischer Keim inmitten des umgebenden metastabilen Fluides.

⁴⁹ Im Abstract höchst anschaulich als „the birth, life and death of a sub-critical nucleus“ beschrieben. Schon HEYMANN [hey97] wies darauf hin, daß die Begriffe, mit denen die Kristallisation allgemein beschrieben wird, oft der belebten Natur entnommen sind (z.B. Keimbildung, Wachstum...).

⁵⁰ Der Wert bezieht sich auf unsere Definition der dimensionslosen Oberflächenspannung $\gamma^* = (4a^2/k_B T) \cdot \gamma$. GASSER et al. normieren mit $a^2/k_B T$.

⁵¹ OHNESORGE, LÖWEN und WAGNER [ohn94] bestimmten die Werte der Kristall-Fluid-Oberflächenspannung für verschiedene Kristallflächen und erhielten $\gamma^* = 0,35$ für (100), $\gamma^* = 0,30$ für (110) und $\gamma^* = 0,26$ für (111).

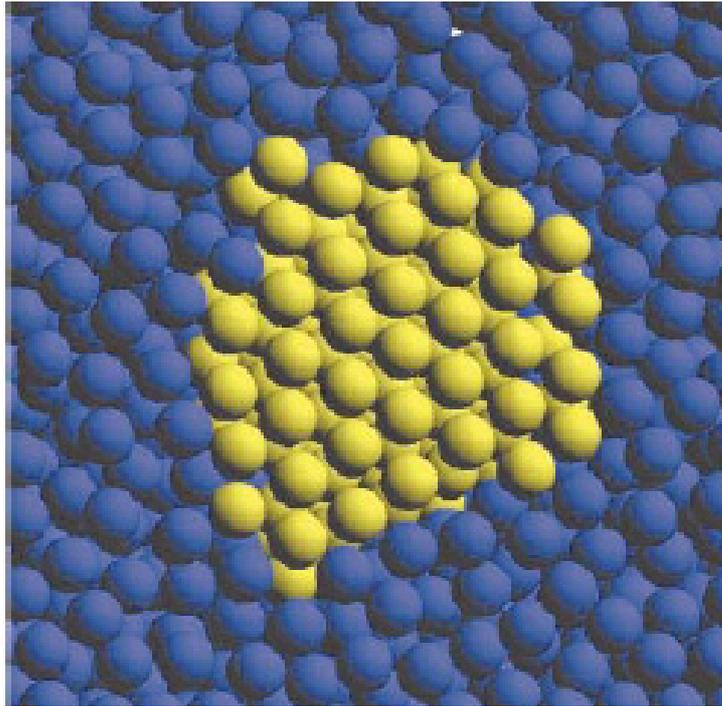


Abb. 4.22: Schnappschuß der Simulation von AUER und FRENKEL [aue01], der den Querschnitt durch einen kritischen Keim bei $\varphi = 0,5207$ zeigt. Man sieht insgesamt 3 Schichten; die Stapelung in der Abbildung ist ABC, d.h. *fcc*. Jedoch ergibt die Mittelung vieler solcher Schnappschüsse eine *hcp*-Struktur.

Das Resultat der Simulation an monodispersen und polydispersen Systemen ist, daß zwischen experimentell berichteten Werten [sch93a, har97, che98] und den durch die Simulation berechneten Nukleationsraten große Diskrepanzen bestehen: für die meisten Dichten sind die experimentellen Werte viele Größenordnungen über den Simulationenwerten. Dies ist in Abb. 4.23 dargestellt, die die (hier wieder dimensionslosen) Nukleationsraten zeigt.

AUER und FRENKEL sind überzeugt, daß die durch die Simulationen gewonnenen Daten bis auf eine Größenordnung richtig sind; die Abweichungen zu den Experimenten führen sie darauf zurück, daß in den Proben bereits kritische Keime vorhanden gewesen sind, bzw. in Unterschieden zwischen einer gemittelten Nukleationsrate, wie sie in den Experimenten gemessen wird, und der „steady-state“-Nukleationsrate, die die Simulation berechnet.

Auch die von AUER und FRENKEL erhaltenen Oberflächenspannungen seien angegeben: der Wert von $\gamma^* \approx 0,699 - 0,748$ liegt etwas höher als der von uns ermittelte.

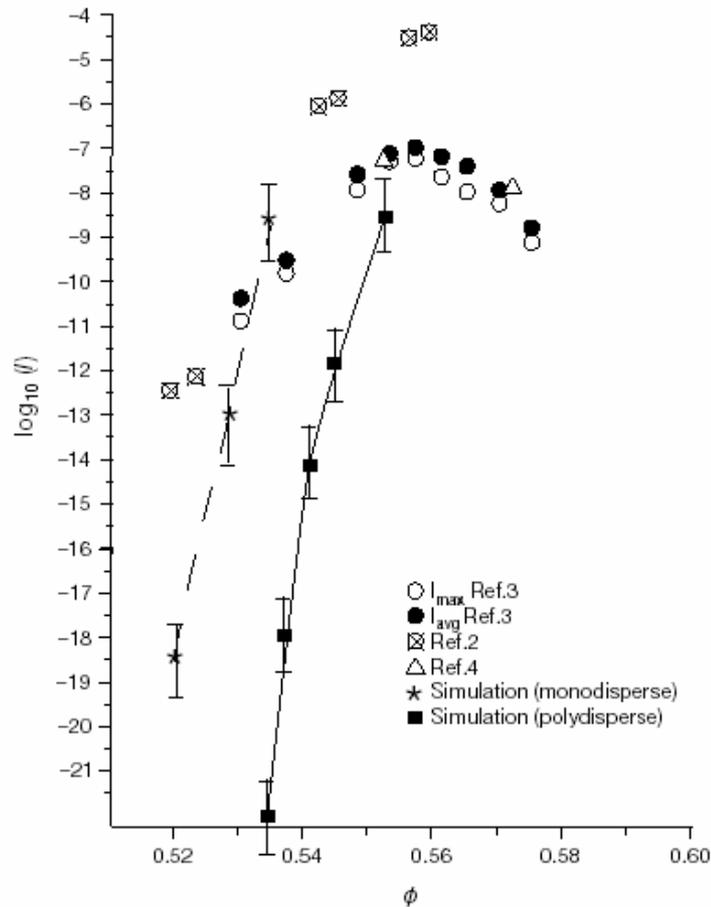


Abb. 4.23: Dimensionslose Nukleationsraten I als Funktion des Volumenbruches ϕ nach den Simulationen von AUER und FRENKEL [aue01]. Die Ergebnisse der Simulationen an monodispersen Systemen sind gekennzeichnet durch Sterne (\star), die verbindenden Linien dienen als „guide for the eye“. Ebenfalls eingetragen sind Werte für polydisperse Systeme mit $\sigma = 5\%$ (\blacksquare). Zum Vergleich angegeben sind folgende experimentellen Resultate: Maximale (\circ) und mittlere (\bullet) Nukleationsraten von HARLAND und VAN MEGEN ([har97], vgl. Abb. 4.3), Nukleationsraten (\otimes) von SCHÄTZEL und ACKERSON ([sch93a], vgl. Abb. 4.2) sowie Daten von CHENG [che98] (\triangle). GASSER et al. [gas01] geben keine dichteabhängigen Werte für ihre durch konfokale Mikroskopie gewonnenen Nukleationsraten an, bemerken aber, daß diese 2 Größenordnungen größer als die von HARLAND und VAN MEGEN seien; damit dürften diese etwa im Bereich unserer Ergebnisse liegen.

Das kinetische Modell von DIXIT und ZUKOSKI

Direkt im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen steht eine neuere theoretische Arbeit von DIXIT und ZUKOSKI [dix01] über die Kinetik der Kristallisation von HK-Kolloiden.

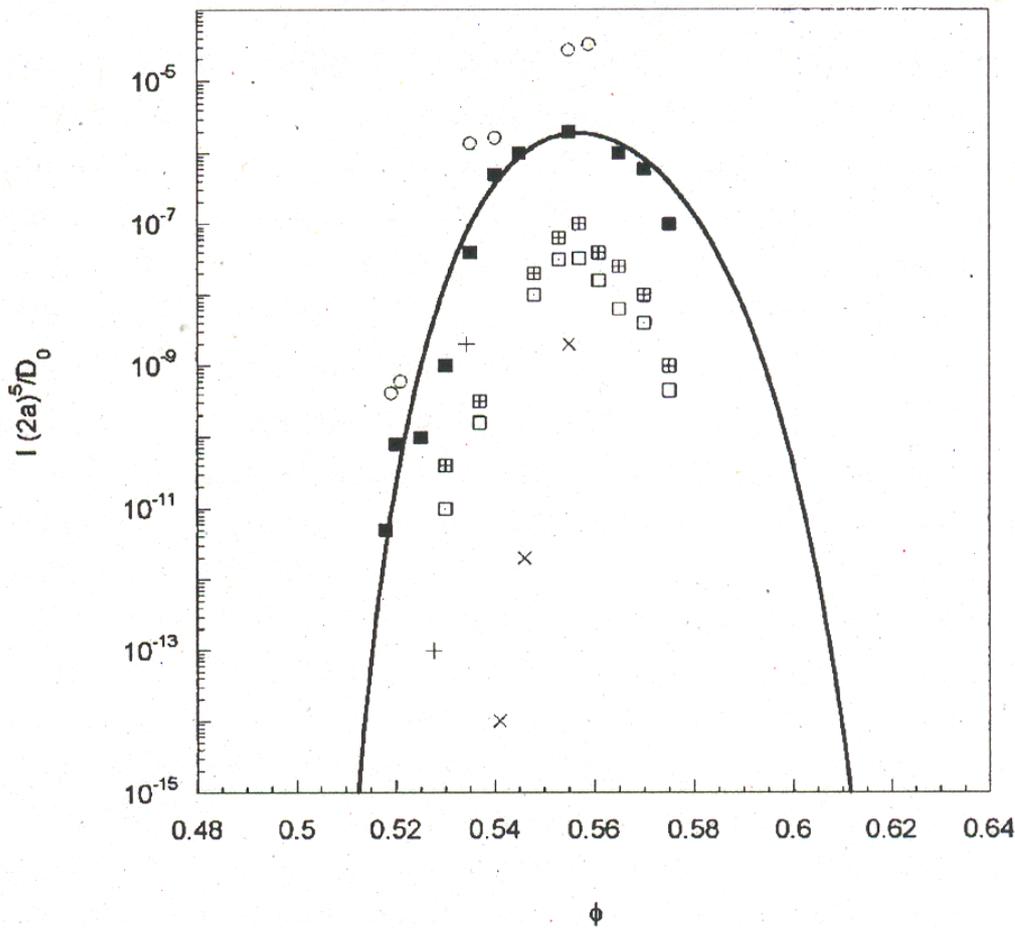


Abb. 4.24: Nukleationsraten als Funktion des Volumenbruchs nach DIXIT und ZUKOSKI [dix01]. Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis der Modellrechnungen dar; darin geht kein freier Fitparameter ein! Zum Vergleich eingezeichnet sind die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit (■, zitiert nach [pal99]), SCHÄTZEL und ACKERSON [sch93a] (○), maximale (⊞) und mittlere (⊠) Nukleationsraten von HARLAND und VAN MEGEN [har97], sowie die Simulationen an monodispersen (+) und polydispersen ($\sigma = 5\%$) (x) HK-Systemen von AUER und FRENKEL [aue01].

Die Autoren schlagen ein kinetisches Modell für die Nukleations-Kinetik vor, das mit Hilfe des Zusammenspiels der thermodynamischen treibenden Kräfte sowie der reduzierten diffusiven Dynamik der Partikel bei steigender Dichte die Berechnung von Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten erlaubt. Abb. 4.24, die aus der zitierten Arbeit stammt, zeigt die so bestimmten Nukleationsraten als durchgezogene Linie im Vergleich zu den experimentellen Resultaten; man beachte, daß in diese Modellrechnung kein freier Fitparameter einfließt. Die exzellente Übereinstimmung der in unseren Messungen gewonnenen Werte mit den theoretischen Ergebnissen ist offensichtlich. Bei den höchsten Dichten überschätzt das Modell etwas die Daten; die Autoren erklären dies mit dem nahen Glasübergang bei $\phi \approx 0,58$, der in den theoretischen Rechnungen nicht enthalten ist.

Ebenso in Abb. 4.24 enthalten sind die bereits in diesem Kapitel diskutierten Daten von SCHÄTZEL und ACKERSON, HARLAND und VAN MEGEN sowie die im vorherigen Abschnitt

gezeigten Simulationen von AUER und FRENKEL. Offensichtlich ist hier die Diskrepanz zwischen den experimentellen Daten und den Simulationen.

Abb. 4.24 faßt den jetzigen Stand der Forschung für HK-Kolloide zusammen und zeigt jedoch auch, daß hier weitere Untersuchungen dringend notwendig sind. Andererseits zeigt der Vergleich mit den Nukleationsraten von SCHÄTZEL und ACKERSON in Abb. 4.2 die enormen Fortschritte der letzten Jahre.

5 Kristallisation in geladenen Systemen und Mischsystemen⁵²

Bei geladenen Kolloidpartikeln mit *bcc*-Gleichgewichtsstruktur wächst der Wandkristall in einer bestimmten Art auf, wenn er vorher durch eine konstante Strömung schergeschmolzen wurde [ack83, ack84, kön91, wür95a, wür95b, hug95, maa98]. Das zur Beschreibung dieses Wachstums verwendete Koordinatensystem ist wie folgt aufgebaut (Abb. 5.1): Die (110)-Ebene der *bcc*-Struktur liegt parallel zur *x-y*-Ebene der Zellwand. Die *x*-Richtung ([111]-Richtung im Kristall) entspricht dem Fluß \vec{v} , der die Suspension vor der Kristallisation im schergeschmolzenen Zustand hält, *y* ist die Richtung der sog. Vortizität $\vec{e} = \vec{\nabla} \times \vec{v}$, und *z* entspricht der Richtung des Schergradienten $\vec{\nabla}$; dies ist gleichzeitig die Wachstumsrichtung der *bcc*-Zwillingsdomänen.

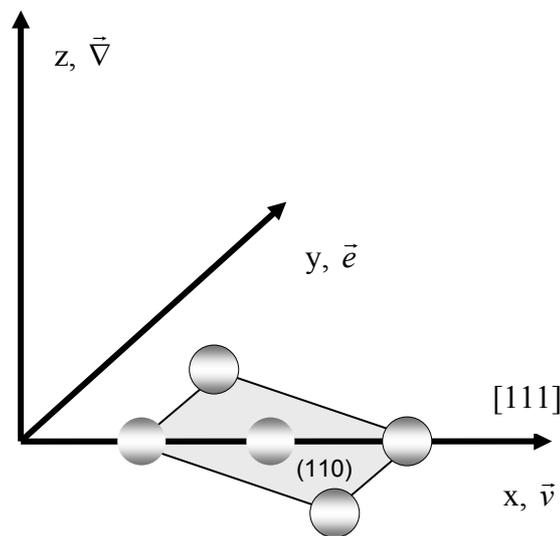


Abb. 5.1: Skizze der Geometrie im Experiment. Die *x-y*-Ebene entspricht der Zellwand; die Wachstumsrichtung der Kristalldomänen ist die *z*-Richtung. Weitere Erläuterungen im Text.

Schon während der Scherströmung bildet sich an der Wand eine orientierte Schicht⁵³, auf die der Kristall dann nach Abschalten der Pumpe aufwächst. Da dabei die (110)-Ebene, parallel zur Wand, nicht symmetrisch zur [111]-Richtung ist, ergeben sich zwei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten des entstehenden Wandkristalls, also genau das, was die Kristallographie als „Verzwilligung“ bezeichnet; die resultierenden *bcc*-Zwillinge wurden in Kap.

⁵² Teile dieses Kapitels sind in den Veröffentlichungen [maa98, maa01a, maa01b] enthalten.

⁵³ Diese Schicht kann - je nach Pumpgeschwindigkeit - verschieden ausgedehnt sein, näheres dazu findet man in Kap. 5.3 bei der Bestimmung des Parameters d_0 . Mikroskopische Beobachtungen zeigen auch, daß diese Schicht keineswegs ein perfekter "Einkristall" ist, sondern komplexe Strukturen aufweist (vgl. die Beobachtungen von BIEHL [bie01]).

2.3.2 bereits beschrieben. Eine genaue Analyse von Lichtstreuexperimenten an solchen Strukturen ist zu finden bei DUX et al. [dux97a, dux97b]; dort wird im Detail der reziproke Raum einer verzwilligten *bcc*-Struktur betrachtet und mit Hilfe der EWALD-Konstruktion die beobachteten BRAGG-Reflexe erklärt. Da diese BRAGG-Reflexe, im Gegensatz zu den HK-Systemen, hier nicht analysiert werden, sei auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Wie in Kap. 3.3 schon ausführlich dargestellt, nutzt man zur Untersuchung dieses Kristallwachstums in der konventionellen BRAGG-Mikroskopie die BRAGG-Reflektion zur mikroskopischen Beobachtung aus: man beleuchtet die Zelle unter einem solchen Winkel, daß ein resultierender BRAGG-Reflex gerade in das Objektiv eines Mikroskops fällt; der Kristall wird dann unter dem Mikroskop als helle Fläche im Kontrast zum dunkleren, umgebenden Fluid erscheinen.

5.1 Stand der Forschung

5.1.1 Einkomponentige Systeme

Die Kristallisation geladener Partikel, die bei geeignetem Salzgehalt c_s sowie Teilchenzahldichte n fluide, *bcc*- und *fcc*-Strukturen ausbilden, wird schon lange untersucht; hier kann nur eine Auswahl an entsprechender Literatur gegeben werden [mon89, mon90, sog90, här90, gas91, voe91]. Gleichzeitig wurde z.B. durch Molekulardynamiksimulationen [rob88, mei91] das Phasenverhalten dieser Systeme erforscht. Durch neuere Präparationstechniken, wie dem von PALBERG et al. [pal92] entwickelten Präparationskreislauf, wurden fortgeschrittenere Messungen und detailliertere Phasenbestimmungen sowie Messungen der Kristallisationskinetik möglich, insbesondere bei kleinen Salzgehalten c_s . Viele dieser Experimente wurden in den Konstanzer bzw. Mainzer Arbeitsgruppen von PALBERG durchgeführt [sim93, pal94, pal95a, pal95b, pal95c, pal95d, wür95a, wür95b, hes97, hes00, maa97, maa98, eve96, eve98, eve00, sch00, wet00]. Im folgenden soll auf die für diese Arbeit wichtigen Untersuchungen eingegangen werden.

In einer grundlegenden Arbeit untersuchten AASTUEN et al. [aas86] als erste das Wachstum von einzelnen homogen nukleierten *bcc*-Kristallen aus der vorher schergeschmolzenen metastabilen fluiden Phase mittels BRAGG-Mikroskopie. Es wurden nicht-facettierte Kristalle beobachtet, deren Ausdehnung linear mit der Zeit für alle Richtungen zunahm. Die Abhängigkeit der daraus bestimmten Wachstumsgeschwindigkeiten v von der Teilchenzahldichte n konnte durch ein WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetz (2.22) beschrieben werden, das in spezieller Form an die Meßdaten angepaßt wurde. Für die Grenzgeschwindigkeit v_∞ wurde angenommen, daß diese durch freie Partikel-Diffusion begrenzt ist gemäß $v_\infty = 4D_0/l$, wobei D_0 der freie Diffusionskoeffizient sowie l eine dem Teilchenabstand vergleichbare Länge ist. Diese wird angenähert als $l = A n^{-1/3}$, mit A als Fit-Parameter. Ferner wurde für die Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta\mu$ die einfache Annahme getroffen: $\Delta\mu = B[(n - n_m)/n_m]$, wiederum mit der Konstanten B als Fit-Parameter und n_m als Phasenübergangspunkt; dies gibt den Grad

der „Unterkühlung“ an, analog zu der Temperaturabhängigkeit in atomaren Systemen. Für das Wachstumsgesetz $v(n)$ ergibt sich insgesamt:

$$v = 4D_0 \frac{n^{1/3}}{A} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{B}{k_B T} \left(\frac{n - n_m}{n_m} \right) \right] \right\} \quad (5.1)$$

Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse für eine Suspension geladener Polystyrol-Partikel mit $d = 0.091 \mu\text{m}$. Der beste 2-Parameter-Fit (Kurve (b)) ergibt $l = 1,36 n^{-1/3} = 0,78 r_{NN}$, wobei r_{NN} der Nächste-Nachbar-Abstand im *bcc*-Gitter ist, sowie $\Delta\mu \approx 8 k_B T$ für $n \approx 2n_m$.

Eine wesentliche Verbesserung der Datenqualität brachten die schon in Kap. 3.3 beschriebenen Messungen von WÜRTH et al. [wür95a, wür95b], bei denen zwei Teilchensorten mit unterschiedlicher effektiver Ladung bei variablem n und c_s vermessen wurden. Dabei wurde die Dichteabhängigkeit von $\Delta\mu$ beschrieben durch die reskalierte dimensionslose Energiedichte (2.26), jedoch bezogen auf den Schmelzpunkt, und unter Benutzung der Wechselwirkungsenergie (2.7)⁵⁴:

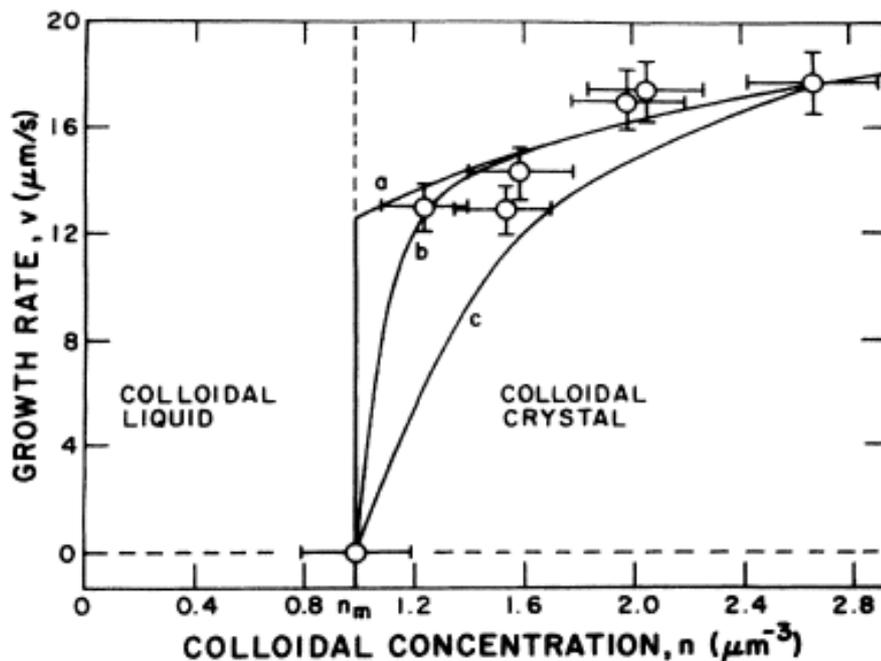


Abb. 5.2: Wachstumsgeschwindigkeit v als Funktion der Teilchenanzahldichte n nach AASTUEN et al [aas86]. Die drei Kurven a, b und c sind für drei verschiedene Werte des Parameter B aus (5.1) berechnet (1×10^{-11} erg, 3×10^{-13} erg, 1×10^{-13} erg). Die beste Anpassung ergibt sich mit Kurve (b).

Man beachte das Erratum zu diesem Artikel! Sämtliche Teilchenanzahldichten n im Original sind um einen (beachtlichen) Faktor 5,5 zu klein und müssen reskaliert werden; so verschiebt sich z. B. die Phasengrenze n_m von $1 \mu\text{m}^{-3}$ nach $5,5 \mu\text{m}^{-3}$.

⁵⁴ Nicht berücksichtigt ist in (5.2) der Volumenausschlußterm in der Wechselwirkungsenergie (2.7). Dieser ist jedoch bei den hier verwendeten experimentellen Parametern praktisch immer gleich 1.

$$\Delta\mu = B\Pi^* = B \frac{\Pi - \Pi_M}{\Pi_M} =$$

$$= B \cdot \left[\frac{\frac{\exp(-\kappa r)}{r} n - \frac{\exp(-\kappa_m r_m)}{r_m} n_m}{\frac{\exp(-\kappa_m r_m)}{r_m} n_m} \right] \quad (5.2)$$

Die Anpassung der Daten erfolgte mit (vgl. Gleichung (2.22))

$$v_{110} = v_\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{B}{k_B T} \cdot \Pi_M^*\right) \right), \quad (5.3)$$

wobei als einfachste Möglichkeit ein konstanter kinetischer Vorfaktor v_∞ angenommen wurde.

Mit diesem Ausdruck konnten direkt Messungen bei variablem n und c_S verglichen werden. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Meßreihen (Abb. 5.3); alle Datenpunkte fallen auf eine Masterkurve, die Gültigkeit des WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetzes wurde damit eindrucksvoll gezeigt.

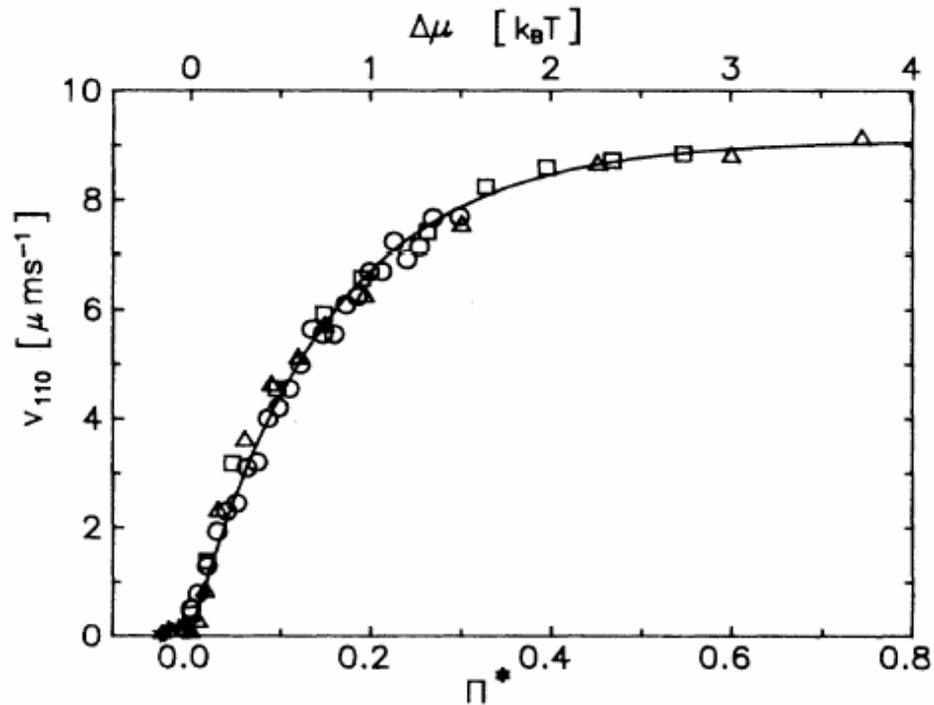


Abb. 5.3: Wachstumsgeschwindigkeit v_{110} als Funktion der reskalierten dimensionslosen Energiedichte Π^* nach WÜRTH et al. [wür95a]. Drei unterschiedliche Wachstums-Meßreihen an zwei verschiedenen Teilchensystemen A ($a = 51$ nm, $Z_{PBC} = 395$) und B ($a = 51$ nm, $Z_{PBC} = 450$) kollabieren in dieser Darstellung auf einer WILSON-FRENKEL-Masterkurve: (○) A, $\varphi = 0,003$, variables c_S ; (□): B, $\varphi = 0,0022$, variables c_S ; (△): B, vollentsalzt, variables φ . Die Parameter des Fits, für den die Daten zu positivem Π^* verwendet wurden, sind $v_\infty = (9,1 \pm 0,1) \mu\text{m s}^{-1}$ und $B = (6,7 \pm 0,1) k_B T$; entsprechend ist die $\Delta\mu$ -Skala der oberen Achse berechnet. Die Werte bei negativem Π^* wurden in Koexistenz gemessen und nicht für die Analyse verwendet, d.h. die Anpassung ist bezogen auf den Schmelzpunkt Π_M .

Die Wahl von Π_M als Bezugspunkt für die Anpassung bei WÜRTH et al. ist allerdings thermodynamisch etwas inkonsistent, da die gemessenen Daten in Koexistenz negative Π_M^* -Werte besitzen. Die thermodynamisch korrektere Skalierung der Energiedichte mit Π_F dagegen ergibt sehr ähnliche Ergebnisse, wobei jedoch die Fehler größer werden [pal99].

WÜRTH et al. diskutieren in ihrer Arbeit ebenfalls im Detail den limitierenden Schritt, der bei großem $\Delta\mu$ zu einer Sättigung der Wachstumsgeschwindigkeit führt, in diesem Fall ein reaktionsbegrenzter Prozeß, nämlich das Einrasten von vorgeordneten Ebenen, die sich im mehrere Ebenen umfassenden Interface zwischen Kristall und Fluid ausbilden.

5.1.2 Mischsysteme

Auf Grund der Einfachheit des zugrundeliegenden Potentials liegen im letzten Jahrzehnt in der Literatur viele Untersuchungen zur Verfestigung an Mischsystemen aus harten Kugeln vor, sowohl in Theorie [bar98a, cot95, cot96, cot97, cou98, dij98, dij99, eld95, tri97] als auch im Experiment [bar90, bar92b, din95, hen98, hun00, sch01, und95], wobei die zweikomponentigen Systeme dabei im Vordergrund stehen. Berichte zur Kristallisation in Mischungen aus geladenen Teilchen sind seltener [hac80, han94, hun99, san95]. Als Beispiel seien die Messungen von MELLER und STAVANS an binären Mischungen ladungsstabilisierter Partikel mit unterschiedlichem Radienverhältnis $r = a_1/a_2$ sowie relativen Konzentrationen $x = n_1/(n_1 + n_2)$ genannt [mel92], wobei a_i den Radius sowie n_i die Teilchenzahldichte der Teilchensorte i bedeuten. Dabei wurden Phasendiagramme mit Hilfe der Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) bestimmt und in einer (x, φ^{-1}) -Darstellung aufgetragen; die Proben lagen dabei in vollentsalztem Zustand vor.

Abb. 5.4 zeigt drei verschiedene Phasendiagramme mit abnehmenden Werten von r . Im oberen Graphen ist das Phasenverhalten für $r = (0,87 \pm 0,03)$ gezeigt. Die beiden Teilchensorten können dort für jedes Mischungsverhältnis x ab einer bestimmten Konzentration φ den kristallinen Zustand einnehmen; dabei ist der Schmelzpunkt umso höher, je höher der Anteil der größeren Partikel ist. Auch in der mittleren Abbildung mit $r = (0,78 \pm 0,04)$ kann für jedes x der Kristall erreicht werden, vorausgesetzt φ ist hoch genug. Zusätzlich beobachtet man eine starke Verschiebung des Schmelzpunktes zu größeren Konzentrationen, verglichen mit den Werten für die einkomponentigen Systeme; auch erscheint eine glasartige Phase in einem engen Streifen zwischen Fluid und Kristall. Vergrößert man das Radienverhältnis noch weiter auf $r = (0,54 \pm 0,02)$, so resultiert daraus die untenstehende Auftragung. Die Phasengrenzen sind hier weitaus asymmetrischer als in der darüberstehenden Abbildung; die Kristallphase auf der Seite der kleineren Partikel (für $x \rightarrow 1$) ist weitaus schmaler als auf der Seite der größeren Teilchen (für $x \rightarrow 0$). Die auffallendste Veränderung ist jedoch die Existenz eines „Glas-Gaps“ innerhalb der experimentellen Werte; es ist auch für den größten experimentell zugänglichen Volumenbruch $\varphi \approx 0,1$ nicht mehr möglich, für $0,4 < x < 0,9$ einen Kristall zu erzeugen. Der sehr große Radienunterschied verhindert hier die Ausbildung eines regulären Kristallgitters.

Nach dieser kurzen Einführung in die Kristallisation der geladenen Teilchen werden nun zunächst in Kap. 5.2 die unter der Betreuung des Autors zustande gekommenen Ergebnisse von MAAROUFI et al. [maa97, maa98, maa01a, maa01b] sowie die eigenen Messungen an einkomponentigen Systemen diskutiert; anschließend folgen in Kap. 5.3 die Messungen an zweikomponentigen Systemen.

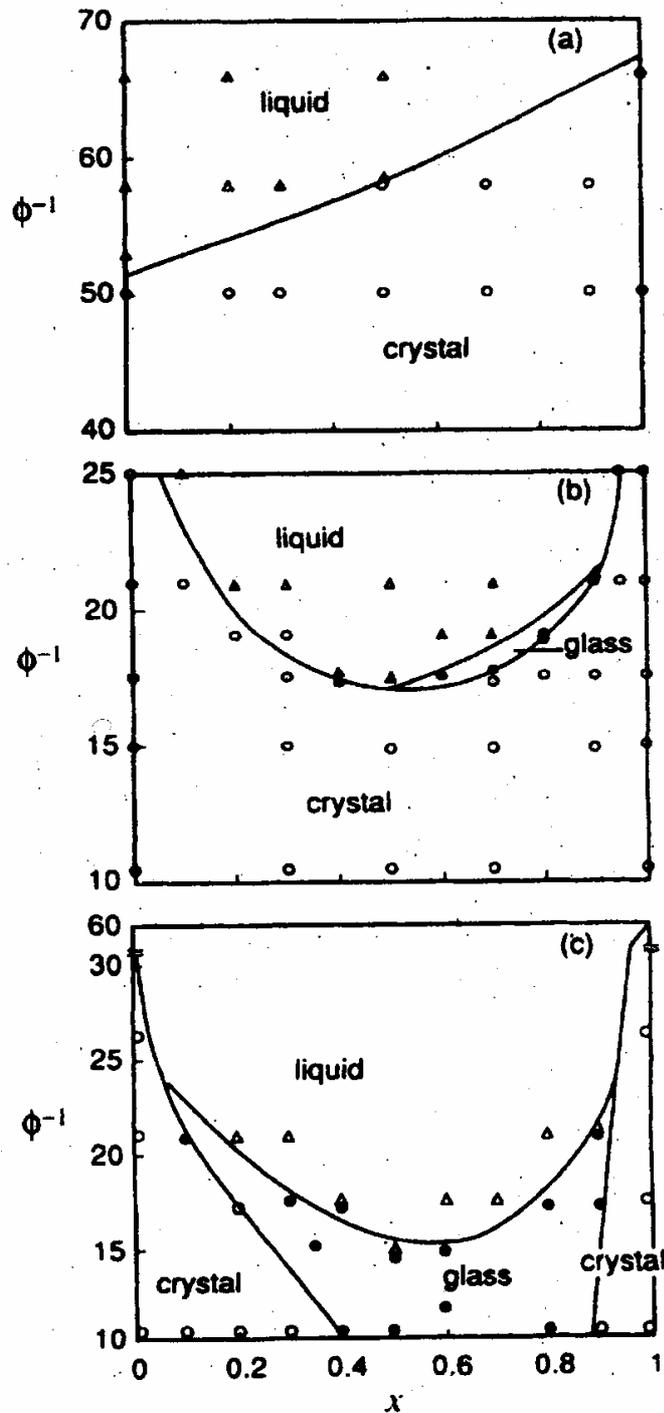


Abb. 5.4: (ϕ^{-1}, x) -Phasendiagramme für verschiedene Werte des Radienverhältnisses r nach MELLER und STAVANS [mel92]: (a) $r = 0,87 \pm 0,03$ (b) $r = 0,78 \pm 0,04$ (c) $r = 0,54 \pm 0,02$. Symbole: \triangle : fluid; \bullet : glasartig; \circ : kristallin. Zum Vergleich: Für die in dieser Arbeit in Kap. 5.3 beschriebenen Messungen gilt $r = 0,83$ bzw. $r = 0,77$. Weitere Erläuterungen im Text.

5.2 Kristallines Wachstum einkomponentiger Systeme

5.2.1 Die Messungen von MAAROUFI et al.

Die ersten Messungen in unserer Arbeitsgruppe wurden von MAAROUFI im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt [maa97]. Da diese die direkten Vorläuferarbeiten zu den Messungen dieser Arbeit darstellen und vom Autor betreut wurden, sollen auch diese hier zur Einführung dargestellt werden.

Es sei bemerkt, daß – im Gegensatz zu den Arbeiten von AASTUEN und WÜRTH – von MAAROUFI nicht nur die Wachstumsgeschwindigkeit der heterogen kristallisierten Kristallfront dichteabhängig gemessen wurde; analysiert wurde zusätzlich die (mittlere) laterale Ausdehnung der verzwilligten *bcc*-Kristalldomänen (also parallel zur Wand), die eine sehr anisotrope Entwicklung zeigen. Da solche Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter fortgesetzt wurden, sei auf deren Darstellung in diesem Kapitel verzichtet; Näheres findet man in [maa97, maa98, maa01a, maa01b]. In Kap. 5.2.2.1 werden kurz ähnliche Messungen vorgestellt und einige Anmerkungen dazu gemacht, um die beobachtbaren Phänomene während der Kristallisation möglichst vollständig darzustellen.

5.2.1.1 Experimentelle Details

Bei den für die Messungen verwendeten Polystyrolteilchen handelt es sich um einen Batch der Teilchensorte PS120, dessen Radius als $a = 57,5$ nm charakterisiert ist (für Details siehe Abschnitt 8.2.1); das Phasendiagramm ist in Abb. 2.3 gezeigt. Diese Teilchen wurden, wie in Kap. 8.2.2 beschrieben ist, mittels Umpumpkreislauf präpariert und die Kristallisation durch BRAGG-Mikroskopie beobachtet.

In vollentsalzten Suspensionen ($c_s \leq 2 \times 10^{-7}$ mol l^{-1}) kristallisierten Proben mit einem Volumenbruch von $\varphi > 4,5 \times 10^{-4}$ in einer kubisch-raumzentrierten *bcc*-Struktur, sowohl durch Aufwachsen einer Kristallfront an den Zellwänden als auch durch homogene Nukleation im Bulk. Der erste Mechanismus dominierte bis zu $\varphi \approx 9 \times 10^{-4}$; ein Beispiel dafür ist in Abb. 5.5 dargestellt, das verwendete Koordinatensystem bezieht sich dabei auf die Festlegungen in Abb. 5.1.

Die entstehenden Bildsequenzen für verschiedene n werden mit computergestützter Bildverarbeitung ausgewertet und die Geschwindigkeit $v_{110}(t)$ des Wachstums der Kristallfront aus einer z - t -Auftragung mit einer Genauigkeit von $\Delta z \approx 0,1\%$ bestimmt.

5.2.1.2 Ergebnisse der Wachstumskinetik

Ein Beispiel für das zeitliche Wachstum der Kristallfront für die zwei Volumenbrüche $\varphi = 4,8 \times 10^{-4}$ und $\varphi = 4,6 \times 10^{-4}$ zeigt Abb. 5.6. Es zeigt sich hier ein streng lineares Verhalten, dies wird ebenso für alle weiteren Volumenbrüche beobachtet.

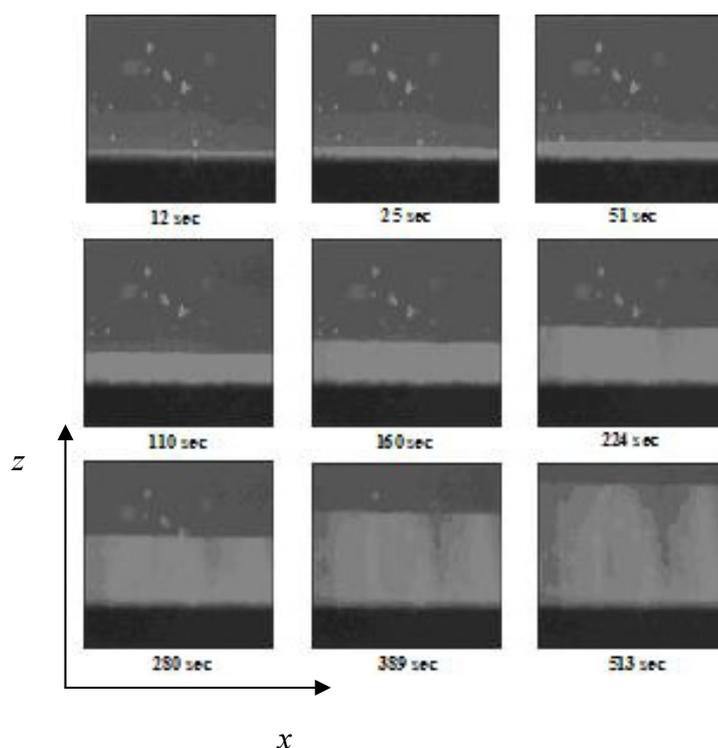


Abb. 5.5: Wachstum der Kristallfront (helle Fläche) in z -Richtung für $t = 12$ s, 25 s, 51 s, 110 s, 160 s, 224 s, 280 s, 389 s und 513 s bei $n = 0,28 \mu\text{m}^{-3}$, die gezeigten Bildausschnitte entsprechen einer Fläche von $3,2 \times 2,4 \text{ mm}^2$. Die hellen Punkte über der Kristallfront sind Koagulate oder Verunreinigungen, die sich trotz aller Sorgfalt bei der Probenpräparation nicht ganz vermeiden lassen (aus [maa98]).

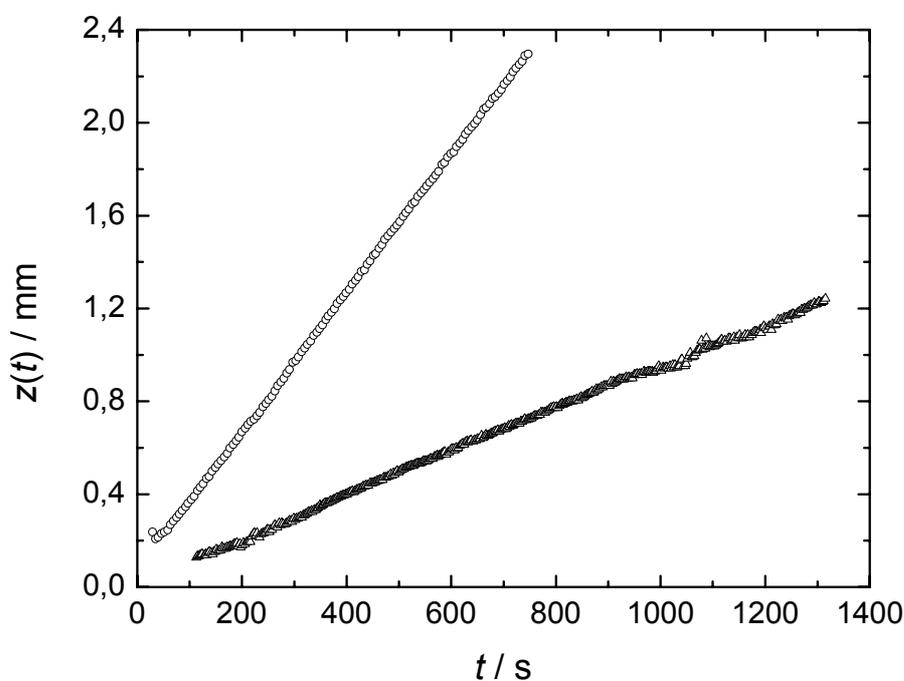


Abb. 5.6: Zeitliches Wachstum der Kristallfront $z(t)$ für zwei verschiedene Volumenbrüche $\varphi = 4,8 \times 10^{-4}$ und $\varphi = 4,6 \times 10^{-4}$. Die aus der Steigung $\Delta z / \Delta t$ ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten sind: (O) $v_{110} = 2,98 \mu\text{m s}^{-1}$ und (Δ) $v_{110} = 0,92 \mu\text{m s}^{-1}$ (aus [maa98]).

Zur Bestimmung der Dichteabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit wird die reskalierte Energiedichte Π^* (2.26) in der Form (5.2) verwendet. Die Ergebnisse werden in Abb. 5.7 mit einem WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetz nach (5.3) verglichen. Als beste Fit-Parameter ergeben sich:

$$B = (5,8 \pm 1,9) k_B T$$

$$v_\infty = (3,9 \pm 0,1) \mu\text{m s}^{-1}$$

Bei diesem Fit wurde $v(\Pi^* = 0) = 0 \mu\text{m s}^{-1}$ vorausgesetzt, was praktisch bedeutet, daß hier der Gefrierpunkt Π_F als Bezugspunkt gewählt wird. Man ersieht aus der Abbildung, daß nahe der Phasengrenze v_{110} sehr viel niedriger ist als vom Verlauf des WILSON-FRENKEL-Fits vorhergesagt, der steile Anstieg findet um den Schmelzpunkt herum statt, der mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Diese Beobachtung kann man bereits bei den Daten von WÜRTH et al. machen (Abb. 5.3), allerdings ist dieser dort auf Grund der schmälern Koexistenz nicht so sehr ausgeprägt. Als Ursache für diese Abweichung kann man vermuten, daß in der Koexistenzregion die Beschreibung durch einen einzigen Diffusionskoeffizienten nicht angemessen ist, da dort zusätzlich zur Ausbildung der kristallinen Ordnung Änderungen in der Teilchendichte auftreten.

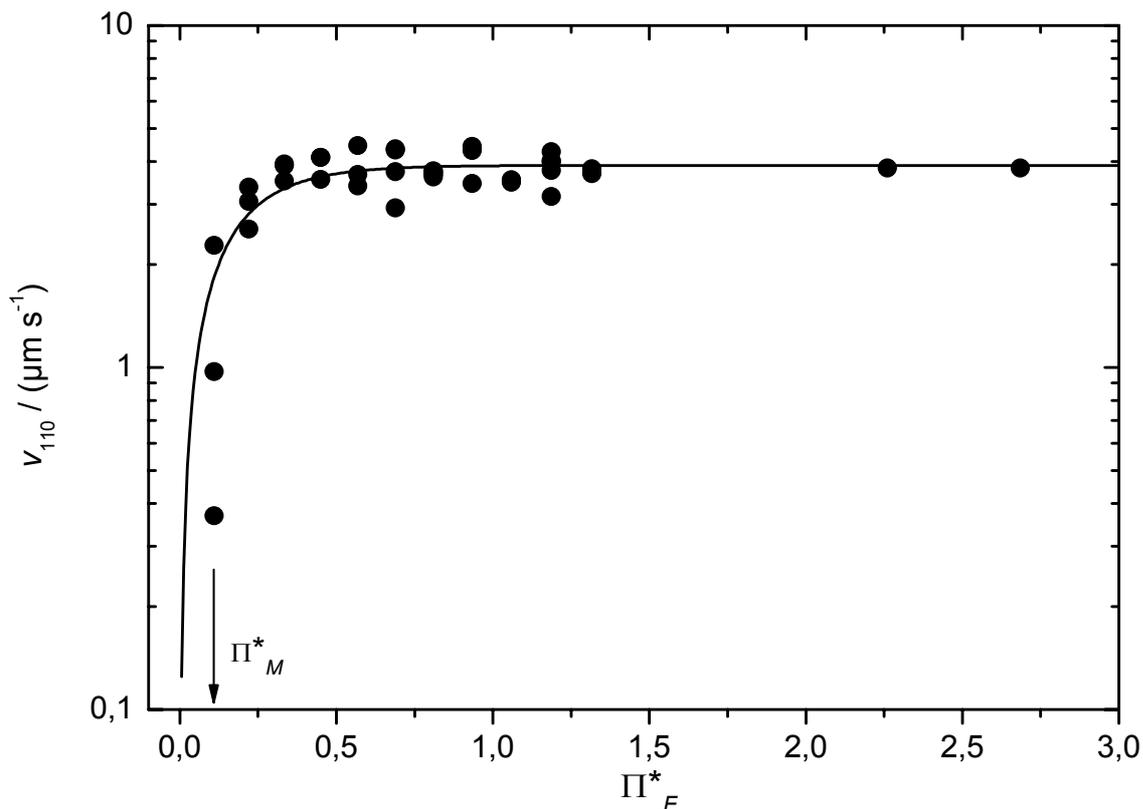


Abb. 5.7: Wachstumsgeschwindigkeiten v_{110} , aufgetragen gegen die reskalierte Energiedichte Π_F^* . Der Fit der Daten mit einem WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetz nach (5.3) ergibt als beste Fitparameter $v_\infty = (3,9 \pm 0,1) \mu\text{m s}^{-1}$ und $B = (5,8 \pm 1,9) k_B T$. (aus [maa98]). Der Pfeil kennzeichnet die ungefähre Lage des Schmelzpunktes Π_M^* .

Zum Vergleich mit den in Kap. 5.1.1 beschriebenen Messungen von AASTUEN et al. [aas86] (Teilchensystem PS91) und WÜRTH et al. [wür95a] (Teilchensystem PS109) sind in Abb. 5.8 die Wachstumsgeschwindigkeiten aller drei Teilchensorten gegen $\Delta\mu$, errechnet mit Hilfe des Parameters B , aufgetragen. Die verwendeten Fitparameter sind:

$$\text{PS91: } v_{\infty} = 17 \mu\text{m s}^{-1}, \quad B = 8 k_B T$$

$$\text{PS109: } v_{\infty} = 9,1 \mu\text{m s}^{-1}, \quad B = 6,7 k_B T$$

$$\text{PS120: } v_{\infty} = 3,9 \mu\text{m s}^{-1}, \quad B = 5,8 k_B T$$

Die Abbildung zeigt, daß das Wachstum für alle drei Teilchensorten oberhalb des Schmelzpunktes durch ein WILSON-FRENKEL-Gesetz beschrieben werden kann; unterhalb ergeben sich zumindest für PS120 deutliche Abweichungen.

Die Werte für v_{∞} nehmen mit wachsender Teilchengröße ab, so wie es aus der diffusiven Dynamik auch zu erwarten wäre; allerdings können die Unterschiede nicht allein durch die unterschiedlichen Teilchengrößen erklärt werden. Möglicherweise spielt hier die Polydispersität der Teilchen ebenfalls eine Rolle⁵⁵. Die Werte für B liegen alle in derselben Größenordnung; dies zeigt, daß mit Π^* ein zur Auswertung geeigneter, universeller Parameter gefunden wurde. Theoretische Berechnungen von RIPOLL, TEJERO und BAUS [rip96], die für ein ähnliches Zwei-Parameter-Potential Werte für B in der Größenordnung von $4 k_B T$ erhalten, bestätigen dies.

Die hier dargestellten Messungen, die im Prinzip die klassischen Theorien des Kristallwachstums bestätigten, waren ein wichtiger Baustein in unseren Messungen zur Kristallisationskinetik in geladenen kolloidalen Suspensionen. Da diese jedoch nur an einer Teilchensorte durchgeführt wurden und manche Fragen offen blieben (z.B. der detaillierte mikroskopische Wachstums- und Reifungsmechanismus), wurde anschließend eine Reihe von Untersuchungen an verschiedenen anderen Teilchensystemen durchgeführt, die auch zu den Experimenten an geladenen Mischsystemen überleiten sollten. Diese Messungen werden im folgenden vorgestellt.

5.2.2 PS120

5.2.2.1 Kristallmorphologie

Die Reihe der Kristallisationsmessungen wurde begonnen mit der dichteabhängigen Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit im System PS120 ($d = 120 \text{ nm}$, Details siehe Tabelle 9.1). Dabei wurde im standardmäßig präparierten Umpumpkreislauf das Wachstum der Kristallfront für Partikelanzahldichten von $n = 0,39 \mu\text{m}^{-3} - 0,76 \mu\text{m}^{-3}$ untersucht. Beschränkt werden diese Untersuchungen durch die einsetzende homogene Nukleation im Bulk, wo die wachsende Kristallfront gestoppt wird.

⁵⁵ Eine ähnliche Beobachtung wurde von HENDERSON et al. berichtet, die zwei verschiedene Systeme von kolloidalen HK-Suspensionen mit unterschiedlicher Polydispersität untersuchten [hen96]. Die Suspension mit höherer Polydispersität zeigte sehr viel langsamere Kristallisationsraten als die zweite mit niedrigerer Polydispersität.

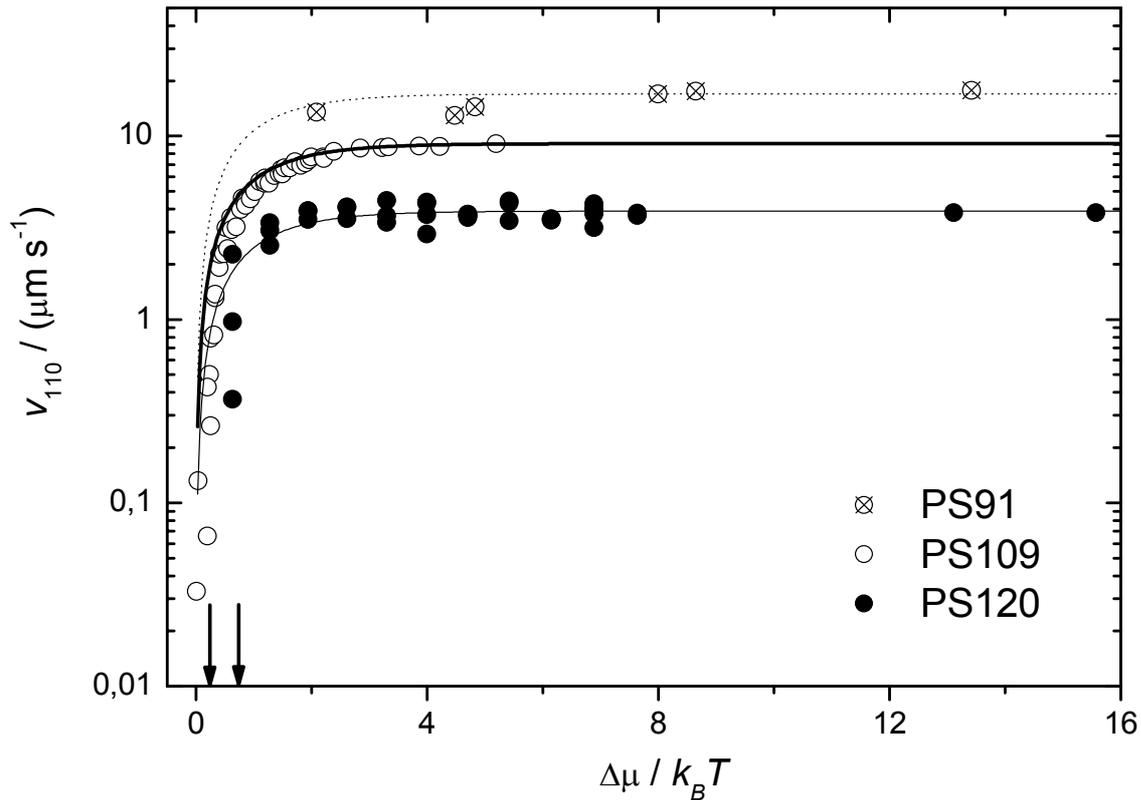


Abb. 5.8: Wachstumsgeschwindigkeiten v_{110} , aufgetragen gegen die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$, und WILSON-FRENKEL-Fits für die Messungen von AASTUEN et al. (PS91), WÜRTH et al. (PS109) und MAAROUFI et al. (PS120). Die entsprechenden Fitparameter sind im Text angegeben. Die Pfeile kennzeichnen die Lage des Schmelzpunktes $\Delta\mu_m$ für PS109 (links) und PS120 (rechts).

Zwei verschiedene Beispiele für das zeitabhängige Vorschreiten einer Kristallfront sind in Abb. 5.9 und Abb. 5.10 zu sehen. Erstere zeigt das Wachstum des Wandkristalls für Zeiten zwischen $t = 10$ s und $t = 90$ s für eine Dichte $n = 0,59 \mu\text{m}^{-3}$. Es handelt sich keineswegs um eine glatte, einheitliche Kristallfront, sondern um einen mit säulenförmigen Strukturen durchsetzten Wandkristall, der jedoch ein relativ kompaktes, nicht facettiertes, jedoch „welliges“ Interface besitzt. Mißt man die zeitaufgelöste Ausdehnung des Kristalls an einer bestimmten Stelle, so stellt man ein lineares Wachstum fest, das jedoch plötzlich abbricht, sobald die von der unteren und oberen Zellwand wachsenden Fronten (in der Papierebene) zusammenstoßen. Die homogene Nukleation im Bulk hat hier noch nicht eingesetzt, die heterogene Kristallisation wird davon nicht behindert. Abb. 5.10 dagegen zeigt dasselbe Szenario bei einer Teilchenanzahldichte $n = 0,66 \mu\text{m}^{-3}$, bei der bereits die homogene Kristallisation den Verfestigungsprozeß dominiert, für Zeiten von $t = 10$ s - $t = 60$ s nach Abschalten der Scherströmung. Der Wandkristall beginnt zwar zu wachsen, es erscheinen jedoch sofort homogene Kristallite, durch die die Kristallfront gestoppt wird. Ein planares Interface kann sich dann nicht mehr ausbilden, das lineare Wachstum, das zu Anfang noch festzustellen ist, bricht nach kurzer Zeit ab.

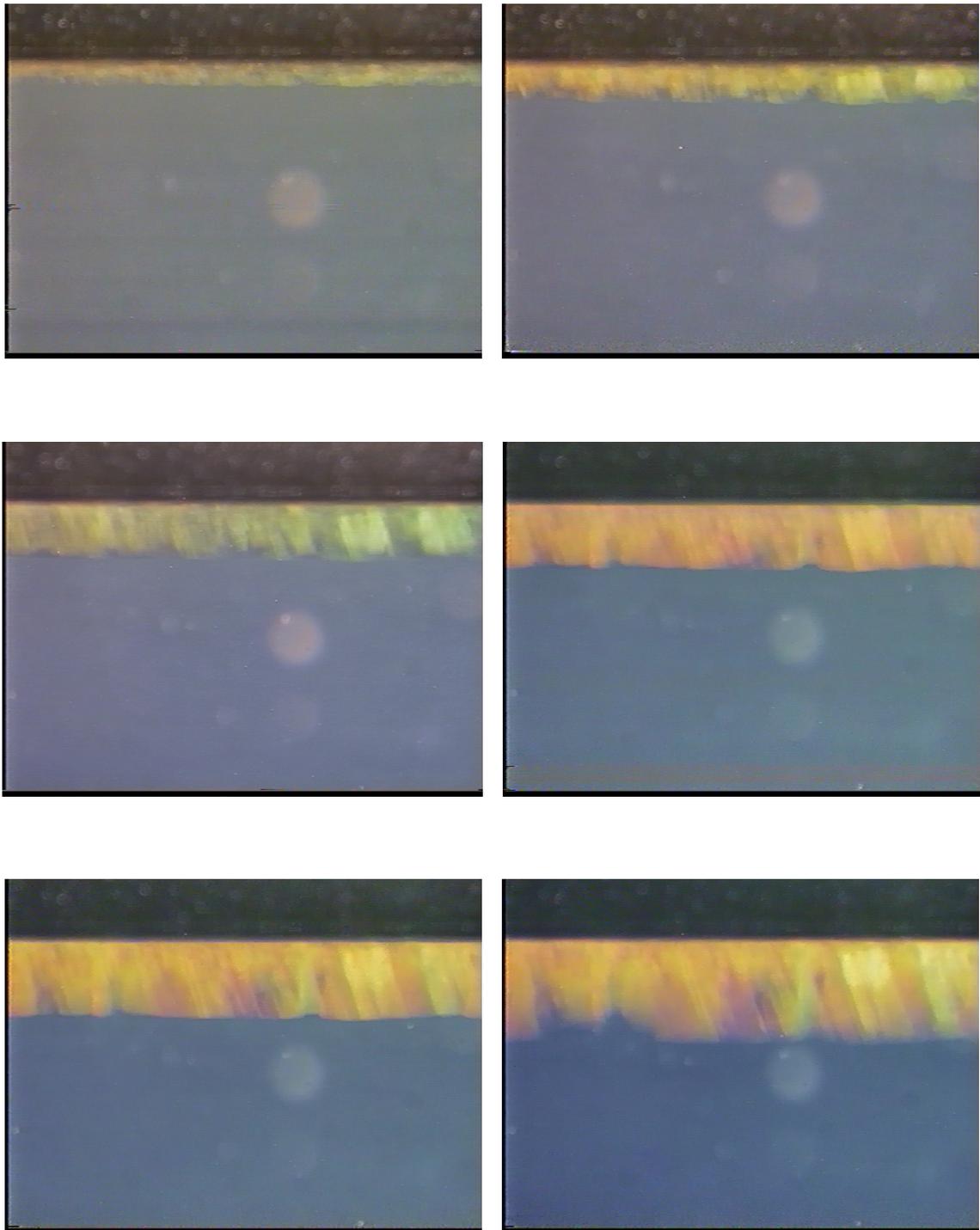


Abb. 5.9: BRAGG-mikroskopische Aufnahmen des epitaktischen Wachstums eines Wandkristalls in einer Suspension aus PS120-Partikeln, $n = 0,59 \mu\text{m}^{-3}$. Zeiten nach Abschalten der Scherströmung (von links oben nach rechts unten): $t = 10\text{s}, 27\text{s}, 43\text{s}, 55\text{s}, 66\text{s}, 90\text{s}$. Homogene Nukleation im Bulk hat noch nicht eingesetzt. Ein Einzelbild entspricht $1,96 \times 1,47 \text{ mm}^2$.

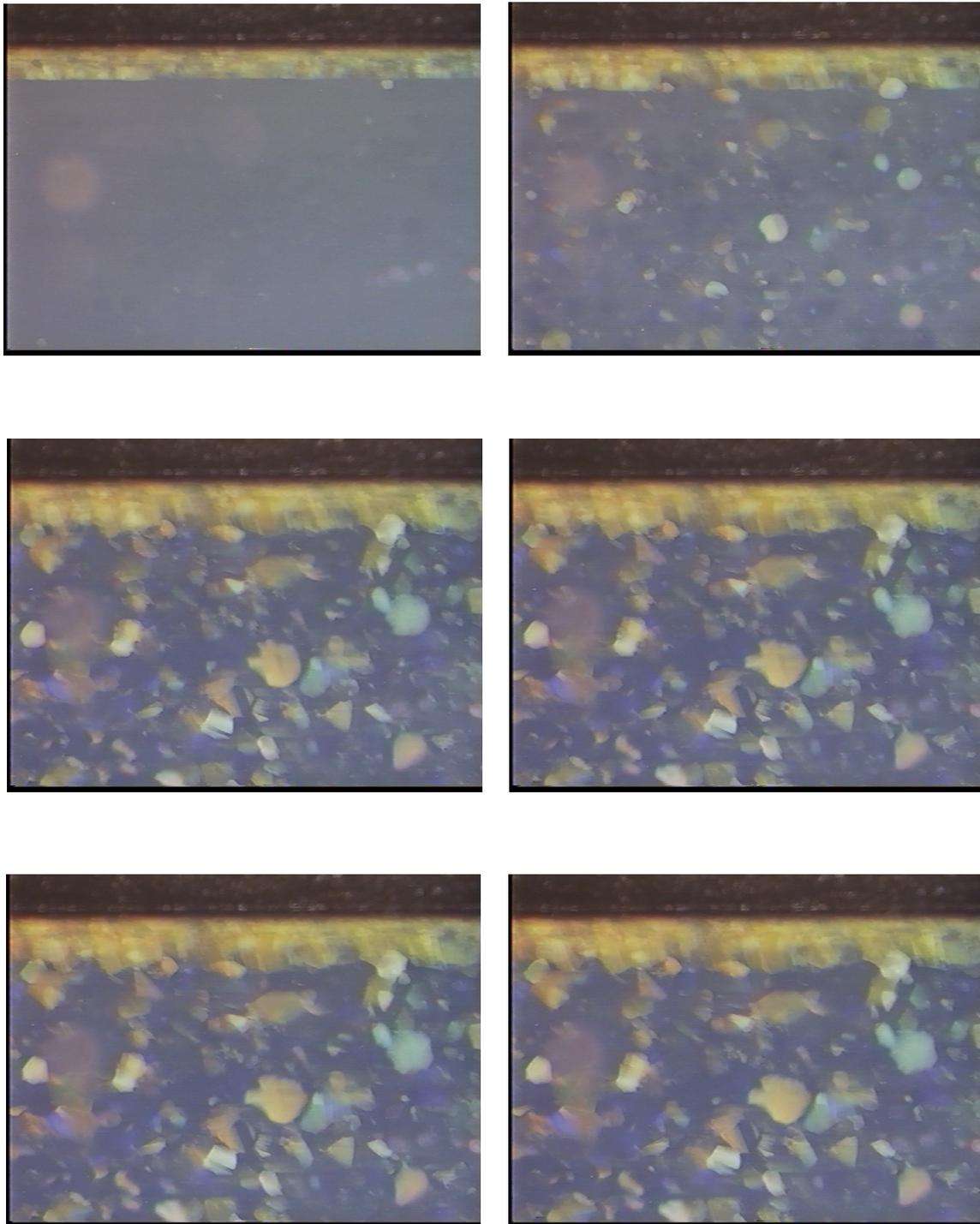


Abb. 5.10: BRAGG-mikroskopische Aufnahmen des epitaktischen Wachstums eines Wandkristalls in einer Suspension aus PS120-Partikeln, $n = 0,66 \mu\text{m}^3$. Zeiten nach Abschalten der Scherströmung (von links oben nach rechts unten): $t = 10\text{s}$, 20s , 30s , 40s , 50s , 60s . Zeitgleich mit der kristallisierenden Wandfront erscheinen homogen nukleierte Kristalle im Bulk; der Wandkristall „bleibt stecken“. Ein Einzelbild entspricht $1,96 \times 1,47 \text{ mm}^2$.

Die in den beiden Abbildungen dargestellten Szenarien entsprechen Untersuchungen, die kürzlich von LIU, SCHÖPE und PALBERG veröffentlicht wurden [liu02]. Diese untersuchten in ganz ähnlicher Weise wie in dieser Arbeit verschiedene Systeme kristallisierender PS-Teilchen und stellten dabei Korrelationen zwischen der Kristallmorphologie, dem Phasenverhalten und der Paarwechselwirkung in diesen Suspensionen fest. Insbesondere fanden sie fünf verschiedene morphologische Szenarien bei Meßreihen, in denen bei konstantem n die Salzkonzentration c_S systematisch variiert wurde⁵⁶; diese sind für die hier vorgestellten Messungen ebenfalls interessant, deshalb sollen die Ergebnisse kurz vorgestellt werden. Mit zunehmender Salzkonzentration c_S wurde folgendes gefunden:

- (a) Bei sehr niedrigem Salzgehalt unter vollentsalzten Bedingungen wird der Kristallisationsprozeß von homogener Kristallisation dominiert, der Wandkristall findet sich nur als dünne Schicht.
- (b) Bei steigendem Salzgehalt nimmt die homogene Nukleationsrate immer mehr ab; der heterogene Wandkristall kann sich in der Probe ausdehnen, gelegentlich werden auch große, homogen nukleierte Kristalle beobachtet.
- (c) Bei weiter anwachsendem c_S wird keine homogene Nukleation mehr beobachtet, die von oben und unten wachsenden Kristallfronten stoßen planar zusammen („sheet-like morphology“).
- (d) Wird eine bestimmte kritische Salzkonzentration überstiegen, wechselt die Morphologie plötzlich, und es werden im Koexistenzbereich kristallin-fluid einzelne, separat wachsende „Säulen“ von Kristallen beobachtet („tooth-like morphology“). Die Autoren bezeichnen diesen Übergang als „sheet-tooth morphology transition“.
- (e) Nahe am Gefrierpunkt tauchen dann nur noch kleine, vereinzelt an der Wand sich bildende Kristalle auf („cap-like morphology“).
- (f) Oberhalb der Gefrierkonzentration c_F ist dann – natürlich – die gesamte Suspension im fluiden Zustand.

Wendet man diese Beobachtungen auf die hier gezeigten Systeme an, so kann man Abb. 5.9 in das Szenario (c) einordnen; allerdings sieht man hier nicht ein planares Zusammenwachsen der Kristallfronten („sheet-like“), da hier der Wandkristall untersucht wurde, der an der schmalen Seite einer Rechteckzelle wächst, die andere Seite im Bild also noch „weit entfernt“ ist. Abb. 5.10 zeigt dagegen genau den Zustand (a); in anderen Meßreihen wurden auch Szenarien des Typs (d) und (e) gefunden, so daß die von LIU et al. berichteten Übergänge hier bestätigt werden können.

⁵⁶ Die Autoren bemerken, daß dieselbe Abfolge von morphologischen Übergängen auch bei konstantem c_S und variablem n gefunden wurde. Dies würde den hier vorgestellten Messungen entsprechen.

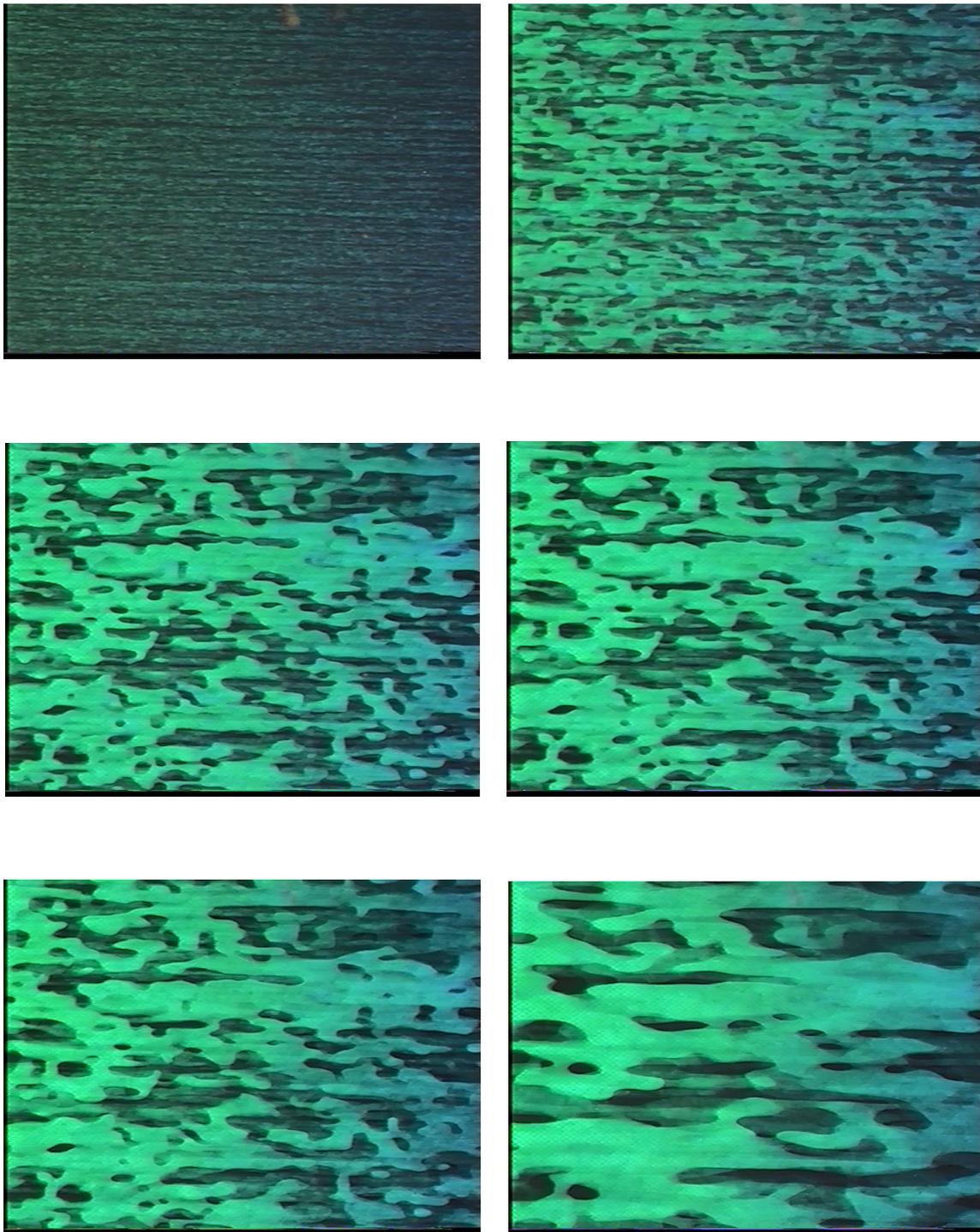


Abb. 5.11: BRAGG-mikroskopische Aufnahmen des epitaktischen Wachstums eines Wandkristalls in einer Suspension aus PS120-Partikeln. Zeiten nach Abschalten der Scherströmung (von links oben nach rechts unten): $t = 10\text{s}$, 60s , 120s , 180s , 240s , 1740s . Die Beleuchtung ist hier so gewählt, daß die BRAGG-Bedingung für eine der Zwillingsdomänen im parallel zur Papierebene liegenden Wandkristall erfüllt ist. Ein Einzelbild entspricht $1,96 \times 1,47 \text{ mm}^2$.

Es soll noch bemerkt werden, daß LIU et al. interessanterweise einen Zusammenhang finden zwischen den morphologischen Übergängen einerseits (Einsetzen der homogenen Nukleation bzw. sheet-tooth-morphology transition) und den thermodynamisch berechneten Phasenübergängen andererseits. Vergleicht man im $k_B T / U(\bar{d}) - \lambda$ -Diagramm (siehe Kap. 2.2.2) die Phasengrenzen von ROBBINS, KREMER und GREST [rob88] sowie von MEIJER und FRENKEL [mei91] mit den Werten für die experimentell gefundenen Übergänge, so liegen diese zwar etwas unterhalb der vorhergesagten Phasenübergangslinie⁵⁷, folgen dieser jedoch in ihrem Verlauf, unabhängig von der Art des Übergangs, d.h. es scheint eine Korrelation zwischen der (von der Kinetik kontrollierten) Morphologie und den (thermodynamisch kontrollierten) Phasengrenzen im Phasendiagramm zu geben. Diesem interessanten Zusammenhang kann hier nicht weiter nachgegangen werden.

5.2.2.2 Reifung von Zwillingsdomänen

Der Vollständigkeit halber soll hier ebenfalls noch der zeitliche Ablauf der Kristallisation dargestellt werden, wie er sich bei Beobachtung der lateralen Zwillingsdomänenstruktur ergibt. Abb. 5.11 zeigt eine entsprechende Abfolge von Aufnahmen für Zeiten von $t = 10$ s – $t = 1740$ s. Die Probe wird hier so beleuchtet, daß für eine Zwillingsdomäne des Wandkristalls, der in diesem Fall in der Papierebene liegt, die BRAGG-Bedingung erfüllt ist.

Man beobachtet zu frühen Zeiten ein streifiges, manchmal perlenschnurartiges Muster, das in x -Richtung, also in Richtung des Flusses der Scherströmung, über das ganze Bild ausgedehnt ist. Im Laufe der Kristallisation entwickeln sich durch Reifung längliche, anisotrope Domänen, die im allgemeinen in x -Richtung sehr viel weiter ausgedehnt sind als in y -Richtung. Die Domänen wachsen auch dann noch, wenn die Kristallisation in der Zelle an sich längst abgeschlossen ist; selbst zu sehr späten Zeiten läßt sich gegenüber der vorhergehenden Aufnahme ein Wachstum feststellen.

Dies alles steht in qualitativer Übereinstimmung mit den oben bereits erwähnten Messungen von MAAROUFI et al. [maa97, maa98], allerdings gibt es auch einige deutliche qualitative Unterschiede. MAAROUFI et al. beobachten nicht wie hier zu Beginn ein streifenartiges Muster, sondern kleine rundliche bzw. irreguläre Domänen, die manchmal jedoch auch in Reihen parallel zur Fließrichtung angeordnet sind. Durch LIFSHITZ-ALLEN-CAHN-Reifung (siehe Kap. 4.2.2, $x(t)$ bzw. $y(t) \propto t^{1/2}$) ergeben sich hier zwar auch im Laufe der Zeit anisotrope Zwillingsdomänen, jedoch wurde für das Verhältnis der Ausdehnungen in x - und y -Richtung ein Wert von höchstens 2 festgestellt. Wenn auch keine quantitative Analyse durchgeführt wurde, so stellt man schon durch eine visuelle Inspektion von Abb. 5.11 fest, daß für die hier dargestellten Messungen dieses Verhältnis sehr viel größer ist. Man kann daraus schließen, daß die Anisotropie der Reifungsgeschwindigkeit in unserem Fall noch sehr viel stärker ausgeprägt ist als in den früheren Untersuchungen. Vermutlich wird diese Anisotropie durch strukturelle

⁵⁷ Daraus schließen die Autoren, daß die im Experiment vorliegenden Kristalle weniger stabil sind als von der Theorie vorhergesagt.

Unterschiede in den zwischen zwei Zwillingsdomänen gelegenen Domänenwänden für die beiden verschiedenen Richtungen verursacht.

Ein weiterer wichtiger Unterschied ist das Fehlen des Abbruchs der Reifung nach einigen hundert Sekunden, so wie es von MAAROUFI et al. festgestellt wurde. Dies war ein überraschender Befund, da entsprechend dem $t^{1/2}$ -Gesetz der LIFSHITZ-ALLEN-CAHN-Theorie zwar eine Verlangsamung der Reifung, aber kein Abbruch erwartet wird. Die Autoren vermuten in [maa01a, maa01b] als Ursache die notwendige kollektive Umlagerung von Teilchen während des Reifungsprozesses über die gesamte Kristalldicke $z(t)$ und dann bei wachsendem $z(t)$ eine exponentielle Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit durch einen immer schwieriger zu aktivierenden Übergangszustand höherer Grenzflächenenergie. Dies wird bei der vorliegenden Messung nicht beobachtet; jedoch reichen unsere Daten, die zur Analyse des $z(t)$ -Wachstums bestimmt waren, hier nicht aus, um nähere Aussagen treffen zu können.

5.2.2.3 Kristallwachstum und Auswertung

Im weiteren soll nun die Analyse und Auswertung des Kristallwachstums am Beispiel des Systems PS120 beschrieben werden. In Abhängigkeit von der Dichte werden die Aufnahmen gemäß den in Kap. 8.2 beschriebenen experimentellen Verfahren ausgewertet, bei denen ausschließlich Standardtechniken der Mikroskopie und computerunterstützten Bildverarbeitung zum Einsatz kommen. Bestimmt wird dabei die Ausdehnung der Kristallfront $d(t)$, diese wird gegen t aufgetragen. Das Resultat dieser Analysen ist in Abb. 5.12 sowie Abb. 5.13 zu sehen. Entsprechend den unterschiedlichen Morphologien, die in Kap. 5.2.2.1 beschrieben wurden, sind die Wachstumskurven in zwei verschiedene Darstellungen aufgeteilt.

Abb. 5.12 zeigt die Wachstumskurven, die den Szenarien (b) bzw. (c) entsprechen, also bei dominierender heterogener Kristallisation. Das Wachstum kommt hier erst zum Stillstand, wenn die 4 verschiedenen Wandkristalle zusammenwachsen. Erstaunlicherweise ist bei der niedrigsten Teilchenzahldichte $n = 0,39 \mu\text{m}^{-3}$ ein schnelleres Kristallwachstum zu beobachten als bei der zweitniedrigsten Dichte $n = 0,53 \mu\text{m}^{-3}$. Die Ursache dafür ist nicht klar; ein Meßfehler kann jedoch ausgeschlossen werden. Mit steigender Teilchenzahldichte beschleunigt sich das Kristallwachstum, bis bei $n \approx 0,6 \mu\text{m}^{-3}$ die größte Steigung und damit die größte Wachstumsgeschwindigkeit erreicht ist. Alle Wachstumskurven brechen bei einer Ausdehnung des Kristalls von ca. $450 \mu\text{m}$ ab und zeigen anschließend ein näherungsweise konstantes, manchmal auch etwas abfallendes Verhalten.

Ein ganz anderes Bild zeigt sich bei denjenigen n , bei denen die homogene Nukleation bereits merklich einsetzt. Dies ist für $n = 0,66 \mu\text{m}^{-3}$, $0,70 \mu\text{m}^{-3}$ und $0,76 \mu\text{m}^{-3}$ der Fall (Abb. 5.13). Die Meßpunkte verlaufen nur zu Beginn bis ca. 25 s linear; anschließend verlangsamt sich das Wachstum immer mehr, bis es bei einer Dicke der Kristallfront von $d(t) = 150 \mu\text{m} - 180 \mu\text{m}$ endet. Die Streuung ist hier höher als in der vorher gezeigten Abbildung, da die homogenen Kristalle, die das Bild ausfüllen, die Bestimmung der Ausdehnung des Wandkristalls schwieriger machen. Aus demselben Grund sind, vor allem für spätere Zeiten, die Meßfehler hier deutlich größer.

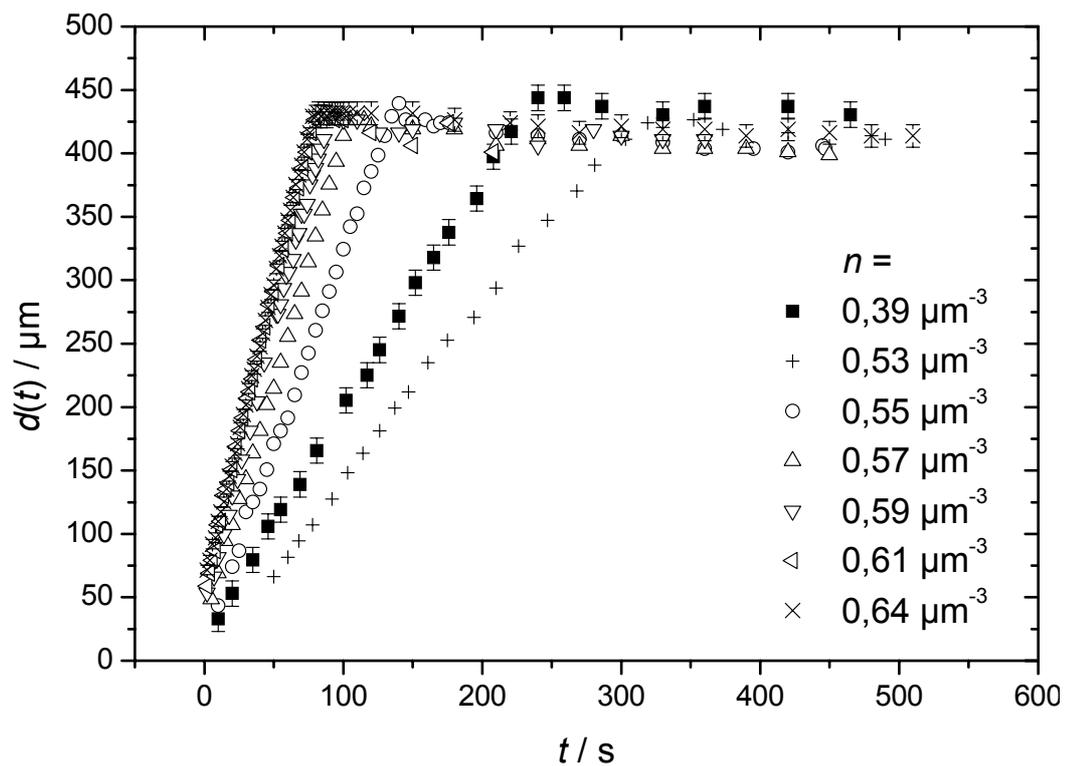


Abb. 5.12: Zeitliche Entwicklung der Kristallfront $d(t)$ für verschiedene Teilchenzahldichten (Probe PS120). Die homogene Nukleation hat noch nicht eingesetzt.

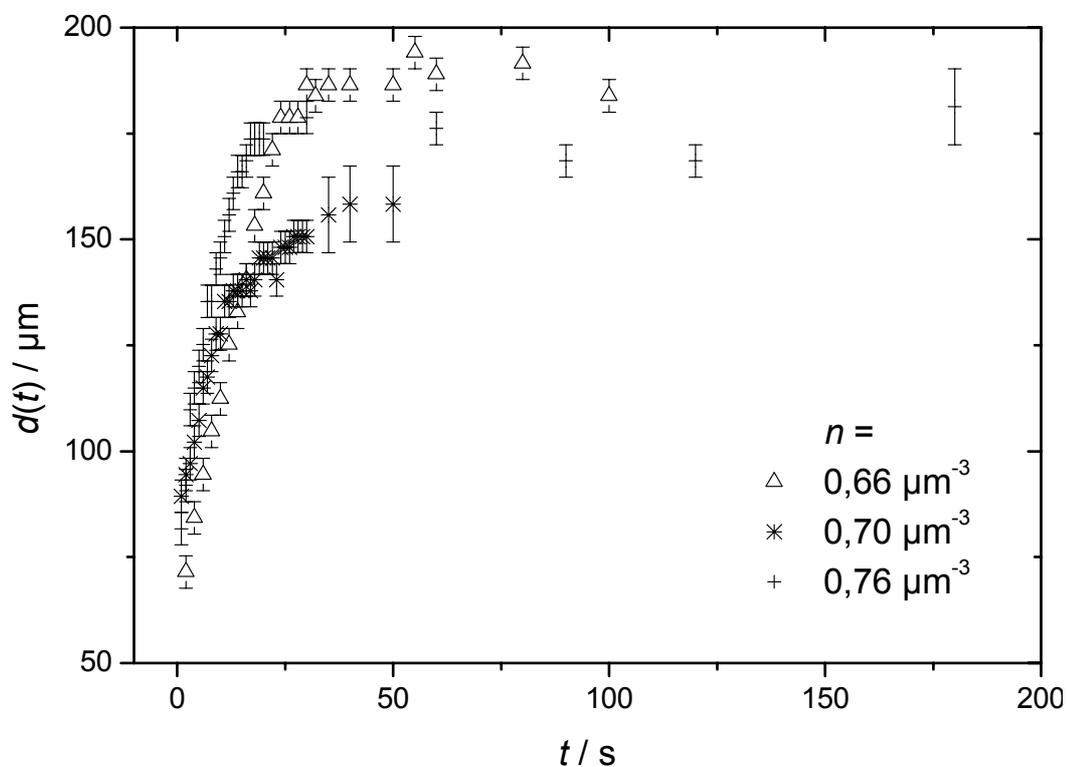


Abb. 5.13: Zeitliche Entwicklung der Kristallfront $d(t)$ für verschiedene Teilchenzahldichten (Probe PS120) bei einsetzender homogener Nukleation.

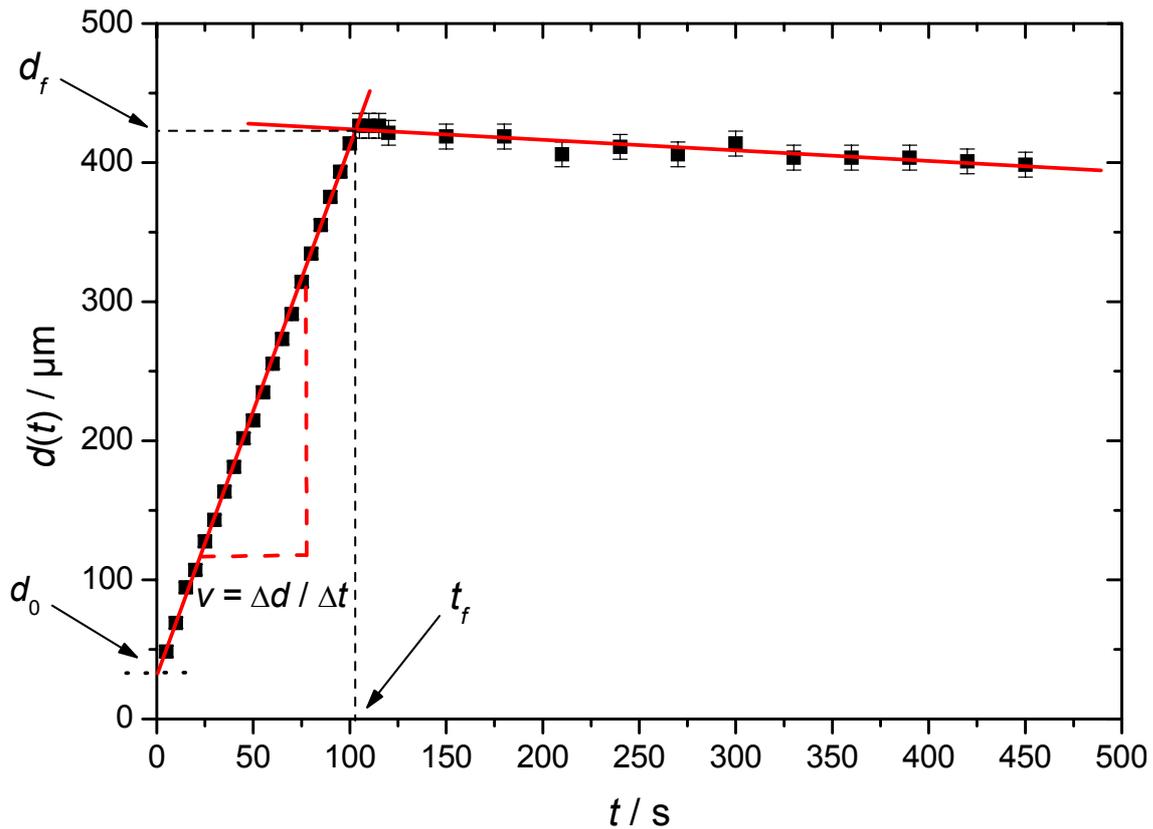


Abb. 5.14: Bestimmung der physikalischen Parameter aus den Messreihen (hier für $n = 0,57 \mu\text{m}^{-3}$): Wachstumsgeschwindigkeit $v = \Delta d / \Delta t$, Anfangsdicke der Kristallfront $d_0 = d(t = 0)$, Endzeitpunkt des Kristallwachstums t_f und Enddicke $d_f = d(t = t_f)$.

Die aus diesen Meßreihen bestimmten physikalischen Parameter sind in Abb. 5.14 am Beispiel einer einzelnen Meßreihe aus Abb. 5.12 erläutert. Zunächst werden die beiden unterschiedlichen Zeitbereiche mit Hilfe linearer Regression durch Geraden angenähert. Aus der Steigung der ersten Geraden (also derjenigen, die das Kristallwachstum beschreibt) erhält man die Wachstumsgeschwindigkeit $v = \Delta d / \Delta t$, aus dem y -Achsenabschnitt bei $t = 0$ die Anfangsdicke d_0 des Wandkristalls. Der Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt schließlich den Zeitpunkt der Beendigung des Kristallwachstums t_f mit der zugehörigen Kristallgröße $d_f = d(t = t_f)$.

Man sieht in Abb. 5.14 sehr deutlich, daß die zweite Gerade eine, wenn auch geringe, negative Steigung besitzt; dies ist für die meisten anderen Meßreihen ebenfalls der Fall. Zurückzuführen ist dies auf eine gewisse Unschärfe der Kristallfront in den späten Stadien der Kristallisation, wenn die vier Wandkristalle zusammengewachsen sind. Die Grenze Kristall-Fluid scheint dann etwas „durchsichtiger“ oder etwas komprimiert zu werden, was man möglicherweise auf Teilchen-Umordnungs- oder Reifungsprozesse in der Grenzfläche der Kristalle beim Zusammenwachsen zurückführen kann. Die veränderte Kristallstruktur dort entspricht dann nicht mehr der BRAGG-Bedingung des eingestrahelten Lichtes, und die Ausdehnung geht

scheinbar zurück. Auf dieses - sicherlich interessante - Phänomen wird im folgenden nicht weiter eingegangen.

Bemerkt werden soll noch, daß die beschriebene Auswertung für die drei in Abb. 5.13 dargestellten Meßreihen natürlich sehr von der Wahl der Datenpunkte für die lineare Regression abhängt, da zwei deutlich getrennte Zeitbereiche nicht auszumachen sind. Deshalb gibt es in diesen Fällen in den nachfolgenden Ergebnissen zu einer Teilchenzahldichte n manchmal mehrere Meßpunkte; dies soll die Schwankung verdeutlichen, die das Einsetzen der homogenen Nukleation mit sich bringt, weitere Schlußfolgerungen werden daraus nicht gezogen.

5.2.2.4 Wachstumsgeschwindigkeiten und weitere Parameter

Die Ergebnisse dieser Auswertungen für die Teilchensorte PS120 sind nun in Abb. 5.15 - Abb. 5.18 zusammengestellt.

Für das Kristallwachstum zeigt die Auftragung der Wachstumsgeschwindigkeiten v_{110} gegen die Teilchenzahldichte n in Abb. 5.15 das typische Verhalten, wie es auch schon von WÜRTH et al. [wür95a, wür95b] und MAAROUFI et al. [maa97, maa98, maa01a, maa01b] gefunden wurde.

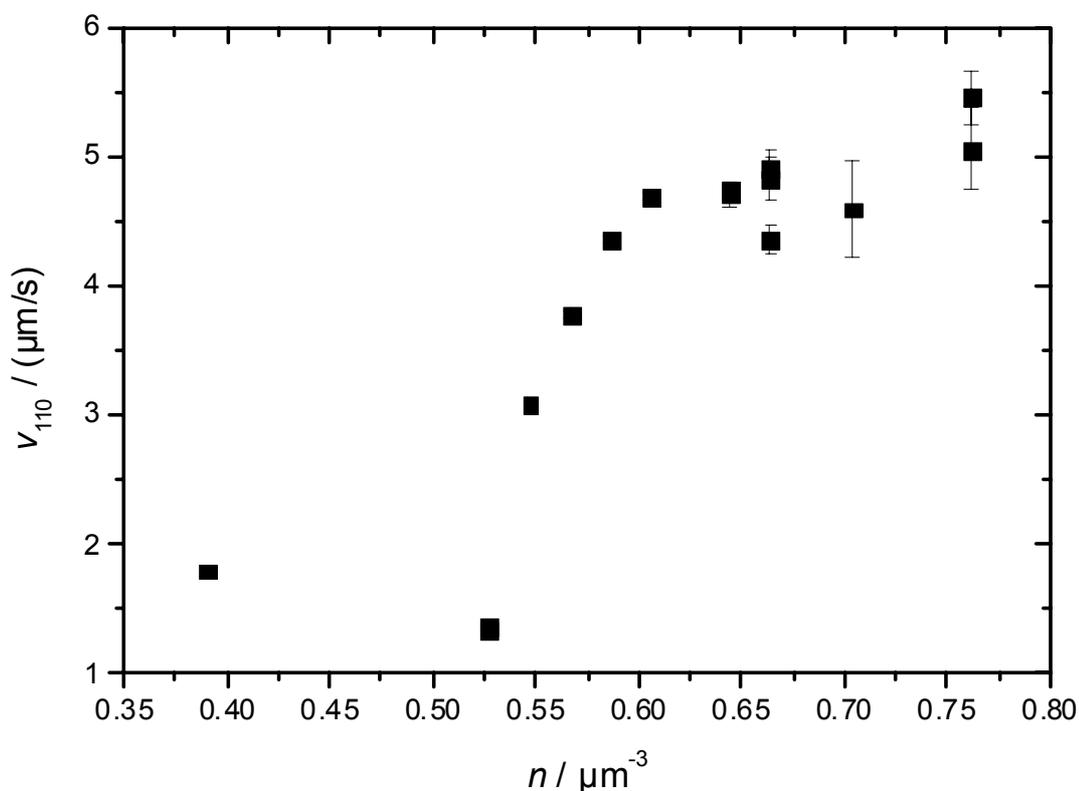


Abb. 5.15: Wachstumsgeschwindigkeit v_{110} eines heterogenen Wandkristalls der Teilchensorte PS120 in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte n .

Die Daten zeigen das typische WILSON-FRENKEL-artige Ansteigen der Wachstumsgeschwindigkeiten für kleine n sowie die Sättigung bei großen n . Ausgenommen ist hier wieder der Meßpunkt bei $n = 0,39 \mu\text{m}^{-3}$, dessen v_{110} , so wie man es bereits in Abb. 5.12 erkennen konnte, einen wesentlich größeren Wert zeigt, als zu erwarten war. Die Endgeschwindigkeit von $v_{110,\infty} \approx 5 \mu\text{m s}^{-1}$ ist etwas größer als der von MAAROUFI et al. gemessene Wert von $v_{110,\infty} = (3,9 \pm 0,1) \mu\text{m s}^{-1}$. Auf eine Auswertung mit Hilfe der reskalierten Energiedichte Π^* wird bei dieser Beispielmessung verzichtet.

Eng verbunden mit der Darstellung der Wachstumsgeschwindigkeiten ist der Endzeitpunkt des Kristallwachstums t_f . Bei linearem Wachstum, wie es bei der hier verwendeten Auswertungsmethode vorausgesetzt wird, sollte sich eine reziproke Abhängigkeit der beiden Größen v_{110} und t_f ergeben, und zwar für die Meßpunkte, bei denen noch keine homogene Nukleation eingesetzt hat und deshalb die Enddicke d_f des Kristalls gleich ist⁵⁸. Dies bestätigt sich, wie in Abb. 5.16 gezeigt ist. Analog zum Anstieg von v_{110} nimmt t_f von ca. 300 s auf bis zu 80 s ab (ausgenommen wieder die Messung bei $n = 0,39 \mu\text{m}^{-3}$). Die drei letzten Datenpunkte liegen, wie zu erwarten war, deutlich niedriger und kennzeichnen hier das frühere Abbrechen des Wandkristallwachstums.

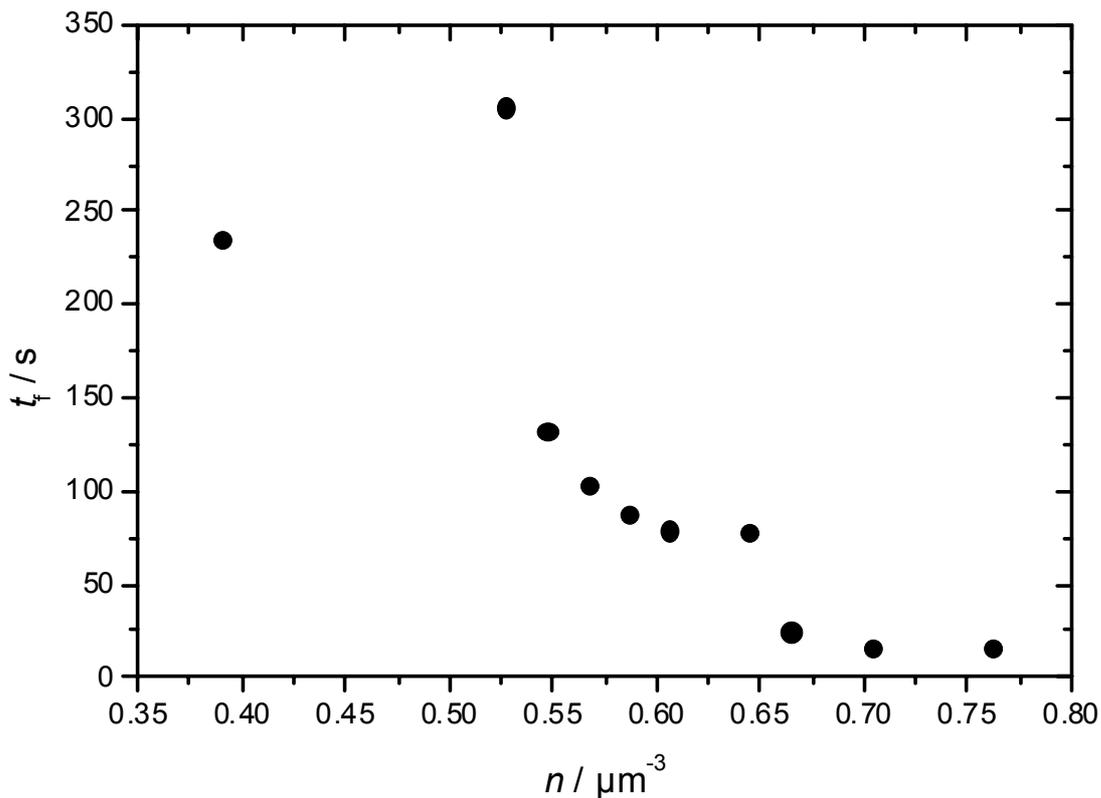


Abb. 5.16: Endzeitpunkt des Kristallwachstums t_f für die Probe PS120 in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte n .

⁵⁸ Da jedoch die Anfangsdicke des Kristalls d_0 variabel ist, wird dieses nur näherungsweise der Fall sein.

Abb. 5.17 zeigt die Anfangsdicke d_0 des Wandkristalls in Abhängigkeit von n . Es handelt sich hierbei um eine wandstabilisierte Schichtstruktur von vorgeordneten Lagen von Teilchen, die durch die Scherströmung nicht in den fluiden Zustand gebracht werden. d_0 steigt mit wachsendem n näherungsweise linear an und erreicht bei den höchsten Dichten einen Wert von fast 100 μm . Offenbar erhöht also eine wachsende Teilchenzahldichte n den stabilisierenden Effekt der Gefäßwand auf die Vorordnung der Schichten; derselbe Effekt wurde auch von LIU [liu03] beobachtet.

Als letzte physikalische Größe ist in Abb. 5.18 die Endausdehnung des Wandkristalls d_f dargestellt. Diese zeigt noch einmal deutlich die unterschiedlichen Szenarien der Kristallisation, einerseits das ausschließliche Wachsen eines Wandkristalls, andererseits das Nebeneinander von Wand- und homogenen Kristallen.

Da die Teilchensorte PS120 hier zum „Einüben“ der notwendigen experimentellen Prozeduren und darüber hinaus bereits von anderen Autoren untersucht wurde, sollen weitergehende Analysen des beobachteten Kristallisationsszenarios unterbleiben. Im folgenden Abschnitt werden jedoch nochmals für ein anderes einkomponentiges System, nämlich PS156, ähnliche Messungen diskutiert, da dieses ebenfalls für die Mischsysteme in Kap. 5.3 verwendet wurde.

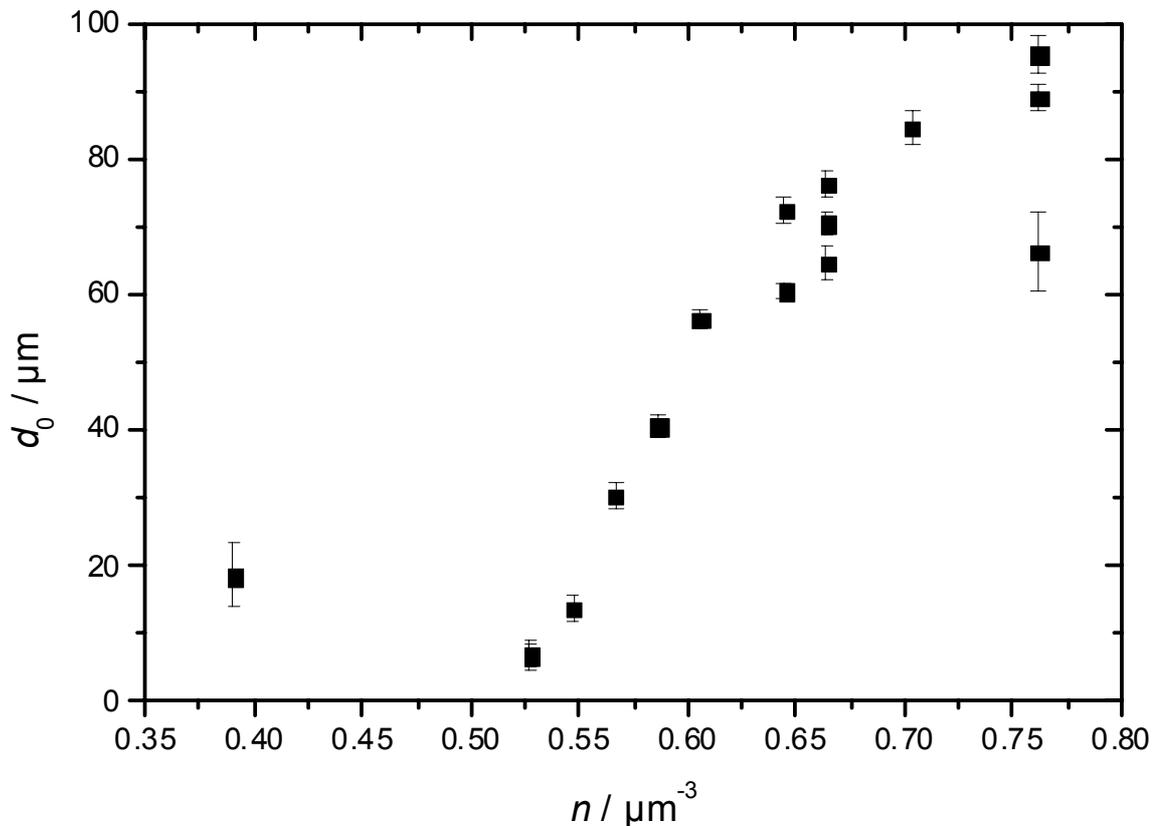


Abb. 5.17: Anfangsdicke d_0 des Wandkristalls für PS120 in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte n .

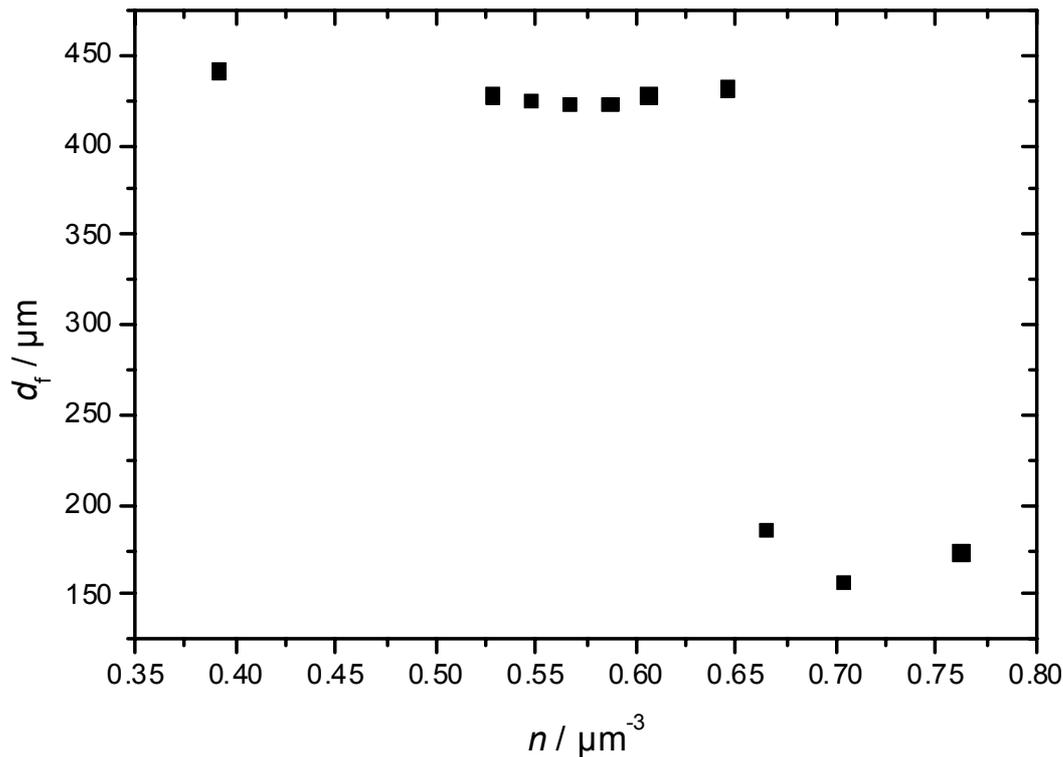


Abb. 5.18: Enddicke d_f des Wandkristalls für PS120 in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte n .

5.2.3 PS156

Die Messungen an diesem System (zu den Daten der Teilchensorte siehe wiederum Kap. 8.2.1) wurden mit den gleichen experimentellen Techniken und Auswertungsmethoden durchgeführt wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben. Dementsprechend werden hier nur die Meßergebnisse vorgestellt und diskutiert.

5.2.3.1 Kristallwachstum

Im Gegensatz zum vorherigen konnten hier nicht nur zwei, sondern sogar drei Wachstumsszenarien beobachtet werden.

Da der Koexistenzbereich kristallin-fluid bei PS156 relativ breit ist, können darin ebenfalls Wachstumskurven aufgenommen werden; dies entspricht dem von LIU et al. [liu01] eingeführten Szenario (d). Die Messungen (Abb. 5.19) zeigen dies deutlich: für die niedrigste Dichte $n = 0,09 \mu\text{m}^{-3}$ zeigt sich der Wandkristall nur als dünne Schicht, dessen Wachstum bereits bei einer Dicke von $d_f \approx 100 \mu\text{m}$ aufhört. Bei einer etwas höheren Dichte von $n = 0,12 \mu\text{m}^{-3}$ wächst der Kristall sehr viel länger und mit größerer Ausdehnung; man kann hier sehr schön sehen, daß das Wachstum zeitlich nicht linear verläuft, sondern sich verlangsamt, bis es bei $d_f \approx 250 \mu\text{m}$ zum Stillstand kommt.

Dagegen bietet sich bei Teilchenanzahldichten oberhalb des Schmelzpunktes, wenn die Probe im Gleichgewicht also völlig durchkristallisiert, das gewohnte Bild des linearen Wachstums (Abb. 5.20), das mit wachsendem n schneller wird und schließlich sättigt.

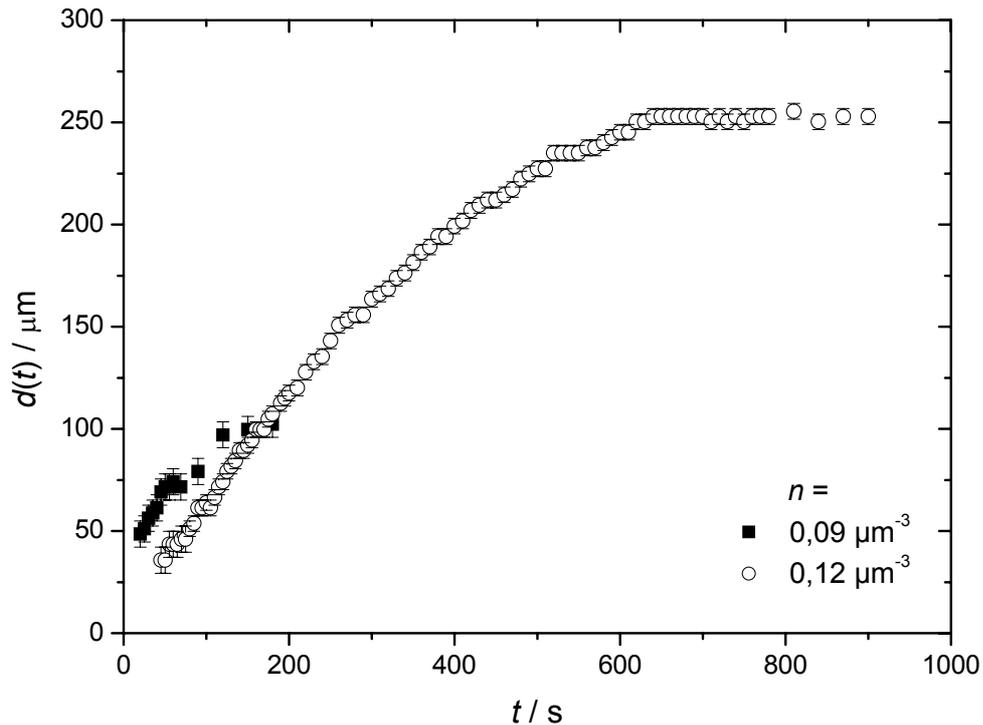


Abb. 5.19: Ausdehnung des Wandkristalls $d(t)$, aufgetragen gegen die Zeit, für die Probe PS156 im Koexistenzbereich kristallin – fluid. Der Kristallisationsmechanismus entspricht dem in Kap. 5.2.2.1 dargestellten Szenario (d) von LIU et al. [liu02, liu03].

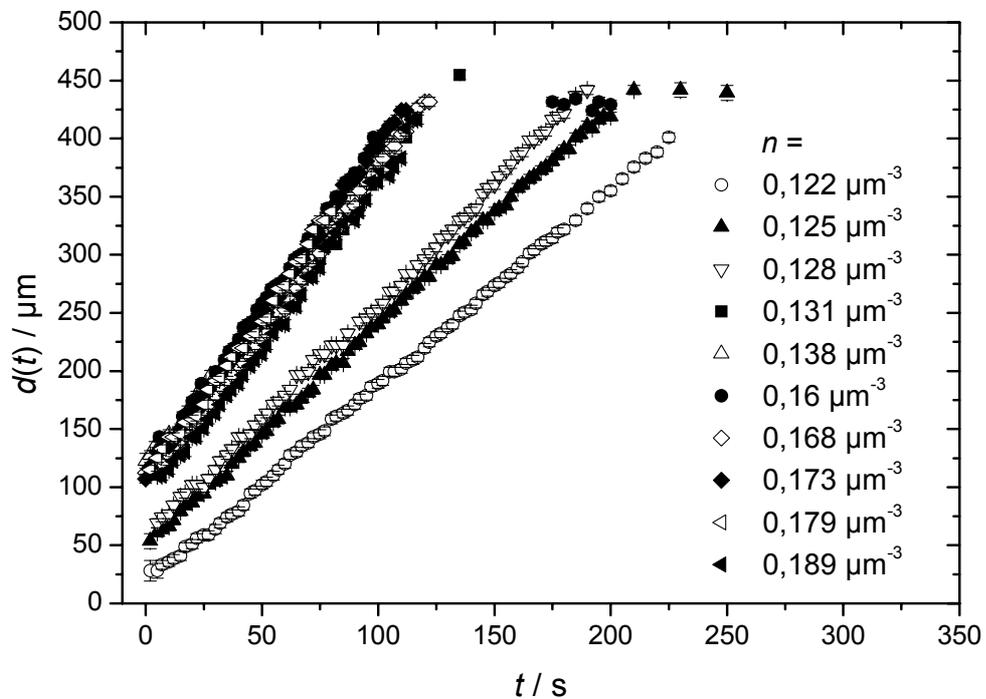


Abb. 5.20: Dicke des Wandkristalls $d(t)$ als Funktion der Zeit t für PS156; es liegt ausschließlich der Wandkristall in der Probe vor. Aus experimentellen Gründen wurden nicht alle Messungen bis zu langen Zeiten verfolgt, so daß nur für einige Meßreihen die Endausdehnung d_f im Diagramm sichtbar wird.

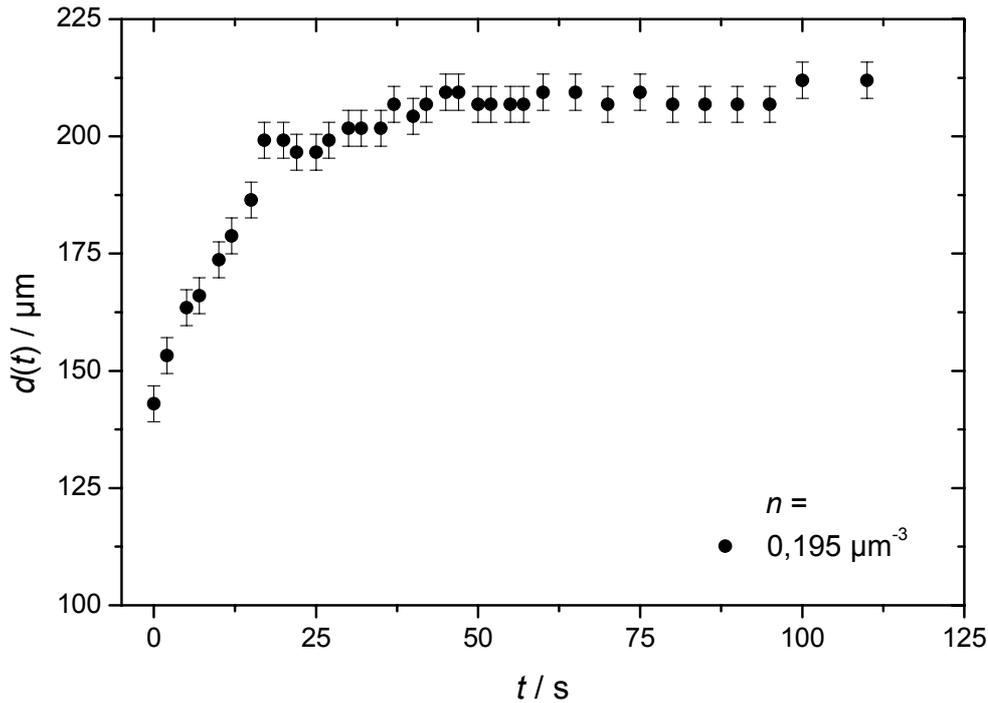


Abb. 5.21: Ausdehnung des Wandkristalls $d(t)$ in PS156 bei vorhandener homogener Nukleation. Das Wachstum wird hier sehr schnell durch die entstehenden homogenen Kristallite gestoppt.

Abb. 5.21 zeigt schließlich noch der Vollständigkeit halber eine Wachstumskurve, bei der die homogene Kristallisation im Bulk bereits wieder eingesetzt hat. Das Wachstum kommt hier wieder sehr schnell zum Stillstand, nur zu Beginn bis $t \approx 20$ s ist noch ein linearer Anstieg der Kristallausdehnung zu beobachten.

Die Änderungen von einem linearen Wachstum oberhalb des Koexistenzbereiches zu einem sich verlangsamen im Koexistenzbereich ist durch eine Änderung des Wachstums-Szenarios verursacht. Oberhalb des Schmelzpunktes ist das Wachstum reaktionsgesteuert, d.h. nur bestimmt durch den Einbau von Partikeln aus der Schmelze direkt an der Oberfläche des Kristalls, wie es in Kap. 4.2.2 für die Hartkugelloide bereits beschrieben wurde. Es gibt hier keinen Dichteunterschied zwischen Fluid und Kristall, daraus resultiert ein Wachstumsgesetz $d \propto t$ und damit eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit.

Im Koexistenzbereich hingegen existiert ein Dichteunterschied zwischen kristalliner und fluider Phase. Die Partikel müssen vor dem Einrasten in den Kristall erst diffusiv an die Kristalloberfläche herantransportiert werden; im Idealfall eines davon dominierten Kristallwachstums ergäbe sich als Wachstumsgesetz $d \propto t^{1/2}$ als Grenzfall des diffusionsbegrenzten Wachstums. Auf jeden Fall führt dies zu Abweichungen vom linearen Verhalten.

Eine weitere Ursache für die Abweichungen ist, daß sich das System im Laufe des Wachstums dem Endzustand aus Kristall + Fluid nähert. Während der Kristall wächst, nimmt die chemische Potentialdifferenz der restlichen, immer verdünnteren Schmelze im Vergleich zum Kristall ab. Ist schließlich der Kristallanteil erreicht, der dem Phasenzustand der Suspen-

sion bei einer bestimmten Teilchenzahldichte n entspricht, so endet das Wachstum. Diesem Prozeß entspricht ein sich exponentiell verlangsamendes Zeitgesetz.

Eine Gültigkeit des WILSON-FRENKEL-Gesetzes ist nach dem vorher diskutierten im Koexistenzbereich also nicht unbedingt zu erwarten, wie dies auch bereits in Kap. 5.2.1.2 diskutiert wurde; dies wird sich im folgenden noch als wichtig erweisen.

5.2.3.2 Wachstumsgeschwindigkeiten

Bestimmt man schließlich die Wachstumsgeschwindigkeiten auf die übliche Weise, ergeben sich die Werte in Abb. 5.22, diesmal dargestellt in logarithmischer Auftragung. Man beobachtet auch hier einen Anstieg mit anschließender Sättigung der Werte. Als Grenzgeschwindigkeit ergibt sich $v_{110,\infty} \approx 2,8 \mu\text{m/s}$, dieser Wert ist nur fast halb so groß wie der in Kap. 5.2.2.4 für die Teilchensorte PS120 festgestellte.

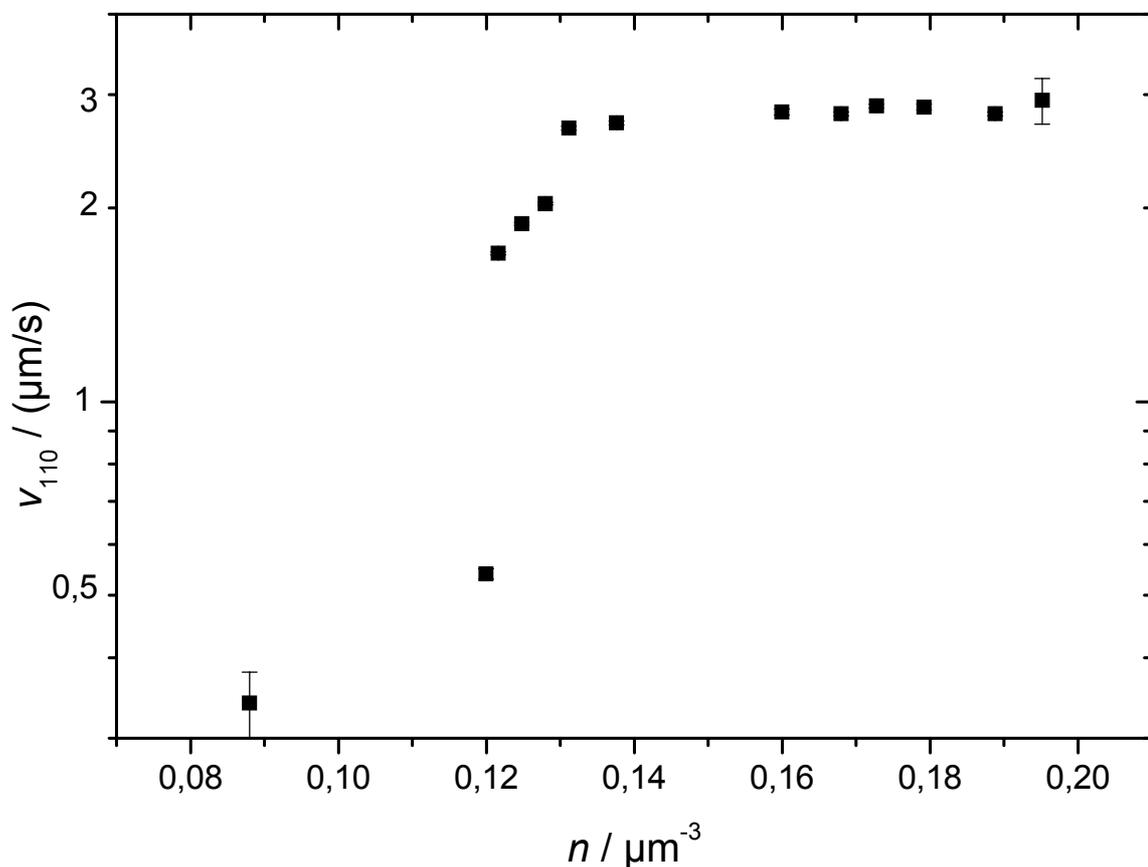


Abb. 5.22: Wachstumsgeschwindigkeiten im System PS156 in Abhängigkeit von der Teilchenzahldichte n in logarithmischer Darstellung. Der zweite Wert in Koexistenz bei $n = 0,12 \mu\text{m}^{-3}$ wurde durch Anpassung eines Polynoms und Bestimmen der Anfangssteigung berechnet. Für den letzten Wert ($n = 0,20 \mu\text{m}^{-3}$) wurde nur der erste lineare Anstieg in Abb. 5.21 zur Auswertung herangezogen.

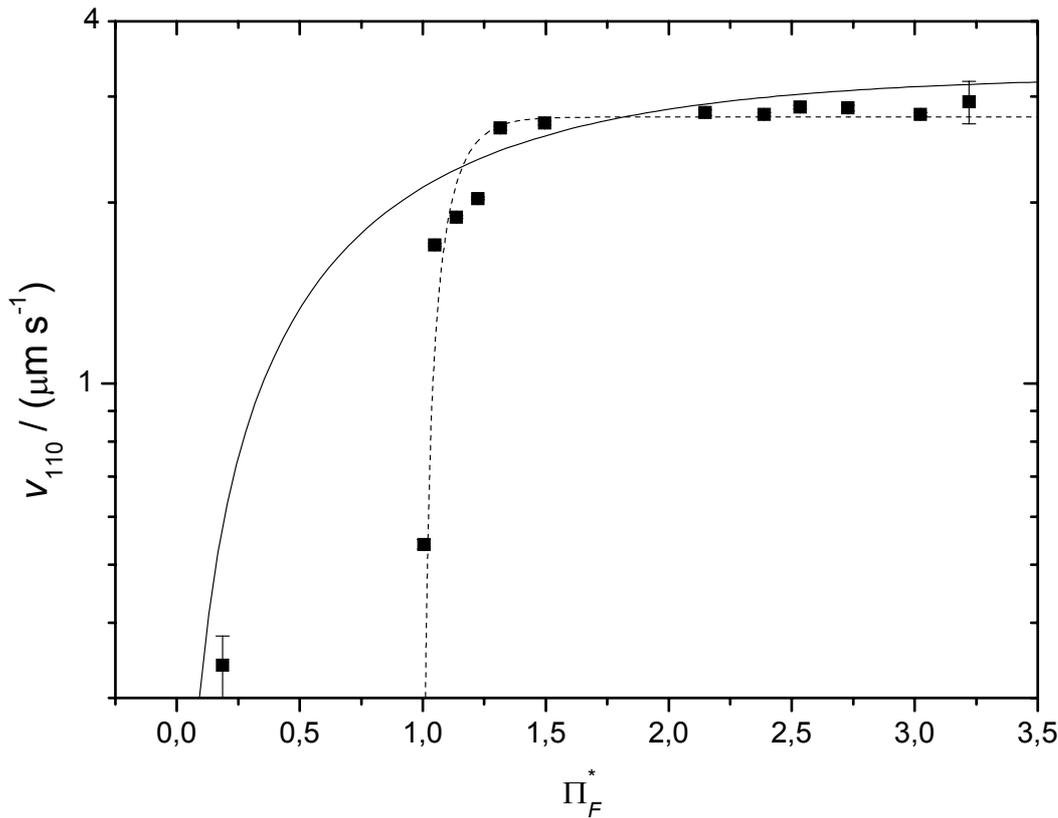


Abb. 5.23: Wachstumsgeschwindigkeiten im System PS156, aufgetragen gegen Π_F^* . Die durchgezogene Linie zeigt die WILSON-FRENKEL-Anpassung bezogen auf Π_F , die gestrichelte bezogen auf den Schmelzpunkt.

Fitparameter: (—) $v_{110,\infty} = (3,3 \pm 0,4) \mu\text{m s}^{-1}$, $B = (1,1 \pm 0,3) k_B T$
 (----) $v_{110,\infty} = (2,8 \pm 0,1) \mu\text{m s}^{-1}$, $B = (10,8 \pm 2,5) k_B T$

Zur weiteren Auswertung wird die reskalierte Energiedichte Π_F^* für das System berechnet, wobei als Gefrierpunkt der Wert $n_F = 0,08 \mu\text{m}^{-3}$ benutzt wird.

Abb. 5.23 zeigt die resultierenden Wachstumsgeschwindigkeiten, aufgetragen gegen Π_F^* . Die durchgezogene Linie gibt den WILSON-FRENKEL-Fit bezogen auf n_F wieder, die gestrichelte den Fit bezogen auf den Schmelzpunkt (bei $n_m \approx 0,12 \mu\text{m}^{-3}$). Man sieht wiederum, daß die thermodynamisch inkonsistente Verwendung von Π_M^* für den Fit eine gute Beschreibung der Daten ergibt. Bei der thermodynamisch konsistenten Anpassung mit Hilfe von Π_F^* erfolgt das Wachstum dagegen über die Koexistenz hinweg wesentlich langsamer als vorausgesagt.

Alle bisher für geladene Systeme vorgestellten Daten sind in Abb. 5.24, aufgetragen gegen $\Delta\mu$, zusammen mit den WILSON-FRENKEL-Fits zu sehen. Dargestellt sind die Messungen von AASTUEN et al. (PS91, [aas86]), WÜRTH et al. (PS109, [wür95a]), MAAROUFI et al. (PS120, [maa98, maa01a, maa01b]) sowie die Daten für PS156 aus Abb. 5.23. Wieder sind die Schmelzpunkte der einzelnen Teilchensysteme durch Pfeile markiert. Die Begrenzung der Gültigkeit des WILSON-FRENKEL-Gesetzes ist hier besonders für Proben wie PS156 zu erkennen, die einen breiten Koexistenzbereich besitzen.

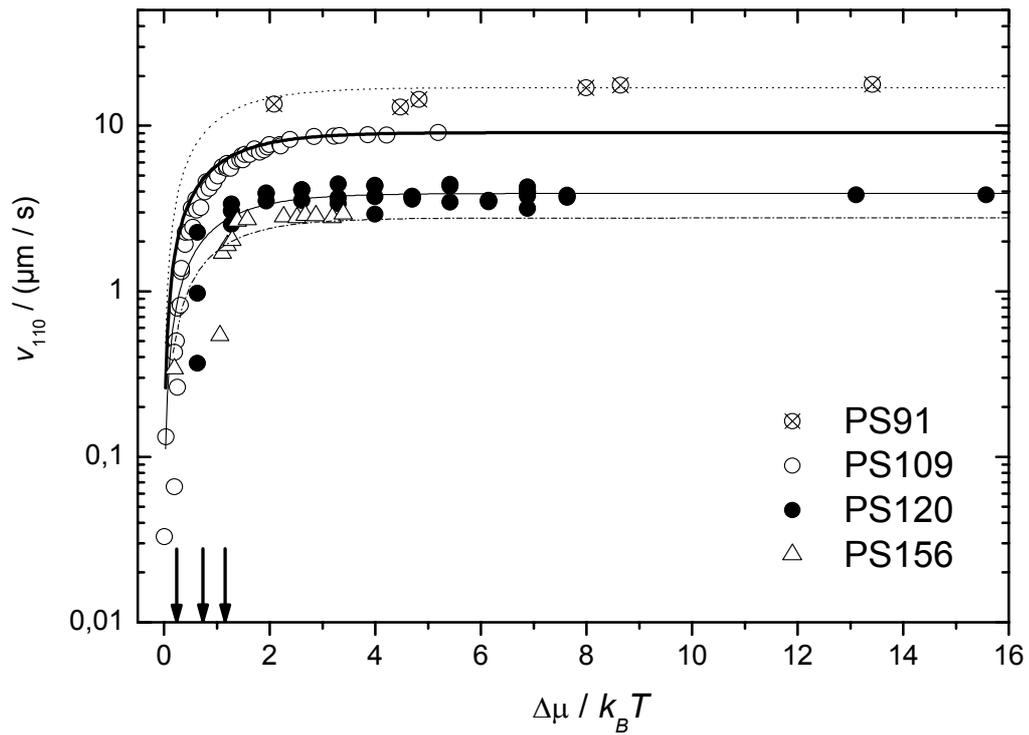


Abb. 5.24: Wachstumsgeschwindigkeiten für die geladenen Systeme, aufgetragen gegen $\Delta\mu$. Die WILSON-FRENKEL-Fits sind als Linien ebenfalls eingetragen. Die Pfeile geben die Schmelzpunkte der Systeme wieder, von links nach rechts PS109, PS120 und PS156. Für PS91 liegen dafür keine Angaben vor.

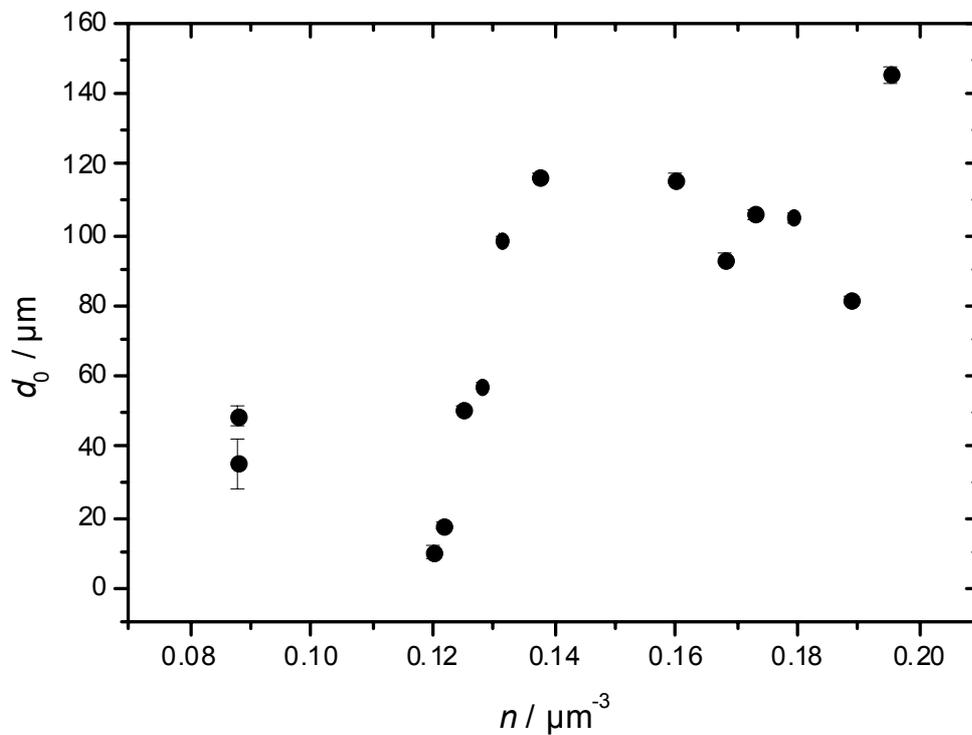


Abb. 5.25: Anfangsdicke d_0 des Wandkristalls für die Teilchensorte PS156. Bezüglich der Bestimmung der Werte bei niedrigen und hohen n siehe Abb. 5.22.

Von den anderen in Kap. 5.2.2.3 eingeführten physikalischen Größen soll hier nur noch die Anfangsausdehnung d_0 des Wandkristalls vorgestellt werden, die einen recht interessanten Verlauf nimmt. Diese zeigt interessanterweise für die niedrigste Teilchenzahldichte wieder einen höheren Wert als die nachfolgenden Meßpunkte (Abb. 5.25), wie es auch für PS120 in Abb. 5.17 beobachtet werden konnte, allerdings liegt hier ein Wert in Koexistenz, nahe der Phasengrenze, vor. Ab einer Teilchenzahldichte von $n = 0,12 \mu\text{m}^{-3}$ zeigt sich ein steiler Anstieg von $d_0 \approx 10 \mu\text{m}$ auf $120 \mu\text{m}$, dem nun allerdings, im Gegensatz zu den Messungen an PS120, ein Stillstand und, bis auf den letzten Wert, ein Abfall folgt. Eine einfache Darstellung dieses Sachverhaltes soll an dieser Stelle genügen.

5.2.4 Vergleich des Kristallwachstums mit SMU28

Als Abschluß der Darstellungen zum Kristallwachstum in einkomponentigen kolloidalen Systemen sollen nun die gewonnenen Daten an geladenen Systemen mit den Wachstumsdaten des Hartkugel-Systems SMU28 aus Kap. 4.3.6 verglichen werden. Betrachtet man sich dort nochmals die Wachstumsgeschwindigkeiten in Abb. 4.21, so stellt man zunächst fest, daß diese auch dort unterhalb des Schmelzpunktes zunehmend von der WILSON-FRENKEL-Beschreibung abweichen; es scheint sich bei dieser Beobachtung also um ein universales Phänomen zu handeln, das in dieser Arbeit sowohl in Systemen geladener kolloidaler Teilchen als auch für Hartkugel-Kolloide gefunden wurde.

Zum quantitativen Vergleich der Messungen muß eine gemeinsame Beschreibung für den kinetischen Vorfaktor v_∞ gefunden werden. Dieser ist nach (2.23) im einfachsten Fall gegeben durch den Quotienten aus einem geeignet gewählten Diffusionskoeffizienten D_{eff} sowie einer typischen Länge. Eine detailliertere Analyse wird von WÜRTH et al. [wür95a] bzw. PALBERG [pal99] gegeben: v_∞ ist bestimmt durch eine Frequenz mal einer Längenskala. Setzt man als Längenskala die Dicke d_I des Interfaces zwischen Kristall und Schmelze sowie als Frequenz den Quotienten aus D_{eff} sowie dem Quadrat einer zweiten Längenskala l , so gilt $v_\infty = D_{eff} \cdot d_I / l^2$. Die weitere Analyse ist nun abhängig von der Wahl geeigneter Längenskalen und Diffusionskoeffizienten. Diese waren bisher für die beiden verschiedenen Systeme unterschiedlich definiert: für SMU28 wurde der effektive Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizient (2.30) benutzt, während für die geladenen Teilchen ein konstanter Vorfaktor v_∞ für die WILSON-FRENKEL-Fits gewählt wurde; dies entspricht z.B. einer Festlegung $D_{eff} = D_0$, $d_I = 2a$ und $l = a$. v_∞ wäre dann unabhängig von der Teilchenzahldichte n und würde mit wachsendem Teilchenradius a abnehmen, wie es in Abb. 5.24 auch qualitativ zu beobachten ist.

Im folgenden wird jedoch eine geeignetere Skalierung gewählt. Setzt man $l = d_I = d_{NN}$ sowie für $D_{eff} = D_S^L$ nach (2.30) bzw. $D_{eff} = 0,1 \cdot D_0$ nach dem LÖWEN-SIMON-PALBERG-Kriterium (2.31), so kann man skalierte Wachstumsgeschwindigkeiten berechnen gemäß $v^* = v \cdot d_{NN} / D_{eff}$. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 5.26 dargestellt; zum Vergleich sind WILSON-FRENKEL-Gesetze gemäß $v^* = K[1 - \exp(-\Delta\mu / k_B T)]$ mit einem Fitparameter K angegeben.

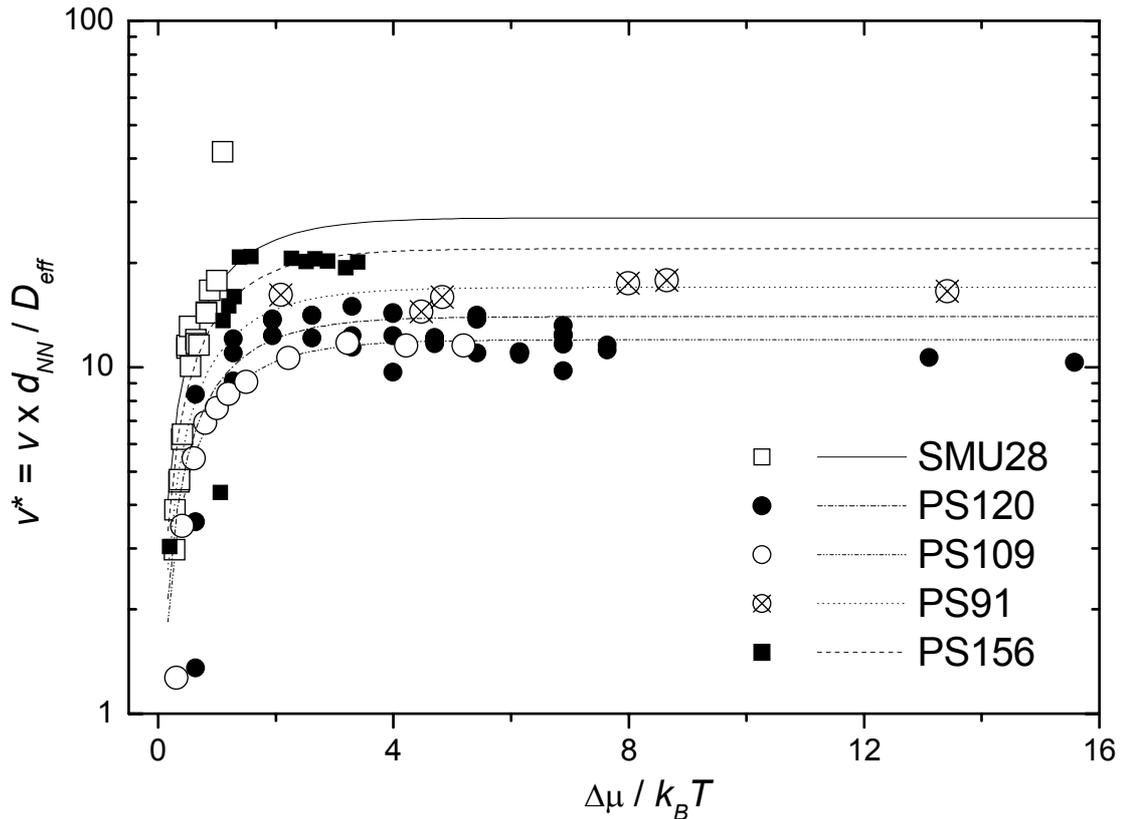


Abb. 5.26: Skalierte Wachstumsgeschwindigkeiten $v^* = v d_{NN} / D_{eff}$ des HK-Systems SMU28 sowie der geladenen System PS156, PS120, PS109 und PS91. Die Parameter K des WILSON-FRENKEL-Fits sind in Tab. 5.1 enthalten.

Tab. 5.1 gibt nun eine Übersicht der für Abb. 5.24 sowie Abb. 5.26 verwendeten Fitparameter. Enthalten sind ebenfalls die maximalen im Experiment beobachteten molaren freien Energiedifferenzen, die aus $N_A \cdot \Delta\mu_{max}$ berechnet wurden, wobei N_A die AVOGADRO-Konstante ist.

	B ($k_B T$)	v_∞ ($\mu\text{m s}^{-1}$)	K	$N_A \Delta\mu_{max}$ (kJ mol^{-1})
SMU28	---	$\sim 4,3 \times 10^{-3}$	27	2,7
PS156	1,1	2,8	22	8,3
PS120	5,8	3,9	17	37,9
PS109	6,7	9,1	14	12,6
PS91	8	17	12	32,7

Tab. 5.1: Zusammenstellung der Ergebnisse zum Kristallwachstum für kolloidale Hartkugel- und geladene Systeme. Weitere Erläuterungen im Text.

Betrachtet man Abb. 5.26, so fällt auf, daß in der reskalierten Darstellung v^* die Ergebnisse der unterschiedlichen Systeme sehr ähnlich sind; die Werte für K liegen alle in derselben Größenordnung. Daraus kann geschlossen werden, daß d_{NN} ein geeigneter Parameter zur Skalierung der Daten ist. Weiterhin sollte für K ein Wert von 1 resultieren, wenn man als Ausdehnung des Interfaces d_l eine Teilchenebene sowie für l den Teilchenabstand annimmt. Größere Werte für K bedeuten, daß das Wachstum schneller als erwartet verläuft; die Ursache dafür könnte eine schnellere Diffusion, ein größerer Wert für d_l oder eine kleinere Längenskala l sein. Zwischen diesen Alternativen kann anhand der vorliegenden Messungen keine Unterscheidung getroffen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit unseren Messungen die Gültigkeit des klassischen WILSON-FRENKEL-Gesetzes für kolloidale Systeme oberhalb des Schmelzpunktes bestätigt wurde; im Koexistenzbereich ergeben sich dagegen Abweichungen. Ein quantitatives Verstehen dieser Abweichungen sowie der kinetischen Vorfaktoren erfordert weitere Experimente sowie detailliertere Vorstellungen über den mikroskopischen Mechanismus der Kristallisation, insbesondere der beteiligten Längenskalen sowie Diffusionsmechanismen.

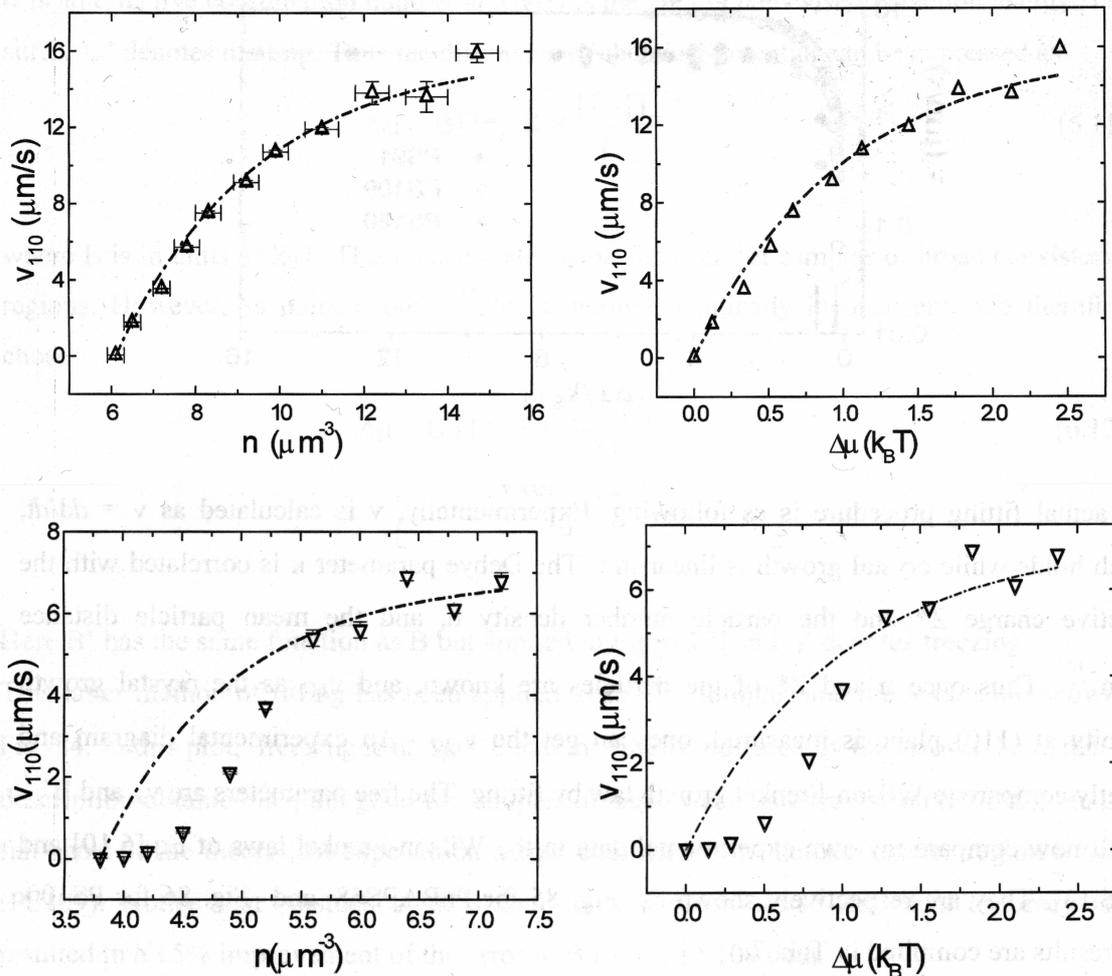


Abb. 5.27: WILSON-FRENKEL-Fits für das Kristallwachstum im System PnBAPS68 (oben) sowie PS100 (unten) nach LIU [liu03].

5.2.5 Ausblick

Die in den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse konnten zwischenzeitlich von LIU et al. [liu03] bestätigt werden. Messungen an zwei Suspensionen geladener PS-Teilchen (mit den Laborcodes PnBAPS68, $a = 34$ nm, und PS100, $a = 50$ nm), die in genau derselben Weise wie in dieser Arbeit durch BRAGG-mikroskopische Untersuchungen gewonnen wurden, zeigen ebenfalls, daß das WILSON-FRENKEL-Gesetz für Teilchen mit kleinem Koexistenzbereich (PnBAPS68) eine gute Beschreibung der Daten erlaubt, während dies für PS100 mit einem breiten Koexistenzbereich nicht der Fall ist (Abb. 5.27).

Die entsprechenden Parameter des Fits, jeweils bezogen auf Π_F^* , sind $v_\infty = 15,9 \mu\text{m s}^{-1}$, $B = 2,0 k_B T$ (PnBAPS68) sowie $v_\infty = 6,9 \mu\text{m s}^{-1}$, $B = 1,6 k_B T$ (PS100). Bei PnBAPS68 ist praktisch kein Koexistenzbereich erkennbar, der Fit beschreibt die Daten deshalb sehr gut; dagegen ergeben sich große Abweichungen im Koexistenzbereich von PS100, wo die Daten wieder weit unterhalb der vorhergesagten Werte liegen.

Im folgenden dritten Abschnitt dieses Kapitels werden nun die Untersuchungen der Kristallisation in Systemen aus kolloidalen Mischungen dargestellt. Dabei wurden zum ersten Mal Wachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der beiden beteiligten Komponenten bestimmt.

5.3 Kristallines Wachstum zweikomponentiger Systeme

5.3.1 Teilchenauswahl und experimentelles Vorgehen

Für die Untersuchung der Kristallisationskinetik an zweikomponentigen kolloidalen Systemen muß beachtet werden, daß dafür in unserer Arbeitsgruppe bis jetzt noch keine Erfahrungen vorlagen. Ein Kriterium bei der Auswahl der Teilchen war deshalb, dazu Suspensionen zu verwenden, für die bereits Kenntnisse in Präparation und Experiment vorlagen. Ein anderes Auswahlkriterium bestand darin, daß die Teilchen, die zur Mischung verwendet werden, keinen zu großen Radienunterschied haben sollten, um das Auftreten von komplizierten Mischstrukturen und -phasen zunächst zu verhindern.

Andererseits sollte das Radienverhältnis r auch nicht so klein sein, daß der Bereich der normalen Polydispersität kolloidaler Teilchen, der bei ca. 5% liegt, erreicht würde. Ausgewählt wurden schließlich die Teilchensorten PS100, PS120 und PS156 (Eigenschaften siehe wiederum Kap. 8.2.1). Mit diesen wurden die in folgender Tabelle aufgeführten Mischsysteme realisiert⁵⁹:

⁵⁹ Die Radienverhältnisse der gewählten Mischsysteme sind übrigens fast dieselben, die HENDERSON und VAN MEGEN in einer Studie der Kristallisationskinetik in binären Mischungen von PMMA/PHSA-HK-Kolloiden verwendeten [hen98]. Die dort angegebenen Teilchengrößen $a = 315$ nm, 380 nm und 520 nm ergeben $r = 0,73$ bzw. $r = 0,83$.

Teilchensorte 1	Teilchensorte 2 (zugemischt)	Radienverhältnis r	Anteil X der Teilchensorte 2
PS120	PS100	0,83	$X_{100} = 0\% - 21,1\%$
PS120	PS156	0,77	$X_{156} = 0\% - 86,5\%$

Tab. 5.2: Zusammensetzung der untersuchten Mischsysteme.

X_A bedeutet hier den Teilchenzahlanteil N_A der Teilchensorte A , der zur Teilchensorte B mit Teilchenzahl N_B zugemischt wird gemäß

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}. \quad (5.4)$$

Experimentell wurde nun ein Umpumpkreislauf aufgebaut und darin eine Suspension aus PS120 so präpariert, daß die Kristallisation gemäß Szenario (c) (Kap. 5.2.2.1) vor sich ging, also nur der heterogen präparierte Wandkristall ohne homogene Kristalle sichtbar war. Die Teilchenzahldichte n wurde über eine Leitfähigkeitsmessung bestimmt und anschließend Proben der anderen Teilchensorten mit demselben n präpariert, d.h. die Messungen an den Mischungen sollten bei konstanter Gitterkonstante stattfinden.

Die so präparierten Proben wurden nun sukzessive zugemischt und bei jeder Zugabe wurde das Wachstum der Kristallfront gemessen; selbstverständlich mußte nach jeder Zugabe die Suspension wieder vollständig deionisiert werden. Die Auswertungen der aufgenommenen Kristallisationsszenarien wurden dann wie in Kap. 5.2.2.3 beschrieben durchgeführt.

Der visuell zu beobachtende Verlauf der Kristallisation unterschied sich nicht von dem in einkomponentigen Systemen zu beobachtenden. Auch ein Einfluß auf die Morphologie der Probe konnte nicht beobachtet werden⁶⁰. Da während der gesamten Meßreihe die BRAGG-Mikroskopie unter unveränderten Beobachtungswinkeln stattfand, kann auch davon ausgegangen werden, daß sich die Struktur des Kristalls (*bcc*) in der Mischung nicht geändert hat und dieser einem Substitutionskristall mit zufälliger Verteilung der Komponenten entspricht.

Diese Schlußfolgerung wird unterstützt durch Messungen der Struktur, elastischen Eigenschaften und der Leitfähigkeit an ganz ähnlichen binären Mischungen geladener Partikel von WETTE et al. [wet00, wet01]. Laserlichtstreuung zeigte in diesem Fall das Fortbestehen einer *bcc*-Struktur mit zunehmendem Mischungsverhältnis sowie eine nicht variierende Gitterkonstante, woraus man ebenfalls den Schluß auf einen *bcc*-Substitutionskristall mit zufälliger Verteilung der beiden Komponenten ziehen kann. Dies wurde unterstützt durch Messungen der Leitfähigkeit σ , die bei Variation des Mischungsverhältnisses stets einen linearen Verlauf nahm, sowie des Schermoduls G . Obwohl kleine Abweichungen gerade beim stöchiometri-

⁶⁰ Allerdings lag darin auch nicht das Hauptaugenmerk der Untersuchung, weshalb genauere Analysen, z.B. Laserlichtstreuung oder mikroskopische Untersuchungen, nicht durchgeführt wurden.

schen *AB*-Mischungsverhältnis auftreten, wird keine signifikante Compound-Bildung und ebenfalls keine Phasenseparation beobachtet, wie sie bei Hartkugelkolloiden bei höherer Dichte erwartet wird [bar94].

5.3.2 PS100/PS120

5.3.2.1 Kristallwachstum

Die durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Teilchenzahldichte bei dieser Messung lag bei $n_{100/120} = 0,36 \mu\text{m}^{-3}$. Vergleicht man dies mit Abb. 5.15, in der die dichteabhängigen Wachstumsgeschwindigkeiten in PS120 dargestellt sind, so scheint sich hier eine Diskrepanz zu ergeben. $n_{100/120}$ liegt danach weit unter dem Bereich, in der die Sättigung der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet wird; dagegen liegt die im folgenden bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit des reinen PS120-Systems bei ca. $4 \mu\text{m s}^{-1}$, also schon im höheren Bereich. Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Messung am einkomponentigen System bei $n = 0,39 \mu\text{m}^{-3}$ ebenfalls ein viel höherer Wert der Wachstumsgeschwindigkeit als erwartet gefunden wurde, allerdings nicht so hoch wie hier gefunden. Die Ursache dafür ist unklar.

Die nachfolgende Beschreibung des Kristallwachstums wird in 3 unterschiedliche Darstellungen aufgeteilt, um Unübersichtlichkeit zu vermeiden. In Abb. 5.28 - Abb. 5.30 sind diese, nach zunehmendem Anteil X_{100} geordnet, enthalten. Ein Ergebnis sei jetzt schon vorweggenommen: Es wurden nicht die 14 dargestellten Mischungsverhältnisse präpariert, sondern wesentlich mehr, bis zu $X_{100} \approx 70\%$. Bereits bei $X_{100} \approx 20\%$ jedoch war praktisch keine Kristallisationstendenz mehr vorhanden; auch für die höheren Mischungsverhältnisse wurden keine Kristalle mehr beobachtet. Die Teilchensorte PS100 befindet sich offenbar bei der niedrigen hier eingestellten Teilchenzahldichte unterhalb des Gefrierpunktes und kristallisiert nicht. Dies ist auch zu erwarten, da die Teilchen eine effektive Leitfähigkeitsladung von $Z_{\sigma}^* \approx 530$ besitzen; damit ist das Wechselwirkungspotential zwischen den Partikeln sehr viel geringer als für PS120 mit $Z_{\sigma}^* \approx 685$.

Abb. 5.28 zeigt die Wachstumskurven für 5 verschiedene, noch sehr geringe Beimischungen von PS100 zu PS120 von 0% - 3,9%. An der Kristallisationskinetik ändert sich kaum etwas, insbesondere die Steigung der Geraden und damit die Wachstumsgeschwindigkeit bleibt nahezu gleich. Jedoch ist bei $X_{100} = 3,9\%$ bereits ein leicht niedrigerer Anstieg als bei den vorhergehenden Messungen festzustellen.

Das Wachstum bei einer weiteren Erhöhung von $X_{100} = 4,8\%$ bis $8,4\%$ zeigt die Abb. 5.29. Die Schwankung in der absoluten Lage ist nun größer geworden, jedoch sind die Wachstumsgeschwindigkeiten noch vergleichbar. Die Messung bei $X_{100} = 6,6\%$ fällt jedoch deutlich aus dem Rahmen: ein viel späterer Anstieg und langsamerer Wachstum führen dazu, daß bei dieser Messung der Kristall seine Endausdehnung erst bei $t_f \approx 170$ s erreicht, im Gegensatz zu $t_f \approx 140$ s für die anderen Messungen. Auch scheint bei dieser Messung zu Beginn bis etwa $t = 70$ s die Wachstumsgeschwindigkeit etwas größer zu sein als zu späteren Zeiten. Insgesamt ergibt sich aber immer noch ein recht einheitliches Bild.

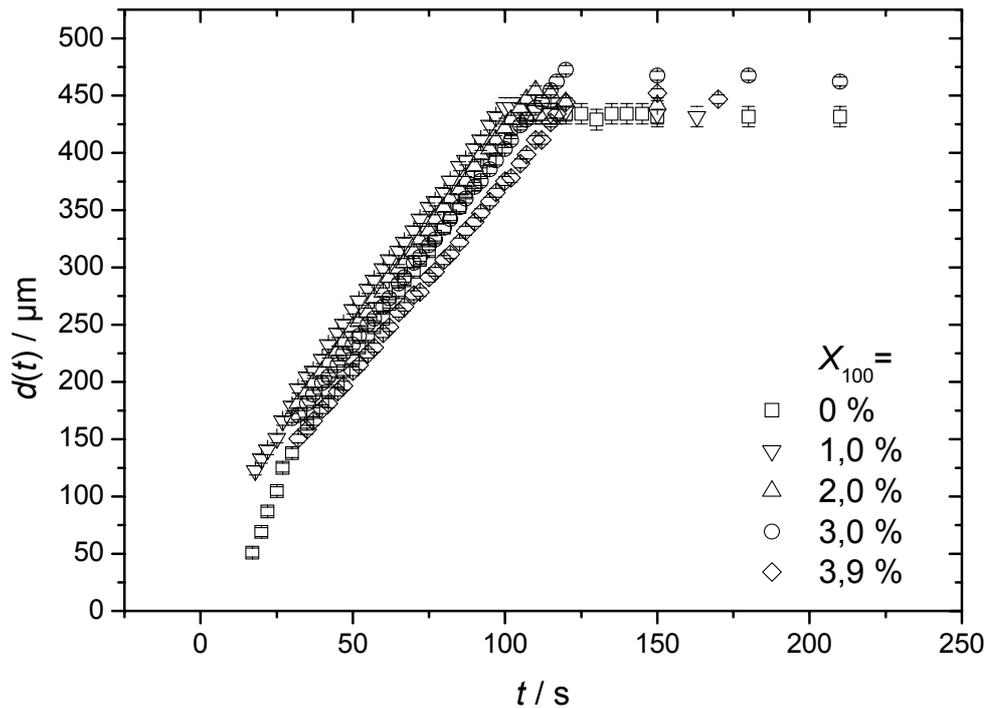


Abb. 5.28: Zeitliche Entwicklung der Ausdehnung des Wandkristalls $d(t)$ Kristallfront für 5 verschiedene Mischungsverhältnisse in einer binären Mischung der geladenen Teilchensorten PS100/PS120. Der zugemischte Anteil der Partikelsorte PS100 ist noch relativ gering.

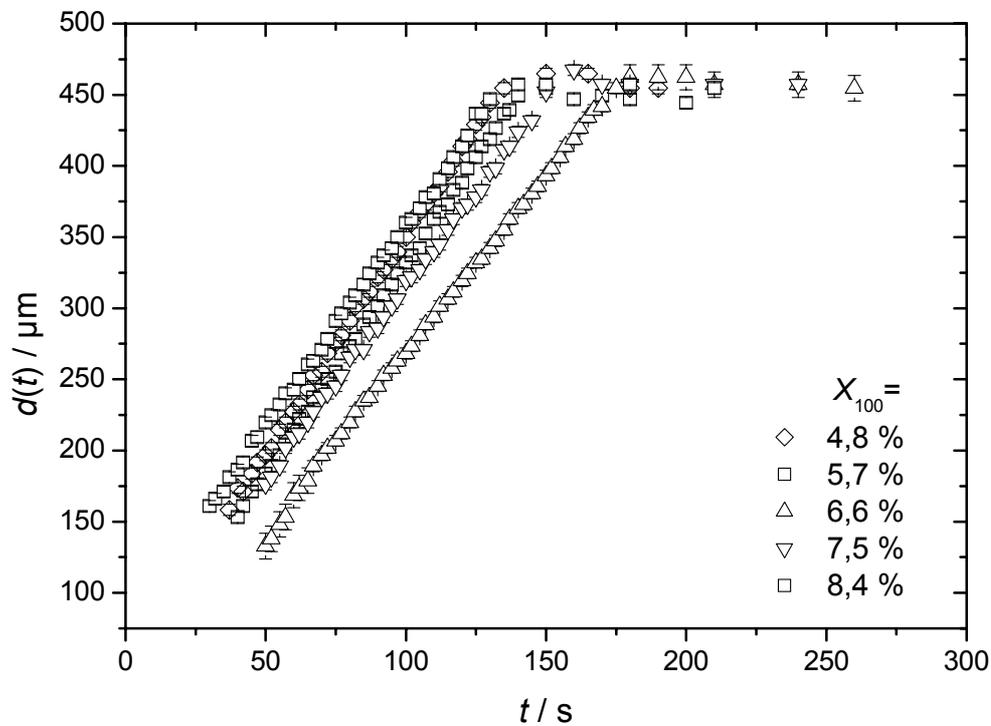


Abb. 5.29: Fortsetzung der Messungen von Abb. 5.28. Der Anteil X_{100} steigt bis knapp unter 10 %. Erste Abweichungen im Kristallisationsszenario werden hier sichtbar.

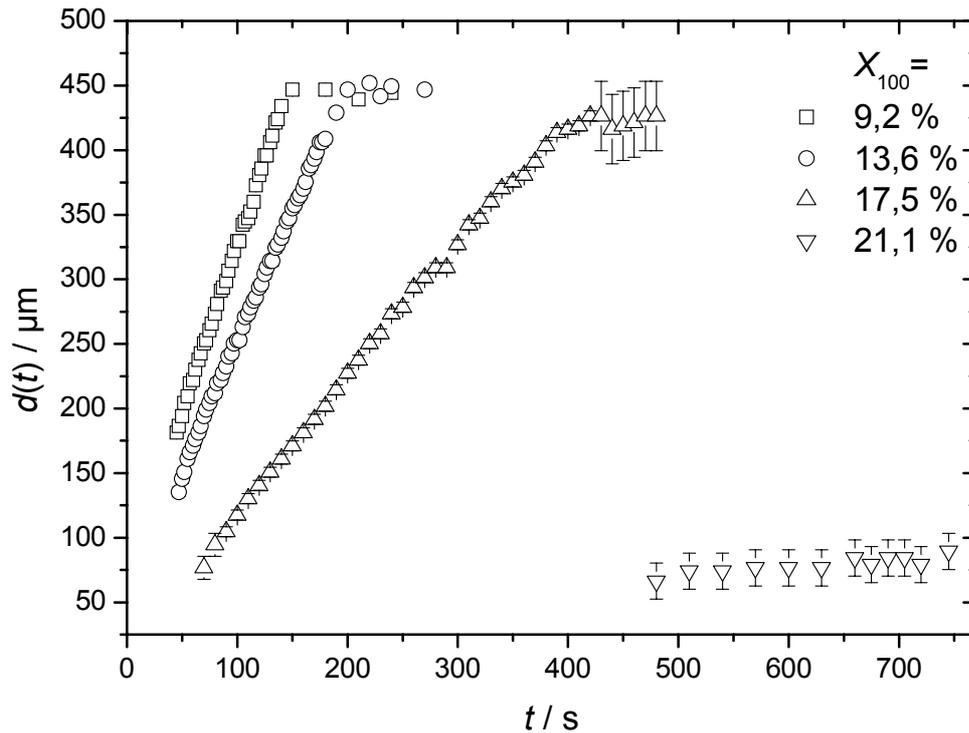


Abb. 5.30: Kristallwachstum bei höheren Beimischungen von PS100 im Mischungssystem PS100/PS120. Die Kristallisation kommt hier rasch zum Erliegen. Oberhalb $X_{100} = 21,1\%$ waren im Experiment keine Kristalle mehr zu beobachten.

Dies ändert sich jedoch rasch, wenn der Anteil an PS100 noch weiter erhöht wird (Abb. 5.30). Die Wachstumsgeschwindigkeit bei $X_{100} = 9,1\%$ ist noch näherungsweise dieselbe wie in Abb. 5.29, jedoch nimmt diese dann rasch ab. Bei $X_{100} = 13,6\%$ und $X_{100} = 17,5\%$ ist zu Beginn wieder eine höhere Steigung zu beobachten, die sich jedoch danach abschwächt. Im letzteren Fall erreicht die Kristallausdehnung nicht mehr den Wert der vorhergehenden Messungen von $d_f \approx 450 \mu\text{m}$, sondern bleibt darunter bei ca. $425 \mu\text{m}$. Allerdings wird die Grenzfläche Kristall-Fluid hier auch sehr unscharf, so daß die Meßpunkte mit sehr großen Meßfehlern behaftet sind. Bei $X_{100} = 21,1\%$ schließlich läßt sich erst nach einigen Minuten eine dünne Kristallschicht an der Zellwand beobachten, die fast nicht mehr weiter wächst.

5.3.2.2 Wachstumsgeschwindigkeiten

Deutlich wird dies auch, wenn man die aus den Wachstumskurven extrahierten Wachstumsgeschwindigkeiten gegen X_{100} aufträgt, wie dies in Abb. 5.31 geschehen ist. Bei $X_{100} = 0\%$ beträgt diese $v_{110} = 4,0 \mu\text{m s}^{-1}$; mit zunehmender Beimischung kleinerer Teilchen nimmt sie jedoch langsam aber deutlich ab, wobei die in Abb. 5.29 auffällige Messung bei $X_{100} = 6,6\%$ hier als deutlich niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit von $v_{110}(X_{100} = 6,6\%) = 2,5 \mu\text{m/s}$ in Erscheinung tritt. Danach folgt das rapide Absinken, bis bei $X_{100} = 21,1\%$ nur noch ein Wert von $v_{110} = 0,07 \mu\text{m/s}$ gemessen wird.

Das physikalische Bild, das sich aus diesen Messungen ergibt, ist folgendes:

(a) Bei geringen Beimischungen von PS100 zu PS120 bis zu ca. 4% wird der Kristallisationsmechanismus nicht wesentlich beeinflusst. Es ist weiterhin eine lineare zeitliche Ausdehnung der Kristallfront zu beobachten.

(b) Bei mittleren Beimischungen bis ca. 20% macht sich die im Vergleich zum „unverdünnten“ System immer stärker abnehmende Partialteilchendichte n_{120} der Teilchensorte PS120 sowie der störende Einfluß der Teilchensorte PS100 bemerkbar, die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt immer mehr ab.

(c) Bei Beimischungen $> 22\%$ beobachtet man kein Kristallwachstum mehr; die PS120-Partikel sind auf Grund der störenden Beimischungen nicht mehr in der Lage, ein geordnetes Kristallgitter zu bilden; die „partielle“ Teilchendichte n_{120} ist zu gering. Die gesamte Probe verbleibt im fluiden Bereich.

Der beobachtete Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeiten motiviert dazu, die Daten durch Anpassung eines WILSON-FRENKEL-Gesetzes zu analysieren. LIU [liu03] hat die Kristallisation von geladenen bimodalen Mischsystemen untersucht und gezeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten v_{110} damit beschrieben werden können, allerdings in Abhängigkeit von der Teilchendichte n bei festem Mischungsverhältnis X . Hier soll gezeigt werden, daß diese Beschreibung auch bei festem n in Abhängigkeit von X möglich ist.

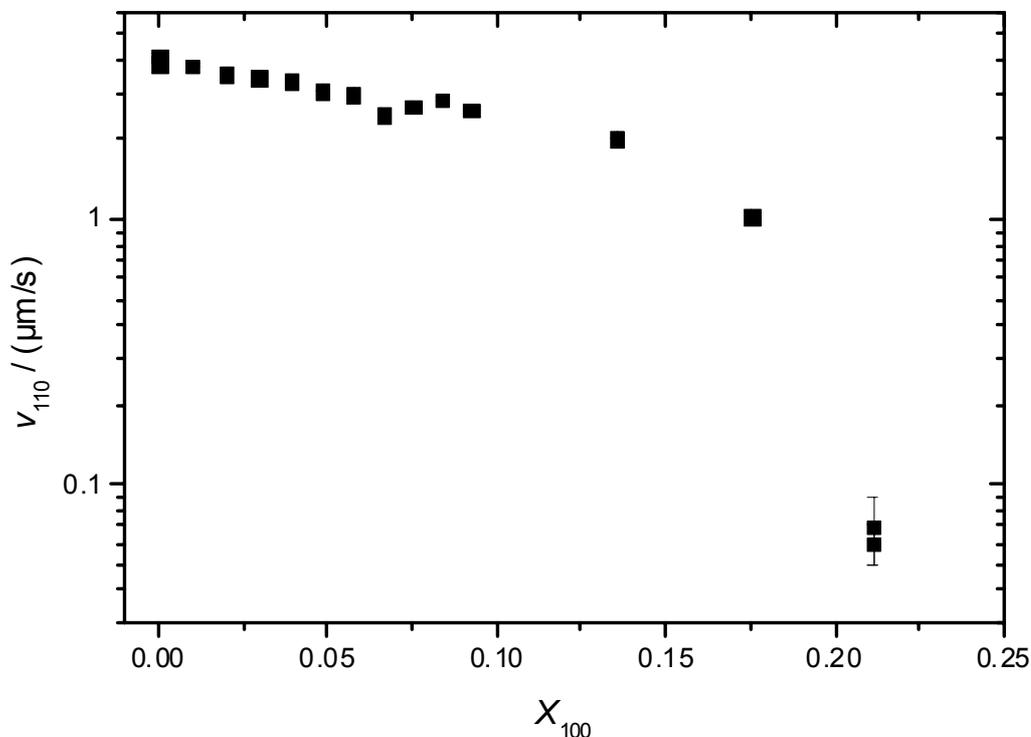


Abb. 5.31: Für die Mischung PS100/PS120 bestimmte Wachstumsgeschwindigkeiten, aufgetragen gegen den Anteil an PS100-Partikeln X_{100} . Man beachte die halblogarithmische Auftragung.

Zur Analyse solcher Messungen wäre prinzipiell so vorzugehen: Nimmt man die Bildung eines *bcc*-Substitutionskristalls an, so kann man zur Beschreibung das Modell von LINDSAY und CHAIKIN [lin82] benutzen, bei dem jeweils nur NN-Wechselwirkungen gemäß (2.7) zwischen den Teilchen gleicher sowie verschiedener Sorte *A* und *B* betrachtet und entsprechend den Mischungsanteilen $X_A = 1 - X_B$ gewichtet werden:

$$V_{A,B}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \left[(X_A \tilde{Z}_A)^2 + 2X_A(1 - X_A) \tilde{Z}_A \tilde{Z}_B + ((1 - X_A) \tilde{Z}_B)^2 \right] \quad (5.5)$$

mit

$$\tilde{Z}_A = Z_A^* \frac{\exp(\kappa a_A)}{(1 + \kappa a_A)}$$

und entsprechend für *B* sowie

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} (n(X_A Z_A^* + (1 - X_A) Z_B^*) + n_S),$$

wobei n_S allgemein für die Salzkonzentration steht.

Aus dem so berechneten Potential (5.5) kann nach (2.25) und (2.26) die reskalierte dimensionslose Energiedichte Π^* berechnet und damit gemäß (2.27) ein WILSON-FRENKEL-Fit durchgeführt werden. Als Diffusionskoeffizient wählt man einen gewichteten Koeffizienten

$$D_{A,B} = (X_A \cdot 0,1D_{0,A} + (1 - X_A) \cdot 0,1D_{0,B}); \quad (5.6)$$

hier wurde für den effektiven Diffusionskoeffizienten der Teilchensorten *A* bzw. *B* das LÖWEN-SIMON-PALBERG-Kriterium (2.31) verwendet.

Für die Auswertung dieser ersten Messung wird im folgenden ein etwas einfacherer Ansatz benutzt: als Maß für die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$, die in das WILSON-FRENKEL-Gesetz eingeht, wird der relative Unterschied des aktuellen Mischungsverhältnisses *X* vom „Gefrieremischungsverhältnis“ X_F , bei dem keine Kristallisation mehr auftritt, gewählt:

$$\Delta\mu = C \cdot \frac{(X - X_F)}{X_F}. \quad (5.7)$$

Weiterhin gilt nach Kap. 5.2.4 für den kinetischen Vorfaktor im WILSON-FRENKEL-Gesetz $v_\infty = d_l D / l^2$, dabei ist d_l die Dicke des Kristall-Fluid-Interfaces sowie l eine typische Längenskala. Wählt man hier als einfachste Möglichkeit $d_l = l = d_{NN} = n^{-1/3}$, so erhält man schließlich für das an die Daten anzupassende Wachstumsgesetz mit (5.6) und (5.7):

$$v_{110,A,B} = C_1 \cdot \frac{(X_A \cdot 0,1D_{0,A} + (1 - X_A) \cdot 0,1D_{0,B})}{n^{-1/3}} \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{X_A - X_{A,F}}{X_{A,F}} \right) \frac{C_2}{k_B T} \right) \right) \quad (5.8)$$

Dabei sind C_1 , C_2 sowie $X_{A,F}$ Konstanten, die durch den Fit ermittelt werden können. Die entsprechende Auswertung für die Wachstumsgeschwindigkeiten im Mischsystem PS100/120 ist in Abb. 5.32 gezeigt. Zusätzlich dargestellt ist ein Fit, bei dem der kinetische Vorfaktor v_∞ konstant gehalten wurde (gestrichelte Linie); dieser beschreibt die Daten von $X_{120} = 0,9$ bis $X_{120} = 1$ nicht sehr gut, da er auf einen Sättigungswert zuläuft. Die durchgezogene Kurve zeigt den Fit nach (5.8), der die Daten über den gesamten Verlauf gut beschreibt. Die ermittelten

Fitparameter sind $C_1 = (38 \pm 16)$, $C_2 = (1,8 \pm 1)$ sowie $X_{A,F} = (0,783 \pm 0,006)$. Wenn auch die Fehler in C_1 und C_2 sehr groß sind, so kann der Fit doch als gelungen betrachtet werden. Die Beschreibung des hier vorliegenden Kristallisationsszenarios mit Hilfe eines WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetzes erweist sich also als gerechtfertigt.

In diesem Abschnitt wurde die Möglichkeit vorgestellt, die Kristallisation eines Systems geladener Teilchen durch Zugabe einer vergleichsweise geringen Menge einer anderen, ähnlichen Teilchensorte sukzessive zum Verschwinden zu bringen. Auch wenn dies nur einen ersten Versuch darstellte, so könnte man dies in Zukunft beispielsweise dazu verwenden, Kristallisationsgeschwindigkeiten und –szenarien in einer Suspension fester Teilchenzahldichte n gezielt einzustellen. Einen anderen Kristallisationsmechanismus findet man dagegen im Mischsystem PS120/PS156, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

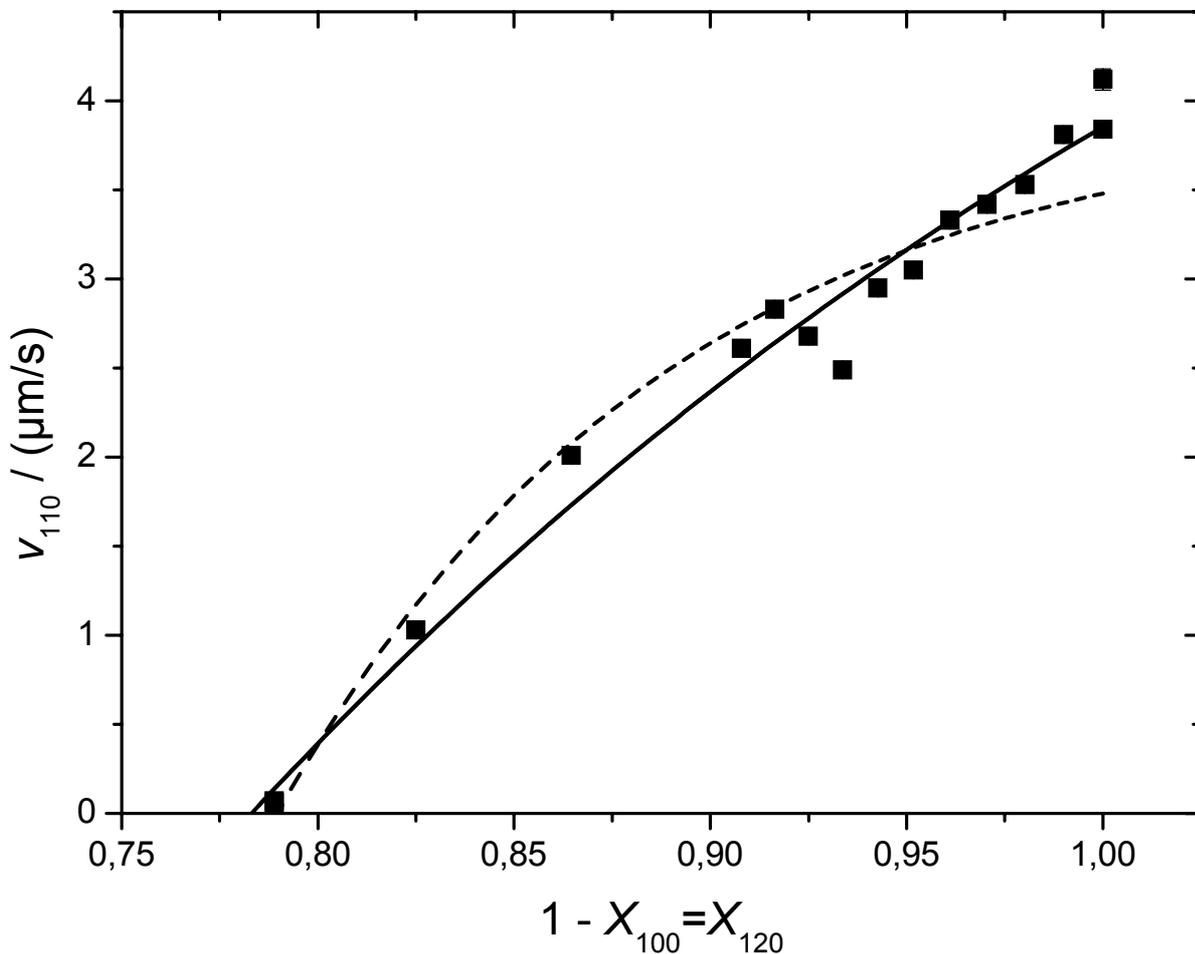


Abb. 5.32: WILSON-FRENKEL-Fits für die Wachstumsgeschwindigkeiten im Mischsystem PS100/PS120. Die gestrichelte Kurve zeigt einen Fit mit konstantem kinetischen Vorfaktor v_∞ , der die Daten für höhere Mischungsverhältnisse nicht sehr gut beschreibt. Die durchgezogene Kurve zeigt den Fit nach (5.8) mit den Fitparametern $C_1 = (38 \pm 16)$, $C_2 = (1,8 \pm 1)$, $X_{A,F} = (0,783 \pm 0,006)$.

5.3.3 PS120/PS156

5.3.3.1 Kristallwachstum

Ähnlich wie beim vorhergehenden Mischsystem PS100/PS120 ergab auch die Bestimmung der Teilchenanzahldichte n des reinen PS120-Systems über die Leitfähigkeit einen sogar noch etwas niedrigeren Wert von $n_{120/156} = 0,3 \mu\text{m}^{-3}$. Trotzdem wurde auch hier in der reinen Suspension, also bei $X_{156} = 0\%$, eine relativ hohe Wachstumsgeschwindigkeit von $v_{110} = 3,6 \mu\text{m s}^{-1}$ festgestellt; wieder wurde hier nur Kristallwachstum an der Zellwand beobachtet.

Da die effektive Leitfähigkeitsladung der Beimischung PS156 mit $Z_{\sigma}^* \approx 945$ wesentlich größer ist als die von PS120, ist mit wachsendem Anteil X_{156} eine wachsende Kristallisationsneigung zu erwarten. Genau dies beobachtet man auch: ab einem Anteil PS156 von $X_{156} \approx 35\%$ entstehen mehr und mehr homogen nukleierte Kristalle im Bulk, von denen die vorrückende Kristallfront, genauso wie in Kap. 5.2.2.1 beschrieben, gestoppt wird. Deshalb wird die Darstellung der Wachstumskurven wieder aufgespalten (Abb. 5.33 und Abb. 5.34), um die unterschiedlichen Szenarien deutlicher herauszustellen. Bei beiden Abbildungen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nur jede zweite präparierte Mischung aufgenommen; die fehlenden sind jedoch als Meßpunkte in den späteren Abbildungen enthalten.

Abb. 5.33 zeigt das Wachstum des Wandkristalls bis zu einem Anteil PS156 von $X_{156} = 32,3\%$. Es zeigt sich eine stetige Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit, wobei diese ab $X_{156} = 14,3\%$ kleiner wird; die Wachstumskurven fallen danach fast übereinander und enden deutlich später als die vorherigen.

Die in Abb. 5.34 dargestellten Wachstumskurven zeigen den Übergang des Kristallisationsszenarios von der heterogenen Wand-Kristallisation zur homogenen Bulk-Kristallisation. Schon bei $X_{156} = 35,5\%$ sowie $X_{156} = 38,5\%$ erreicht der Wandkristall nicht mehr die Endausdehnung von $d_f \approx 450 \mu\text{m}$, sondern nur noch $320 \mu\text{m} - 350 \mu\text{m}$. Spätestens bei $X_{156} = 44,1\%$ hat die homogene Nukleation voll eingesetzt. Ein eindeutiger Trend in den Wachstumsgeschwindigkeiten läßt sich ab hier aus den Daten nicht mehr herauslesen, das Wachstum bricht sehr früh ab.

5.3.3.2 Wachstumsgeschwindigkeiten und andere Parameter

Trägt man in Abb. 5.35 die gefundenen Wachstumsgeschwindigkeiten gegen den Anteil X_{156} an PS156-Partikeln auf, so erhält man ein unerwartetes Bild. Die Werte fallen von $v_{110}(X_{156} = 0) = 3,6 \mu\text{m s}^{-1}$ näherungsweise linear auf $v_{110}(X_{156} = 0,15) = 2,5 \mu\text{m s}^{-1}$ ab. Von da an verlangsamt sich der Abfall zwar, dieser ist aber noch deutlich zu sehen. Ab dem Einsetzen der homogenen Nukleation streuen die Werte sehr stark, da hier die Geschwindigkeiten aus den kurzen Wachstumszeiten nur ungenau zu bestimmen sind, jedoch ist die Tendenz nach wie vor fallend. Eingezeichnet als einzelner Datenpunkt ist außerdem die in Kap. 5.2.3.2 bestimmte Grenz-Wachstumsgeschwindigkeit $v_{110,\infty} = 2,8 \mu\text{m s}^{-1}$ des reinen PS156-Systems bei $X_{156} = 1$.

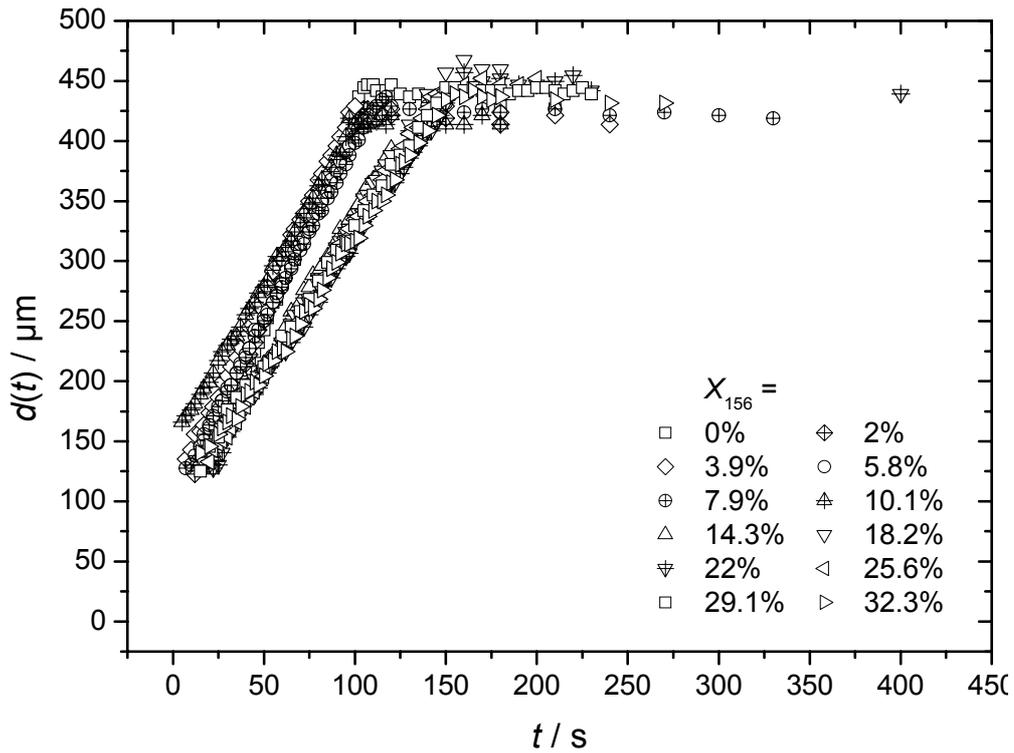


Abb. 5.33: Kristallwachstum $d(t)$ im Mischsystem PS120/PS156 für verschiedene Beimischungen X_{156} von 0% - 32,3%. Die homogene Nukleation in der Probe hat noch nicht eingesetzt.

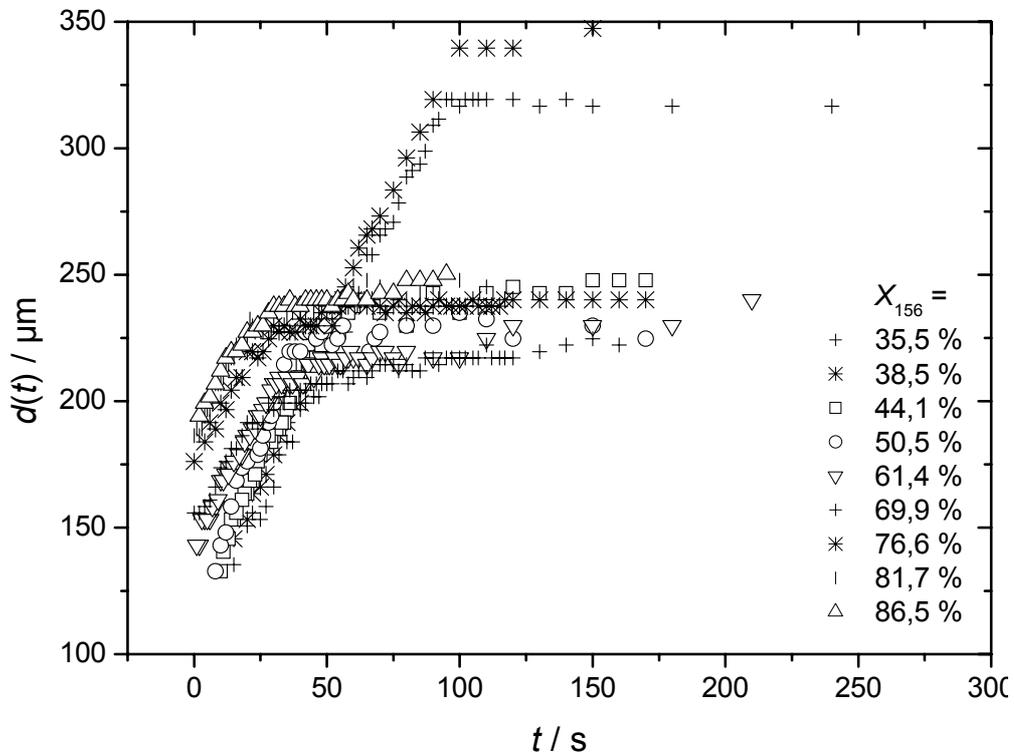


Abb. 5.34: Kristallwachstum $d(t)$ im Mischsystem PS120/PS156 für mittlere und hohe Anteile X_{156} . Der Übergang von ausschließlich heterogener Nukleation an der Zellwand ($X_{156} = 35,5\%$, $38,5\%$) zum Einsetzen der homogenen Nukleation für $X_{156} > 44,1\%$ ist deutlich sichtbar.

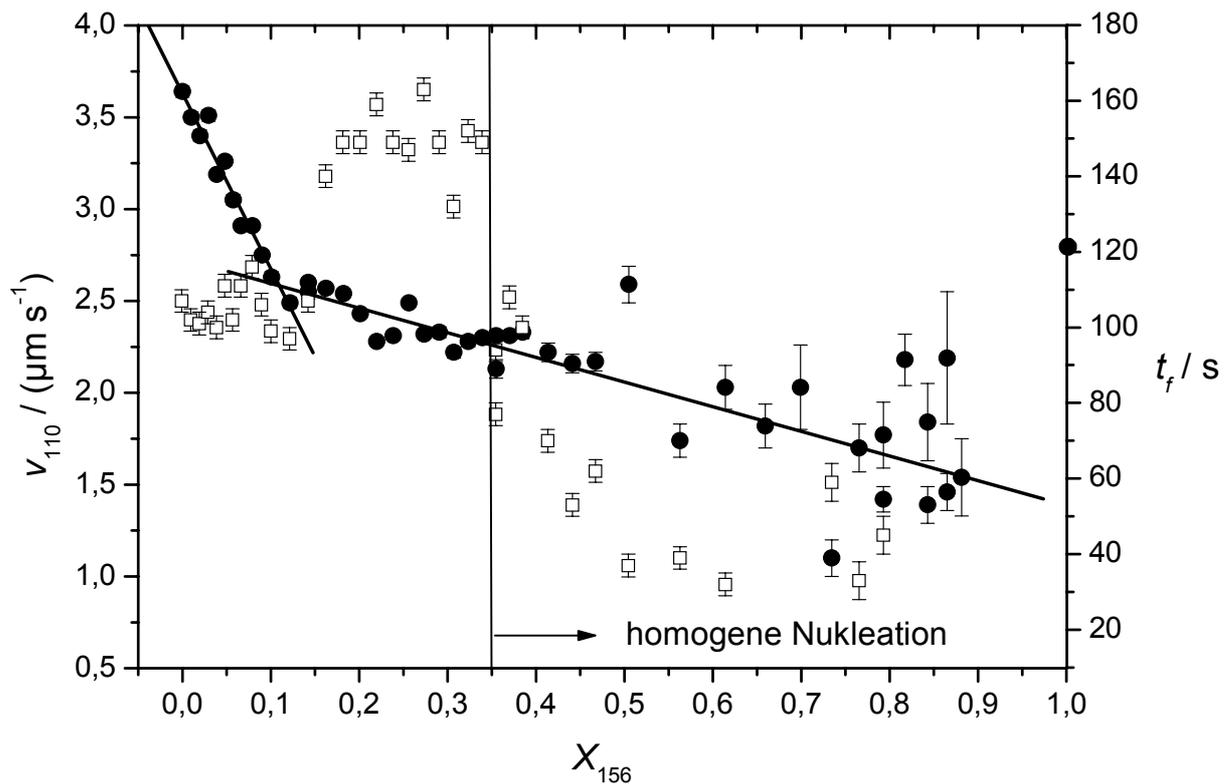


Abb. 5.35: Wachstumsgeschwindigkeiten v_{110} (•, linke Skala) sowie Endzeiten der Kristallausdehnung t_f (□, rechte Skala) als Funktion des Anteils an PS156-Partikeln X_{156} . Die durchgezogenen Linien dienen nur als „guide to the eye“ für v_{110} . Der Zeitpunkt des Einsetzens der homogenen Nukleation bei $X_{156} \approx 35\%$ ist markiert.

Es können also drei deutlich getrennte Bereiche unterschieden werden, die auch in der Auftragung des Endzeitpunktes der Kristallisation t_f im gleichen Bild sichtbar sind. Die Zeiten schwanken zu Beginn um $t_f = 100$ s, die Kristallisation ist vergleichsweise schnell beendet. Im folgenden Bereich sind die Zeiten deutlich größer, bis zu 160 s, um dann nach Einsetzen der homogenen Nukleation stark abzufallen; auch für t_f sind die Schwankungen in diesem Bereich vergleichsweise groß.

Um diese Befunde diskutieren zu können, seien im folgenden noch die Anfangsdicke der Kristallfront d_0 in Abb. 5.36 sowie die Endausdehnung d_f in Abb. 5.37 dargestellt. d_0 zeigt zu Beginn bis $X_{156} = 12\%$ einen steilen, näherungsweise linearen Anstieg bis auf 150 μm , um dann wieder auf 80 μm abzufallen und anschließend langsamer, wiederum näherungsweise linear, bis auf fast 220 μm anzusteigen. Der Grund für diesen seltsamen Verlauf ist ein experimenteller: Zu Beginn der Meßreihe wurde vor der Kristallisation die Suspension mit einer hohen Pumpgeschwindigkeit durch den Kreislauf gepumpt; dies resultierte jedoch in einem unerwartet schnellen Ansteigen der Ausdehnung der Wandlagen, die schon in Kap. 5.2.2.4. diskutiert wurden. Die Pumpgeschwindigkeit wurde anschließend verringert, was zu dem abrupten Abfall in d_0 führte.

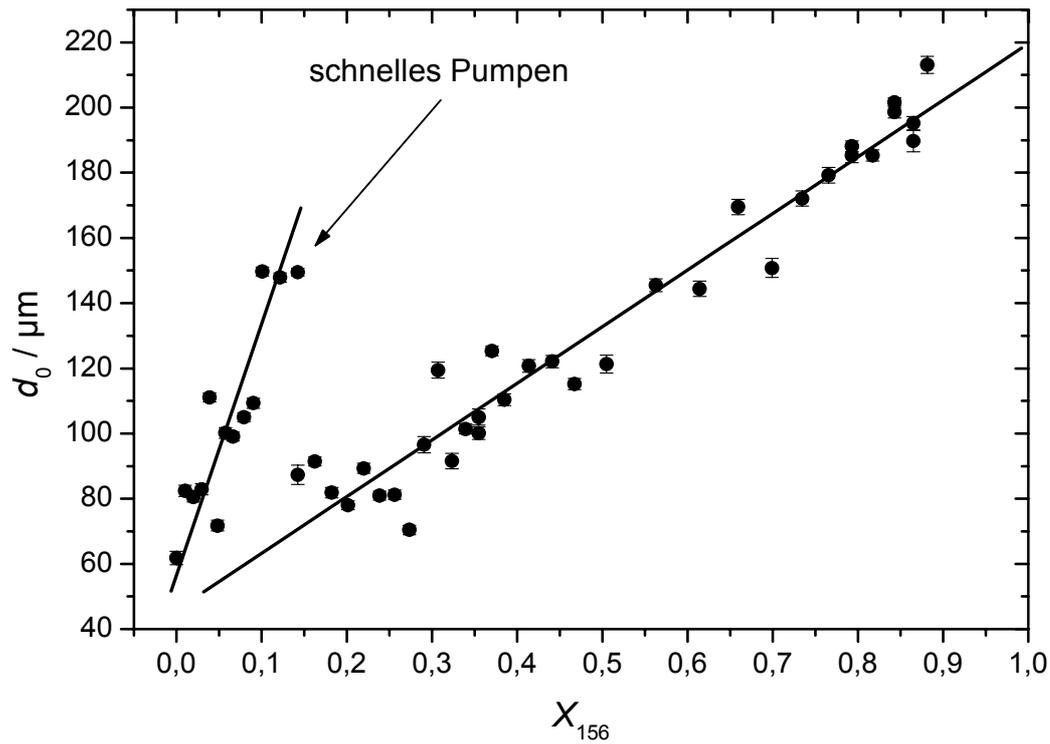


Abb. 5.36: Anfangsdicke der Kristallfront d_0 im Mischsystem PS120/PS156, aufgetragen gegen den Anteil an PS156. Die beiden Geraden dienen zur Verdeutlichung der beiden unterschiedlichen getrennten Bereiche. Weitere Details im Text.

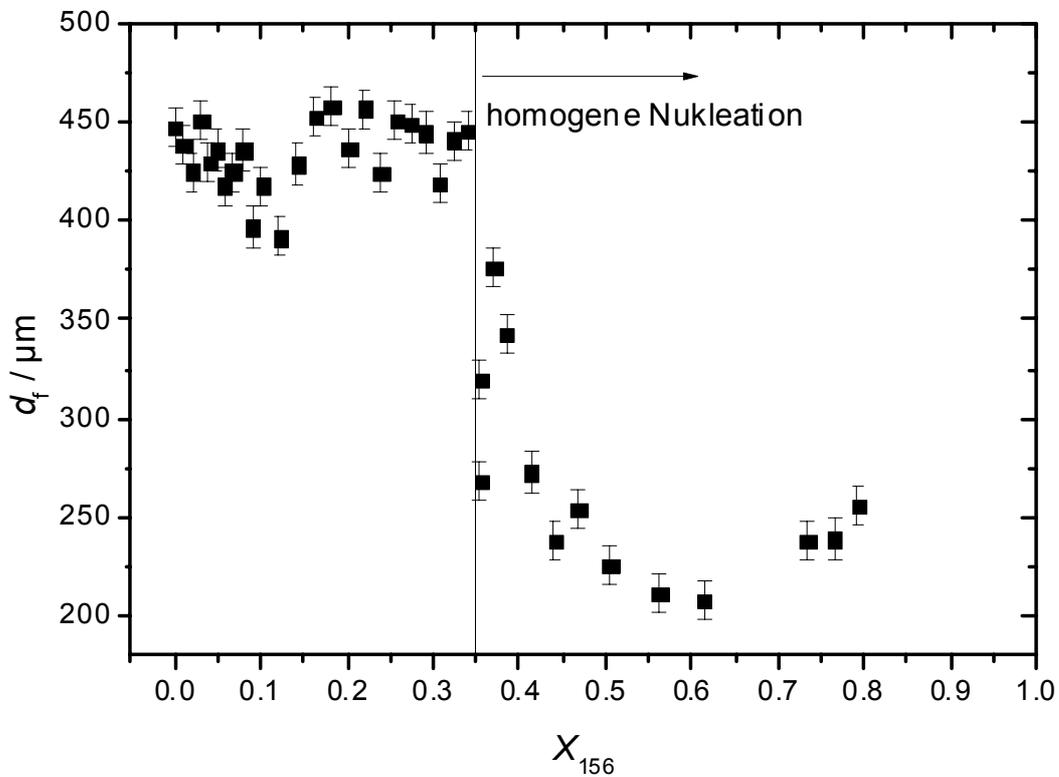


Abb. 5.37: Endausdehnung der Kristallfront d_f im Mischsystem PS120/PS156 als Funktion des Anteils an PS156-Partikeln. Das Einsetzen der homogenen Nukleation bei $X_{156} \approx 35\%$ ist markiert.

Die Endausdehnung d_f in Abb. 5.37 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie t_f in Abb. 5.35; die ersten beiden Bereiche sind jedoch nicht sehr deutlich voneinander getrennt, wobei sich bei kleinen X_{156} ein deutlicher Abfall wieder bis zu $X_{156} = 12\%$ erkennen läßt; im Bereich der homogenen Nukleation sinkt d_f dann stark ab, wie es sich natürlich auch schon aus Abb. 5.34 ergibt. Der zwischenzeitliche Abfall für $X_{156} \approx 10\% - 15\%$ rührt daher, daß die Aufnahmen der Kristallfront für diese Messungen, vor allem gegen Ende des Wachstums, eine sehr unscharfe, blasse und undeutliche Grenze Kristall-Fluid zeigen, es handelt sich hier also um einen optischen Effekt.

5.3.3.3 Diskussion und Fazit

Mit Hilfe von Abb. 5.36 und Abb. 5.37 kann der Verlauf von t_f in Abb. 5.35 relativ leicht erklärt werden: Zu Beginn ist das Wachstum schnell, die Endausdehnung d_f wird früh erreicht. v_{110} nimmt dann zwar in der Folge ab, jedoch nimmt d_0 rasch zu, so daß die Zeiten bis zum Erreichen von d_f ungefähr gleich bleiben. Im Bereich des drastischen Abfalls von d_0 muß der Kristall dann allerdings wieder eine größere Strecke überwinden, t_f steigt abrupt an. Im Bereich der homogenen Nukleation, wenn der Wandkristall früh stecken bleibt, bricht das Wachstum schon bei kleinen d_f ab, t_f sinkt drastisch.

Wachstumsgeschwindigkeit

Wichtiger und spannender ist jedoch die Frage nach dem Verhalten von v_{110} in Abb. 5.35. Zunächst soll diskutiert werden, ob das „Abknicken“ der Wachstumsgeschwindigkeit bei $X_{156} \approx 15\%$ ebenfalls eine Folge der Änderung der Pumpgeschwindigkeit ist. Wenn dies der Fall wäre, müßten für verschiedene Pumpgeschwindigkeiten auch verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten gemessen werden. Um dies zu prüfen, wurden für $X_{156} = 14,3\%$ zwei Wachstumskurven aufgenommen, einmal für hohe und einmal für langsame Pumpgeschwindigkeit, d.h. die die Suspension schmelzende Scherströmung hat einmal hohe, einmal niedrige Fließgeschwindigkeit und entsprechende Scherraten. Das Ergebnis ist in Abb. 5.38 gezeigt: Die Steigung der beiden Kurven und damit v_{110} ist fast identisch; es ergeben sich Werte von $v_{110, \text{schnell}} = 2,6 \mu\text{m s}^{-1}$ bzw. $v_{110, \text{schnell}} = 2,55 \mu\text{m s}^{-1}$. Natürlich sind die Meßwerte bei schnellem Pumpen nach oben verschoben, da d_0 dort größer ist; dies ändert jedoch nichts am Wachstum. Ein Einfluß der Pumpgeschwindigkeit auf v_{110} scheint also nicht zu bestehen⁶¹. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, soll im folgenden jedoch trotzdem nur der erste steile Abfall von v_{110} in Abb. 5.35 diskutiert werden.

⁶¹ Das Resultat zeigt auch die gute Reproduzierbarkeit der Messungen zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit.

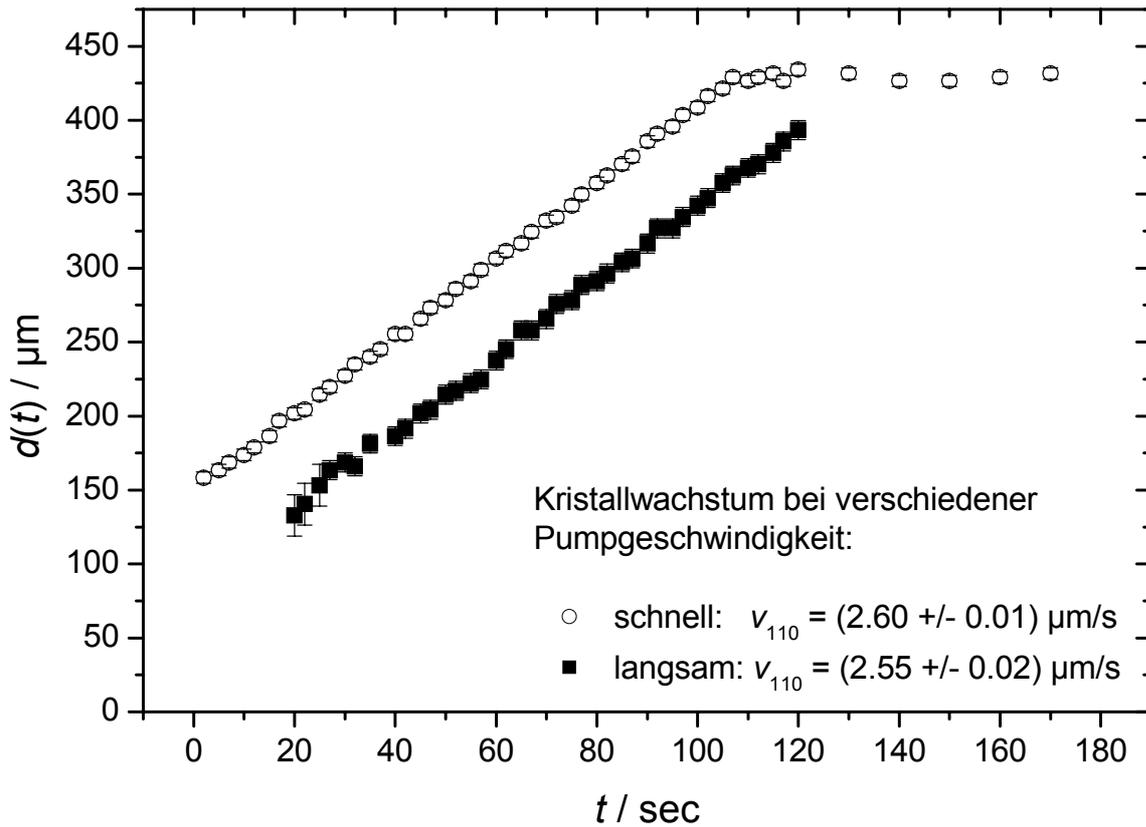


Abb. 5.38: Vergleich des Kristallwachstums als Funktion der Zeit t bei zwei verschiedenen Pumpgeschwindigkeiten vor Abschalten der Scherströmung im Mischsystem PS120/PS156 bei einem Anteil PS156-Partikel von $X_{156} = 14,3\%$.

Dieser Verlauf wurde auch in Messungen von LIU [liu03] an denselben Mischungen quantitativ bestätigt, so daß der Befund als gesichert gelten kann. In Abb. 5.39 ist dies noch einmal in einem Ausschnitt dargestellt. Die Grenz-Wachstumsgeschwindigkeit des reinen PS156-Systems war in Kap. 5.2.3.2 zu $v_{110,\infty} = 2,8 \mu\text{m s}^{-1}$ gemessen worden. Diese Geschwindigkeit sollte auch hier im Grenzfall des reinen PS156-Systems erreicht werden. Die gestrichelte Linie zeigt den zu erwartenden Verlauf für das Wachstum eines zufällig zusammengesetzten *bcc*-Substitutionskristalls⁶², bei dem der kinetische Vorfaktor allein durch den zunehmend kleineren mittleren Diffusionskoeffizienten bei steigendem X_{156} bestimmt wäre. Hier wird deutlich, daß v_{110} sehr viel stärker abnimmt, als danach zu erwarten wäre; der Wert fällt bei $X_{156} > 0,08$ sogar noch unter den für das reine PS156-System.

Im folgenden sollen verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für diesen Befund diskutiert werden, analog zu [liu03].

⁶² Diese Annahme wird gerechtfertigt durch Messungen des Schermoduls von WETTE [wet00].

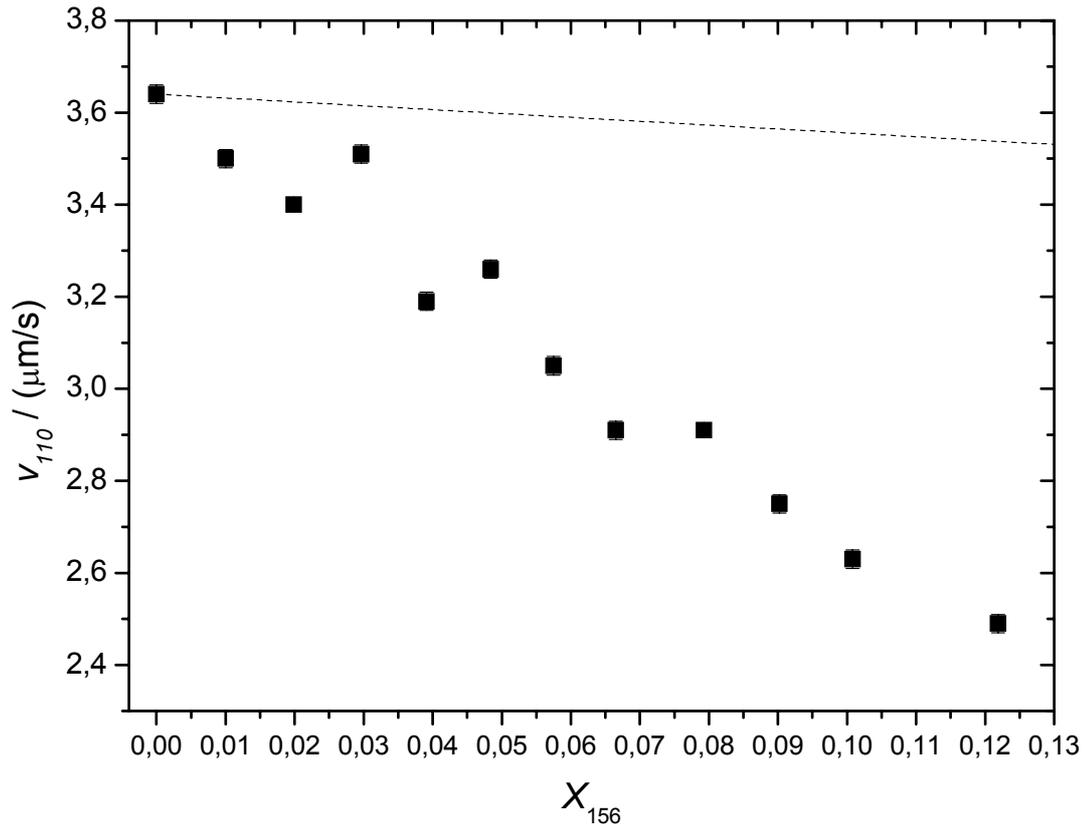


Abb. 5.39: Erster steiler Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit v_{110} im Mischsystem PS120/156. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf an, der zu erwarten wäre, wenn der Abfall nur durch den abnehmenden mittleren Diffusionskoeffizienten bestimmt wäre.

Eine thermodynamische Erklärung wäre die Annahme einer nichtlinearen Phasengrenze im Phasendiagramm des Mischsystems; tatsächlich zeigen auch die (φ^{-1}, n) -Phasendiagramme von MELLER und STAVANS [mel92], die in Abb. 5.4 gezeigt wurden, daß der Verlauf der Phasengrenzen gekrümmt sein kann. Ein entsprechendes schematisches Phasendiagramm ist in Abb. 5.40 gezeigt. Die Messung wird bei einem konstanten n_{mess} durchgeführt; zu Beginn ist das System noch hinreichend weit von der Phasengrenze entfernt, so daß die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit beobachtet wird. Mit zunehmendem X_{156} jedoch nähert es sich der Phasengrenze rasch an, die Wachstumsgeschwindigkeit geht stark zurück. Im mittleren Bereich ist die Annäherung an die Phasengrenze langsamer, der Abfall von v_{110} wird gebremst. Bei Erreichen des reinen PS156-Systems dagegen beobachtet man wiederum die maximale Geschwindigkeit, da die Phasengrenze nun wieder hinreichend weit entfernt ist.

Da der kinetische Vorfaktor im WILSON-FRENKEL-Gesetz die maximale Wachstumsgeschwindigkeit $v_{110,\infty}$ bestimmt, ist die Möglichkeit einer Änderung desselben ebenfalls zu betrachten. Setzt man wieder $v_{110,\infty} = d_l D_{eff} / l^2$ (vgl. Kap. 5.2.4), so wäre eine Abnahme von $v_{110,\infty}$, die über die durch die Änderung des Diffusionskoeffizienten D_{eff} bedingte hinausgeht, also entweder durch eine Abnahme von d_l oder durch eine Zunahme von l bedingt, oder durch eine Kombination beider Faktoren.

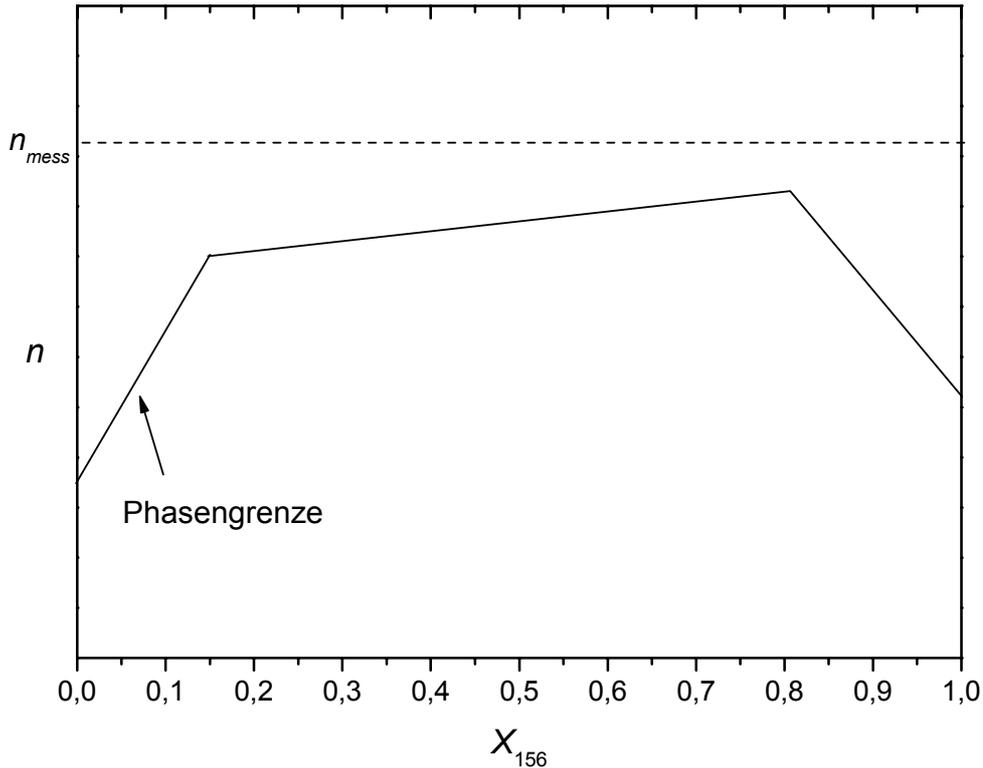


Abb. 5.40: Schematisches Phasendiagramm zur Erklärung des Verlaufs von v_{110} in Abb. 5.39. Weitere Erläuterungen im Text.

Da die Messungen bei konstantem n durchgeführt wurden, kann letzteres hier ausgeschlossen werden. Eine Abnahme von d_l könnte damit erklärt werden, daß beim reinen System das Wachstum durch ein kollektives Einrasten von Ebenen vonstatten geht (Layering); bei Zufügen der größeren Komponente zu den kleineren Partikeln wird dieses Layering und damit die Interface-Struktur gestört.

Als letztes könnte eine Änderung des Wachstumsmechanismus die Beobachtungen erklären. Interpretiert man die Zugabe der größeren Partikel so, daß damit die Polydispersität des Systems erhöht wird, so wird das Kristallwachstum bei steigendem X_{156} zunehmend durch den notwendigen Abtransport nicht passender Partikel, in diesem Fall größere mit einem kleineren Diffusionskoeffizienten, weg vom Interface Kristall-Fluid behindert; zusätzlich würde ein so entstehender Konzentrationsgradient der größeren Teilchen deren Wegtransport hemmen.

Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten kann hier nicht getroffen werden; dazu sind weitere Messungen wie z.B. die Bestimmung des kompletten Phasendiagrammes oder Messungen an Mischungen anderer Radienverhältnisse erforderlich.

Anfangsausdehnung der Kristallfront

Abb. 5.36 und Abb. 5.38 zeigen, daß die anfängliche Ausdehnung d_0 des Wandkristalls sehr von der Scherung abhängt, die der Kristallisation vorausgeht. Dies soll im folgenden noch einmal detaillierter betrachtet werden.

Schon bei Betrachtung der Kristallwachstumsmuster fällt auf, daß in Abhängigkeit von den experimentellen Parametern in bestimmten Situationen der Wandkristall aus zwei verschiedenen Regionen besteht. So beobachtet man z.B. bei Erhöhung der Pumpgeschwindigkeit in zunehmendem Maße die Ausbildung einer dunklen Schicht am Rand der Zelle, auf der der stärker streuende Kristall nach Abschalten der Scherung aufwächst. Dies ist am Beispiel der beiden Messungen aus Abb. 5.38 in Abb. 5.41 in einem vergrößerten Ausschnitt des Originalbildes für eine Zeit $t = 60$ s nach Abschalten der Pumpe gezeigt. Das linke Bild zeigt das Aufwachsen des Kristalls nach vorheriger hoher Scherrate; es ist ein dunkler Bereich am Zellrand zu erkennen, der sich offensichtlich bereits bei der Scherung ausbildet und dessen Ausdehnung also die gemessene Anfangsausdehnung d_0 darstellt. Im rechten Bild ist der Kristall dagegen bei vorheriger niedriger Scherrate dargestellt; der Wandlayer ist hier nicht so ausgeht wie im linken Bild.

Die verschiedene Streuung des Wandlayers in Abb. 5.41 weist bereits darauf hin, daß dieser eine andere Struktur als der aufwachsende Kristall besitzt. Die Situation ist hier ähnlich zu Experimenten von BIEHL [bie01], der die Struktur geladener kolloidaler Systeme unter und nach der Scherung mit optischen Methoden untersuchte. Unter Scherung bilden sich durch den stabilisierenden Einfluß der Zellwand – auch wenn die entsprechende Gleichgewichtsstruktur des Kristalls *bcc* ist – hexagonale, leicht verzerrte *hcp*-Lagen mit der dichtest gepackten [111]-Richtung parallel zur Scherrichtung. Diese Lagen bewegen sich bei niedrigen Scherraten rastend-gleitend, bei hohen Scherraten frei gleitend gegeneinander. Bei Abschalten der Scherströmung rasten die Lagen ein und bilden eine *rcp*-Struktur, die nach wie vor die scherinduzierte Orientierung besitzt. Aus dieser *rcp*-Struktur bildet sich dann wiederum die *bcc*-Gleichgewichtsphase aus einer Keimung von *bcc*-Keimen in einer hexagonalen Matrix; dies wurde von BIEHL direkt beobachtet.

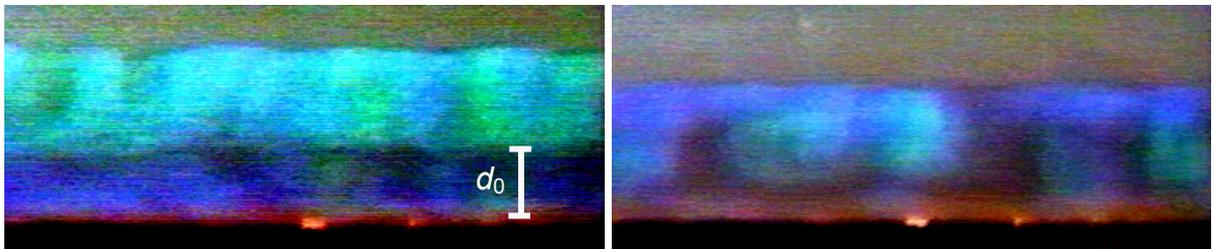


Abb. 5.41: Wandkristall zur Zeit $t = 60$ s nach Abschalten der Scherströmung für die Messungen in Abb. 5.38. Links: Hohe Pumpgeschwindigkeit; rechts: niedrige Pumpgeschwindigkeit. Der bereits vor Abschalten der Pumpe vorhandene Wandlayer ist links deutlich sichtbar ($d_0 = 150$ μm), rechts nicht so ausgeht und weniger gut zu erkennen.

Man kann also die oben beschriebenen, in dieser Arbeit beobachteten Strukturen wie folgt interpretieren: die nicht oder nur schwach streuende Schicht an der Zellwand stellt die durch die Scherung induzierte hexagonale *rcp*-Struktur dar. Die Ausdehnung dieser Struktur entspricht der gemessenen Anfangsausdehnung des Kristalls d_0 . Der *bcc*-Gleichgewichts-Kristall wächst auf dieser *rcp*-Struktur auf, wobei die ursprüngliche [111]-Richtung der *rcp*-Struktur nun die [111]-Richtung in einer (110)-Ebene der *bcc*-Struktur darstellt.

Damit soll die Darstellung der hier untersuchten Kristallisationskinetik in Suspensionen geladener Partikel abgeschlossen werden. Natürlich konnte hier bei weitem keine erschöpfende Behandlung und Analyse der zugrunde liegenden Phänomene erfolgen; vielmehr liegt die Bedeutung unserer Experimente darin, daß Techniken und Verfahren etabliert sowie erste Messungen ausgeführt wurden, deren Ergebnisse sehr motivierend für weitere Forschungen in dieser Richtung sind. Dies sei hier im einzelnen noch einmal aufgeführt:

(a) Die Untersuchungen von MAAROUFI und dem Autor (Kap. 5.2.1) waren die erste erfolgreiche Messung der Kristallisationskinetik in geladenen Systemen in unserer Arbeitsgruppe sowie eine der ersten überhaupt neben den Arbeiten von AASTUEN et al. [aas86] und WÜRTH [wür95a].

(b) Die Erweiterung der Messungen auf verschiedene Teilchensorten in Kap. 5.2.2 und 5.2.3 ergab wertvolle neue Daten und stellte die Voraussetzung für die Untersuchungen an kolloidalen Mischsystemen dar.

(c) Schließlich wurden in Kap. 5.3 die ersten Messungen der Kristallisationskinetik in Suspensionen bimodaler geladener Teilchen vorgestellt.

(d) Die Messungen bilden ebenfalls einen wichtigen Zugang zur Untersuchung der Bildung von kolloidalen Lagenphasen unter Scherung.

6 Kristallisation in kolloidalen Mikrogelen⁶³

Mit dem in Kap. 4 untersuchten sterisch stabilisierten PMMA/PHSA-System kann, wie beschrieben, ein Hartkugel-Modellsystem in sehr guter Näherung untersucht und analysiert werden. Allerdings weist es auch einige nicht zu unterschätzende Nachteile auf:

- Durch die zur Stabilisierung nötige Polymerschicht aus PHSA besteht ein Partikel aus zwei Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex; eine perfekte Indexanpassung ist so prinzipiell nicht möglich.
- Da die verwendeten organischen Suspensionsflüssigkeiten schlechte Lösungsmittel für PMMA sind, führt jede Beschädigung oder auch eine ungenügende Dichte der stabilisierenden Schicht zur Aggregation der Partikel. Darüber hinaus ist es sehr schwierig oder gar unmöglich, eine eingetrocknete Suspension wieder sauber zu redispergieren.
- Die Sedimentation der Partikel auf Grund der höheren Dichte gegenüber dem Lösungsmittel kann zwar z. B. zur Volumenbruchbestimmung ausgenutzt werden (s. Kap. 8.1.3); zur Untersuchung der „reinen“ Kristallisationskinetik ist dieser Effekt jedoch unerwünscht. ZHU et al. fanden z.B., daß eine Probe aus PMMA-Teilchen mit $\varphi = 0,619$, die auf der Erde über Monate hinweg nicht kristallisierte und ein glasartiges Verhalten zeigte, im Weltraum bei Mikrogravitation in kurzer Zeit (\sim Tage) Kristalle bildete [zhu97].
- Ein ganz praktisches Problem ist die Verfügbarkeit der Teilchen; diese sind kommerziell nicht erhältlich, werden nur von wenigen Gruppen weltweit hergestellt und sind von uns praktisch nicht synthetisierbar. Wir sind deshalb darauf angewiesen, daß uns befreundete Gruppen diese Teilchen zur Verfügung stellen, was – verständlicherweise, da die Synthese einen erheblichen präparativen Aufwand erfordert – nur in geringen Mengen möglich ist.

Durch die Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von E. BARTSCH vom Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz (Lehrstuhl Prof. H. SILLESCU) war es möglich, ein weiteres Kolloidsystem kennenzulernen und untersuchen zu können, das diese Nachteile nicht aufweist: Polymernetzwerke (MN), kugelförmige Kolloide aus vernetzten Polymerketten, die in einem für das Polymer *guten*, organischen Lösungsmittel suspendiert sind [bar96, bar98b, kas96, kas98, kir96, kir99, ren96]. Das Lösungsmittel durchdringt das Mikronetzwerk, die Partikel quellen dadurch, je nach Vernetzungsgrad, verschieden stark; es resultieren kugelförmige Kolloide, die sich bei Annäherung, ähnlich wie bei der sterischen Stabilisierung, abstoßen, da die Durchdringung von Polymerketten in diesem Fall ebenfalls aus enthalpischen und entropischen Gründen energetisch ungünstig ist. So entsteht ohne eine zusätzliche Stabilisierung eine stabile Suspension mit (bei genügend hohem Vernetzungsgrad) näherungsweise Hartkugeleigenschaften. Bei Verwendung eines einigermaßen dichteangepaßten Lösungsmittels findet außerdem praktisch keine Sedimentation statt.

⁶³ Teile dieses Kapitels sind in der Veröffentlichung [sti00] enthalten.

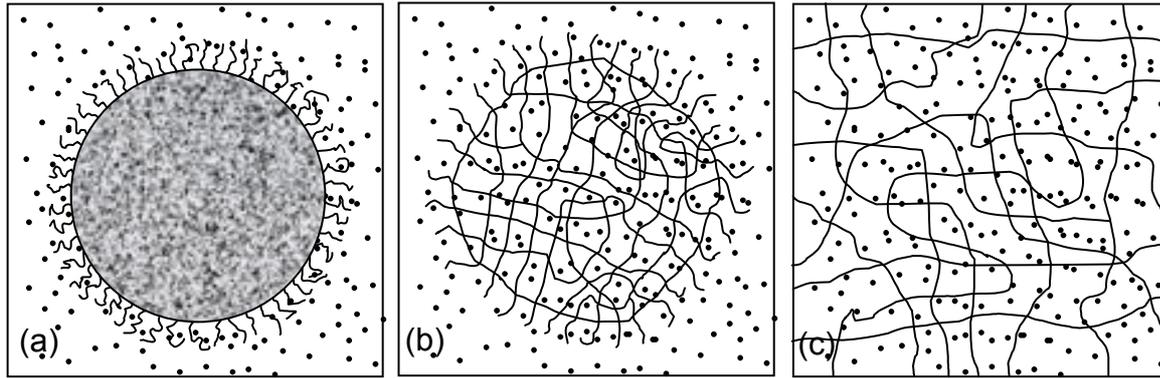


Abb. 6.1: (a) Sterisch stabilisiertes Kolloidteilchen im schlechten Lösungsmittel; (b) Vernetztes Mikrogel-Partikel, gequollen in gutem Lösungsmittel; (c) Makroskopisches Polymer-Gel. Die schwarzen Punkte deuten die Lösungsmittel-Moleküle an (nach bar98b).

Durch Variation des Vernetzungsgrades sollte sich jedoch eine Abweichung vom HK-Verhalten in Richtung einer weicheren Wechselwirkung (ungeladene „soft spheres“) gezielt einstellen lassen. Daher wurde geplant, systematische Experimente in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad mit dem sehr hartkugelartigen Referenzsystem mit 1:10-Vernetzung zu beginnen. Hierzu wurde zunächst die Kombinations-Lichtstreuapparatur umgebaut (s. Kap. 8.4). Überraschenderweise zeigte jedoch bereits dieses Referenzsystem deutliche Abweichungen vom erwarteten Verhalten, die zunächst unverstanden blieben.

Der Aufbau dieses Kapitels ist wie folgt: Kap. 6.1 gibt zunächst einen Überblick über den Stand der Forschung an den Mikrogel-Systemen und zur Wahl des Referenz-Systems. In Kap. 6.2 folgt eine qualitative Beschreibung der Kristallisation sowie die Auswahl des Systems für die Kinetikmessungen anhand von Probemessungen. In Kap. 6.3 werden dann die eigentlichen Messungen und Ergebnisse vorgestellt. Darin beschrieben sind ebenso nachträgliche Erkenntnisse sowie Interpretationsvorschläge, die auch als Motivation für weiterführende Untersuchungen dienen sollen.

Spezielle Angaben zur Synthese der Teilchen, zur Größenbestimmung sowie zur Präparation sind im Anhang (Kap. 8.3) zu finden. Ebenso findet man dort in Kap. 8.4 die Verbesserungen und notwendigen Erweiterungen an der Kombinations-Lichtstreu-Apparatur, die im Rahmen dieser Messungen durchgeführt wurden.

6.1 Physik der Mikronetzwerke und Stand der Forschung

Für die Mikronetzwerkpartikel wird auch die Bezeichnung „Mikrogele“ verwendet [bre90]; dies drückt aus, daß diese Systeme eine Zwischenstellung einnehmen zwischen „normalen“ Polystyrolkugeln, suspendiert in einem schlechten Lösungsmittel, und einem makroskopischen Gel⁶⁴. Dies ist in Abb. 6.1 dargestellt: Die gequollenen Mikrogel-Partikel weisen auf einer mesoskopischen Skala Gelstruktur auf; makroskopisch besitzen sie jedoch,

⁶⁴ „The term „gel“ [...] refers to a macroscopic network of macromolecules or biopolymers due to chemical or physical crosslinking of the chains and typically swollen by a good solvent.”[bar98b]

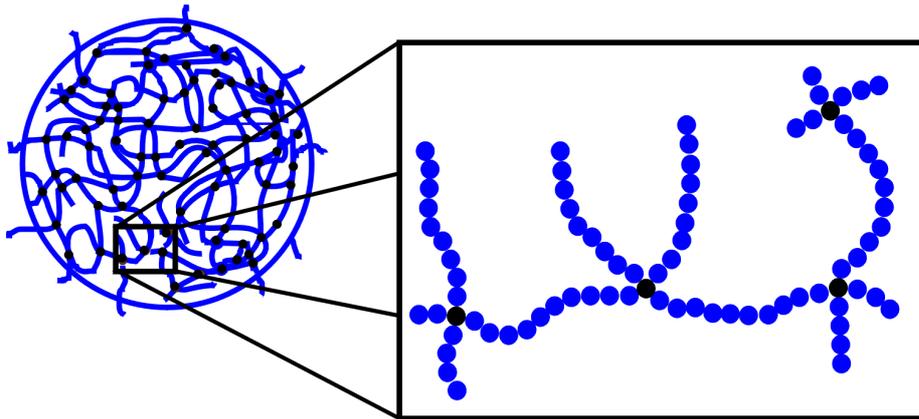


Abb. 6.2: Interner Aufbau eines Mikrogel-Partikels, hier bei einer Vernetzungsdichte von $CD = 1:10$.

wie die „normalen“ Polystyrol-Teilchen, Kolloidcharakter (bei genügend hohem Vernetzungsgrad).

Abb. 6.2 zeigt schematisch den Aufbau eines kugelförmigen Polymer-Mikronetzwerks im gequollenen Zustand. Die dabei im folgenden interessanten physikalischen Größen sind:

- **Vernetzungsdichte CD (Crosslink Density)**

Diese gibt die reziproke Anzahl der Monomere zwischen den Vernetzungspunkten an, in der Abbildung also $CD = 1:10$.⁶⁵ Von diesem Parameter hängen entscheidend die Teilcheneigenschaften wie Wechselwirkungspotential und Quellverhalten ab. Bei hoher Vernetzungsdichte kann man erwarten, daß sich die Wechselwirkung der eines HK-Potentials annähert, wie dies in Abb. 6.3 dargestellt ist.

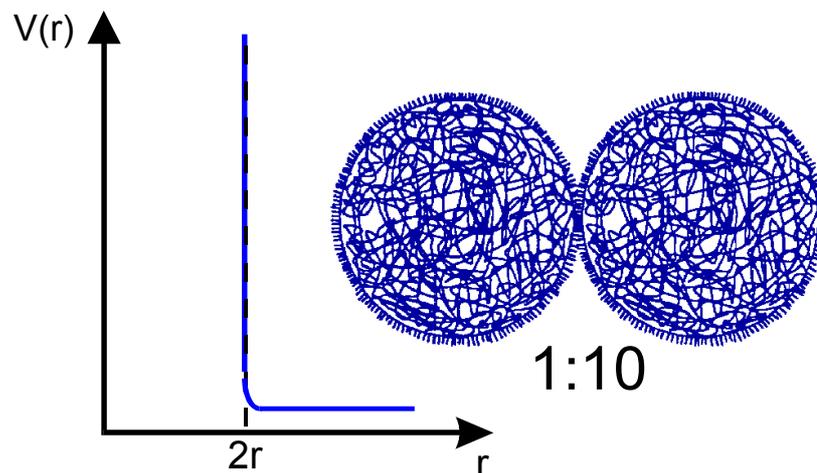


Abb. 6.3: Schematische Darstellung des zu erwartenden Potentialverlaufs $V(r)$ zwischen zwei hochvernetzten Mikrogel-Partikeln.

⁶⁵ Natürlich werden nicht in jedem Polymersegment zwischen zwei Vernetzermolekülen genau 10 Monomere enthalten sein; dies ist eine statistische Angabe, errechnet aus den für die Teilchensynthese verwendeten Mengen Polymer und Vernetzer.

- **Volumen-Quellungsgrad S**

Dieser ist definiert als das Verhältnis des Partikelvolumens in gequollenem zum Volumen in ungequollenem Zustand:

$$S = \frac{a_{\text{gequollen}}^3}{a_{\text{ungequollen}}^3} \quad (6.1)$$

Obwohl in der Literatur sehr viel mehr Untersuchungen und Anwendungen von Mikronetzwerken existieren⁶⁶, wird sich im folgenden auf die Untersuchungen in der Gruppe von E. BARTSCH beschränkt. Dort wurden an Systemen mit Vernetzungsgraden zwischen 1:10 und 1:50 umfangreiche Experimente durchgeführt, wobei Studien zum Phasenverhalten, zur Struktur des fluiden Zustandes, zum Glasübergang und zur Dynamik im Vordergrund standen. Die Resultate, die im folgenden einzeln vorgestellt werden, zeigen in der Tat für Mikrogele mit $CD = 1:10$ ein HK-Verhalten, für 1:20 und 1:50 jedoch eine Abweichung davon in Richtung „soft spheres“.

6.1.1 Phasenverhalten

Das Phasenverhalten von 1:10 vernetzten Mikronetzwerk-Partikeln mit $a = 180$ nm wurde untersucht von KIRSCH [kir96]. Dabei wurde der Fluid/Kristall-Übergang analog zu den sterisch stabilisierten PMMA/PHSA-Kolloiden bestimmt. Das resultierende Phasendiagramm zeigt Abb. 6.4. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß das Phasendiagramm der 1:10 vernetzten Mikrogele-Partikel dem von harten Kugeln sehr ähnelt.

Zusätzlich wurde in einer anderen Arbeit von BARTSCH [bar02] aus einer Untersuchung des Phasendiagramms durch Vergleich der Phasenkoexistenzlinien festgestellt, daß Systeme von Partikeln mit $CD = 1:50$ nicht wie ideale harte Kugeln, sondern über ein etwas weiches Potential $V(r) \propto r^{-n}$ mit $n = (45 \pm 10)$ wechselwirken. Für Teilchen mit $CD = 1:10$, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, konnte ein solches Verhalten jedoch nicht festgestellt werden⁶⁷.

6.1.2 Struktur

Der Strukturfaktor $S_{\text{exp}}(q)$ für Mikrogele-Partikel mit $CD = 1:20$ und 1:50 wurde von STÖLKEN et al. [stö95] in einer SANS-Untersuchung gemessen. $S_{\text{exp}}(q)$ kann für die erstgenannten bis $\varphi = 0,36$ gut durch einen PERCUS-YEVICK-Strukturfaktor beschrieben werden; bei den letzteren ist dies nicht möglich.

⁶⁶ Siehe dazu z.B. die (schon etwas älteren) Review-Artikel von SAUNDERS et al. [sau99] und MURRAY et al. [mur95].

⁶⁷ BARTSCH et al. bemerken ausdrücklich: „The presented results clearly demonstrate that microgels behave as hard spheres in good approximation if the crosslink density is high enough. *This fully applies to the 1:10 crosslinked particles.*” (Kursive Setzung nicht im Original vorhanden)

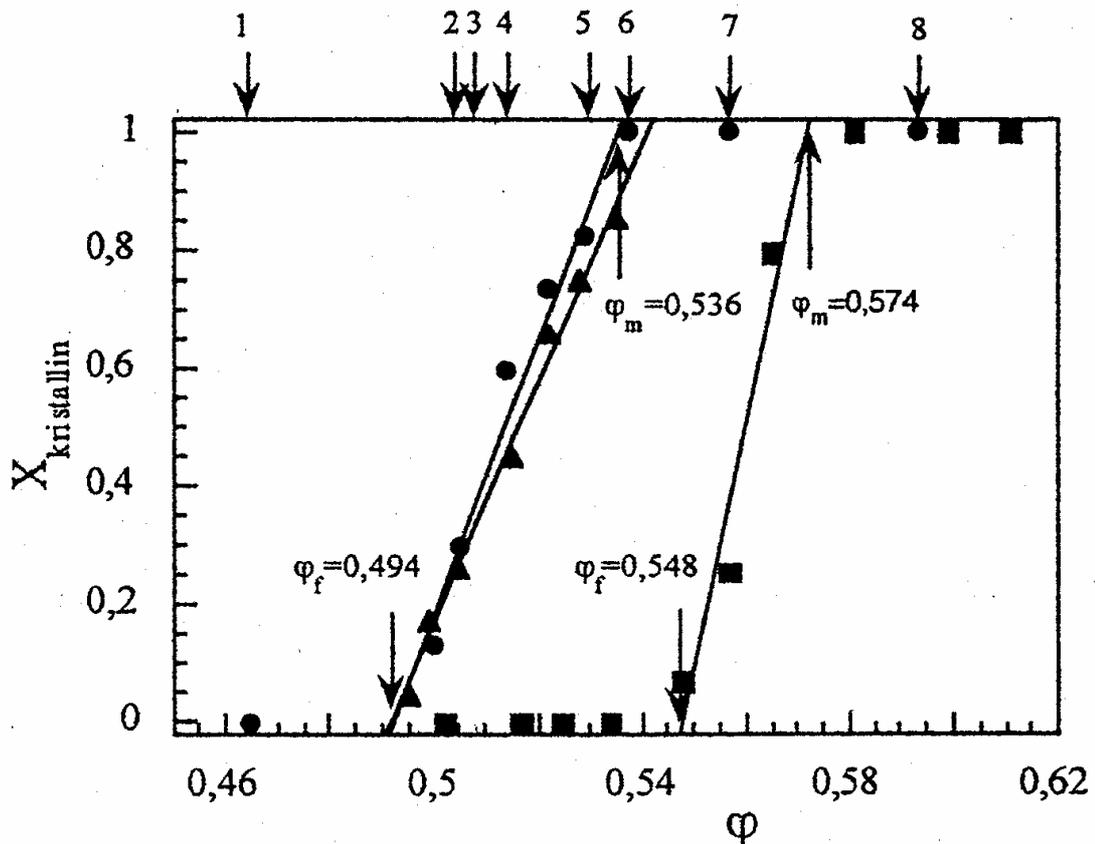


Abb. 6.4: Phasendiagramm von 1:10 vernetzten Mikronetzwerken in 2-Ethylnaphthalin (2-EN) ($S = 2,03$, $a = 180$ nm) nach einer Equilibrierungszeit von 145 Tagen (●); aufgetragen ist wie üblich der Anteil der kristallinen Phase gegen den Volumenbruch. Legt man den Gefrierpunkt fest zu $\varphi_f = 0,494$, erhält man für den Schmelzpunkt $\varphi_m = 0,536$, in guter Übereinstimmung mit Messungen an Hartkugel-PMMA-Teilchen (▲, $a = 325$ nm). Zum Vergleich mit angegeben sind Ergebnisse für schwach vernetzte PMMA-Partikel mit einem längerreichweitigen, schwach repulsiven Wechselwirkungspotential (■) (aus KIRSCH [kir96]).

Ebenfalls den statischen Strukturfaktor bestimmten BARTSCH et al. [bar98b] mit DLS und SANS. Auch hier passen die Meßdaten für 1:10 vernetzte Partikel zu theoretischen Beschreibungen für polydisperse harte Kugeln (Abb. 6.5). Zusammen mit anderen Meßdaten kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die Wechselwirkungen von Mikrogel-Partikeln in guten Lösungsmitteln von zwei Größen bestimmt werden:

1. Länge der Polymerenden an der Oberfläche bezogen auf den Teilchenradius $\Delta a/a$; kurze Enden (1% – 5%) führen zu Hartkugel-Wechselwirkung.

2. Quellungsgrad S ; dieser bestimmt die Kompressibilität der Teilchen und damit auch die Steilheit des Wechselwirkungspotentials sowie die Verformbarkeit bei hohen Volumenbrüchen, die dann zu Abweichungen vom HK-Verhalten führen.

Stark vernetzte Mikrogel-Partikel (z.B. $CD = 1:10$) mit einem Radius a , der groß genug ist, um obige Bedingung zu garantieren, suspendiert in einem guten Lösungsmittel, verhalten sich also nach obigen Bedingungen wie harte Kugeln.

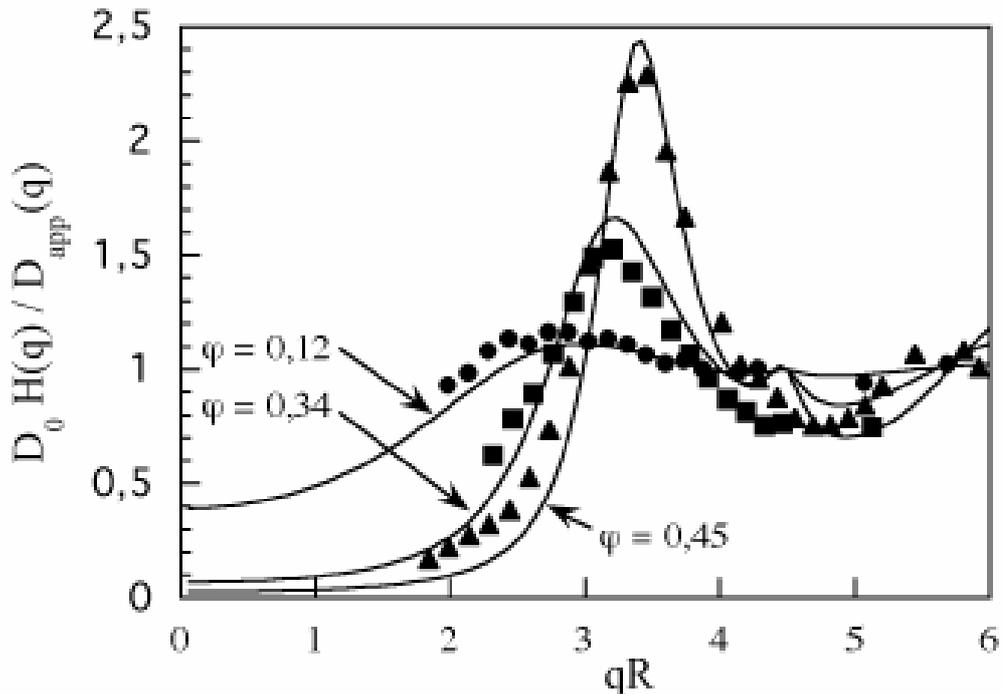


Abb. 6.5: Statischer Strukturfaktor $S(q)$ einer Probe 1:10 vernetzter Mikrogel-Netzwerke bei verschiedenen Volumenbrüchen φ . Die durchgezogenen Kurven zeigen Vorhersagen für polydisperse harte Kugeln mit $a = 255 \text{ nm}$ und $\sigma = 0.04$ (BARTSCH et al. [bar98b]).

6.1.3 Dynamik des Glasübergangs

Eine Fülle von Messungen liegt hierfür vor; die entsprechenden Auswertungen wurden hauptsächlich mit Hilfe der *Modenkopplungstheorie (MKT)* [göt91] durchgeführt. Diese beschreibt die Dynamik von einfachen Flüssigkeiten nahe am Glasübergang durch eine Bewegungsgleichung (LANGEVIN-Gleichung) für die Dichte-Autokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ ⁶⁸. Die physikalische Idee dahinter ist, daß beim Unterkühlen⁶⁹ die Partikel zunehmend in Käfige eingeschlossen werden, die von den umgebenden Nachbarn geformt und in denen die Teilchen zunehmend „festgehalten“ werden. Dies führt zu einem 2-Stufen-Zerfall in $f(q, \tau)$: Neben der strukturellen α -Relaxation bei langen Zeiten entsteht eine zusätzliche β -Relaxation auf mesoskopischer Zeitskala, die diesen Käfigeffekt beschreibt. Ab einem bestimmten kritischen Glasübergangspunkt können die Partikel nicht mehr aus den Käfigen entweichen, die α -Relaxation verschwindet, und es bleibt nur die β -Relaxation übrig; $f(q, \tau)$ friert auf einem Plateau ein.

⁶⁸ In der Literatur findet man im Zusammenhang mit der MKT dafür oft die Bezeichnung $\phi_Q(t)$. Dies ist vor allem in der Neutronenstreuung gebräuchlich [bar96].

⁶⁹ Bzw. beim Erhöhen des Volumenbruches φ im Falle kolloidaler Partikel.

Detaillierte Rechnungen ergeben, daß man $f(q, \tau)$ im Zeitfenster der β -Relaxation mit folgendem Skalengesetz beschreiben kann:

$$f(q, \tau) = f^c(q) + h(q)c_\sigma g_\pm\left(\frac{\tau}{\tau_\sigma}\right), \quad t_0 \leq \tau \leq \tau_\alpha \quad (6.2)$$

Dies gilt oberhalb der mikroskopischen Zeitskala t_0 und unterhalb der Relaxationszeit für den strukturellen α -Prozeß τ_α . Dabei ist $f^c(q)$ der Nichtergodizitätsparameter am kritischen Punkt, der die eingefrorenen Dichtefluktuationen beschreibt, und $h(q)$ ein Amplitudenfaktor. Der Separationsparameter σ , der die Distanz zum kritischen Punkt φ_c über

$$\sigma = C_0 \frac{\varphi - \varphi_c}{\varphi_c} \quad (C_0 \text{ materialabhängig}) \quad (6.3)$$

angibt, bestimmt die Amplituden- bzw. Zeitskala c_σ bzw. τ_σ gemäß:

$$\begin{aligned} c_\sigma &= \sqrt{|\sigma|} \\ \tau_\sigma &= t_0 |\sigma|^{-1/2a} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Die Skalenfunktion $g_\pm(\tau)$ kann durch 2 Potenzreihenentwicklungen mit sogenannten „kritischen“ Exponenten a und b beschrieben werden. Die genaue analytische Form der resultierenden Gleichungen ist hier nicht von Interesse; wichtig ist jedoch, daß a und b gegeben sind durch eine Zahl, den sogenannten Exponentialparameter λ . Dieser kann im Prinzip über den statischen Strukturfaktor $S(q)$ und damit aus der Wechselwirkung bestimmt werden. Durch die Bestimmung von λ kann man also Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den Teilchen treffen.

Konkrete Ergebnisse der MKT-Theorie liegen für harte Kugeln vor. Man findet u.a. $\lambda = 0,76$ [ben84, bar89, fuc92], dies wurde auch experimentell an sterisch stabilisierten PMMA/PHSA-Partikeln gefunden [meg94]. Für den kritischen Volumenbruch am Glasübergang sagt die MKT $\varphi_c = 0,525$ voraus [ben84, bar89]; experimentell gefunden wurde $\varphi_c = 0,58$ [meg94, meg98], diese Abweichung um ca. 10% wird in den angegebenen Arbeiten diskutiert.

Nach diesen Vorbemerkungen sollen nun die Resultate für die Mikrogele vorgestellt werden. Schon 1992 untersuchten BARTSCH et al. [bar92a] mit DLS den Glasübergang in einem MN-System mit $CD = 1:50$ und $S = 5,24$. Aus der φ -abhängigen Bestimmung von $f(q, \tau)$ wurde mit Hilfe der MKT ein Übergang von einem ergodischen in einen nicht-ergodischen Zustand gefunden. Zur Verdeutlichung sind die Ergebnisse aus [bar92a] in Abb. 6.6 dargestellt. Deutlich sieht man das Erscheinen eines Zwei-Stufen-Prozesses oberhalb $\varphi = 0,50$. Die Meßkurven können gut durch die MKT beschrieben werden, wenn man für den kritischen Volumenbruch $\varphi_c = 0,636$ sowie für den Exponentialparameter $\lambda = 0,88$ annimmt. Das bedeutet eine signifikante Abweichung vom HK-Verhalten, so wie es oben beschrieben ist.

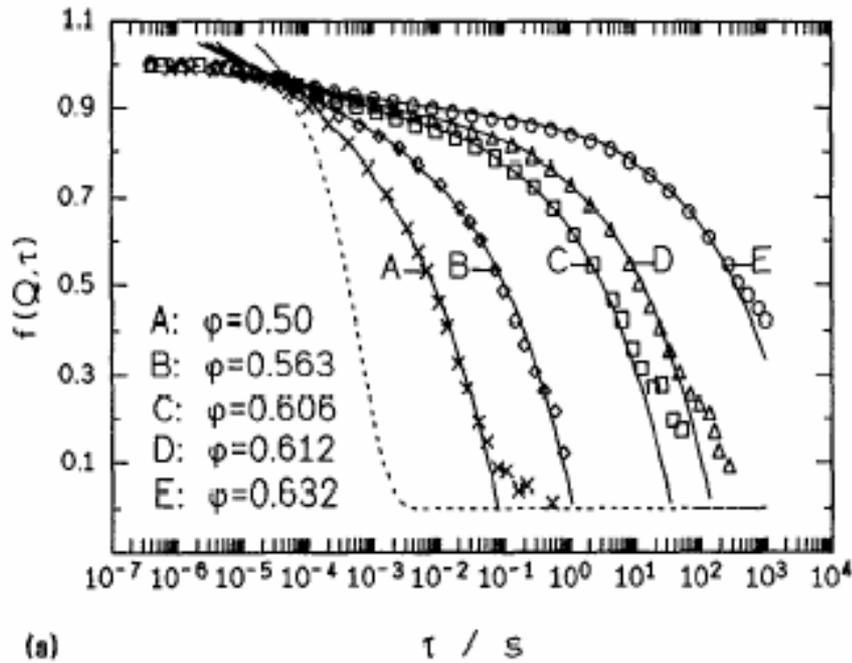


Abb. 6.6: Intermediäre Streufunktionen $f(q, \tau)$ für die im Text beschriebenen Mikrogel-Partikel. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Fits der MKT für die β -Relaxation mit $\lambda = 0,878$ und $f(q) = 0,89$. Die gestrichelte Linie beschreibt den anfänglichen Zerfall auf mikroskopischer Zeitskala $\exp(-t/t_0)$ (BARTSCH et al., [bar92a]).

Diese Ergebnisse wurden in nachfolgenden Arbeiten an 1:50-vernetzten Mikrogel-Partikeln bestätigt [bar93, bar95, bar97] und ausgeweitet, indem z.B. nun auch Proben mit $\varphi > \varphi_c$ untersucht wurden. Außer den oben schon beschriebenen wurden folgende Abweichungen von der idealisierten MKT für HK gefunden:

- Die idealisierte MKT kann für $\varphi > \varphi_c$ nur den anfänglichen Teil der β -Relaxation beschreiben. Bei mittleren Zeiten versagt die Theorie.
- Man mißt einen deutlichen Zerfall von $f(q, \tau)$ zu sehr langen Zeiten auch oberhalb des Glasübergangs φ_c , wo es eigentlich keine strukturelle Relaxation mehr geben dürfte.

Die beschriebenen Unterschiede zum HK-Szenario wurden hauptsächlich auf Abweichungen im Wechselwirkungs-Potential und Veränderungen der Teilchendynamik auf Grund des „weichen“ Vernetzungsgrades $CD = 1:50$ zurückgeführt.

In einem jüngst erschienenen Artikel [bar02] wurden nun zusätzliche kurzreichweitige attraktive Wechselwirkungen, die nach jüngsten Erweiterungen der MKT [daw01] eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Volumenbrüchen bewirken, in die Analyse miteinbezogen. Eine solch attraktive Wechselwirkung kann in Form einer „depletion interaction“⁷⁰,

⁷⁰ Gibt man freie Polymere, die im Vergleich zu den Teilchen klein sind, zu einer Suspension hinzu, so entsteht zwischen zwei Partikeln, die sich nahekomen, ein Bereich, in dem keine Polymere eindringen können. Daraus

die durch vom Vernetzungsprozeß übriggebliebene freie Polymere in der Suspension induziert wird, entstehen.

Tatsächlich zeigte es sich, daß freies Polymer, welches unvernetzt beim Quellungsprozeß ausgespült werden kann, in den Suspensionen vorhanden war. Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen wurden nun nicht nur 1:50 vernetzte Partikel untersucht, sondern ebenfalls Proben mit $CD = 1:10$, und zwar ohne die Polymerreste zu entfernen. Die entsprechenden Messungen von $f(q, \tau)$ sind in Abb. 6.7 gezeigt. Aus den Fits mit Hilfe obiger Gleichungen findet man $\lambda = 0,78$ sowie aus einer detaillierten Auswertung $\varphi_c = 0,557$, also – trotz freiem Polymer – HK-Verhalten. Ebenfalls untersucht wurde eine Mischung aus 1:50-Partikeln, aus der nun – im Gegensatz zu vorher – jedes freie Polymer sorgfältig entfernt wurde. Auch hier ergibt sich nun $\lambda = (0,77 \pm 0,02)$ sowie $\varphi_c = 0,595$. Die Ergebnisse entsprechen also einem HK-System; das etwas höhere φ_c der Mischung kann auf die Polydispersität $\sigma = 0,13$ zurückgeführt werden.

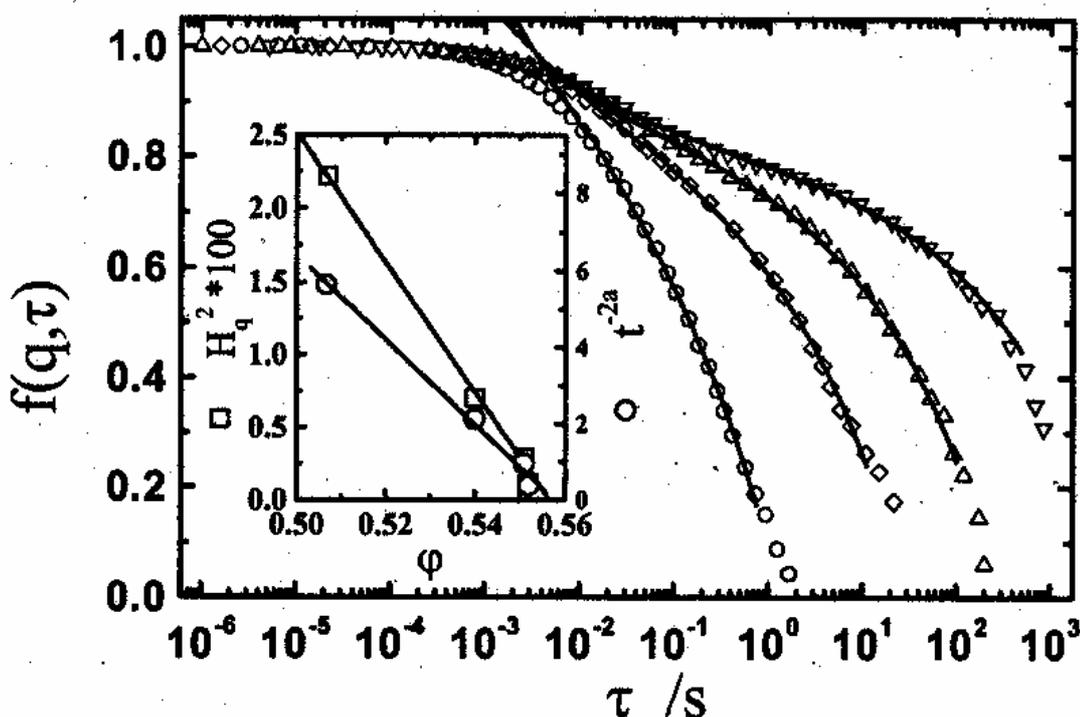


Abb. 6.7: Glas-Übergangs-Dynamik von 1:10 vernetzten Mikrogel-Kolloiden mit $CD = 1:10$. Die Dichte-Autokorrelationsfunktion $f(q, \tau)$ für $\varphi = 0,507$ (\circ), $0,54$ (\diamond), $0,551$ (\triangle) und $0,552$ (∇) wurde mit dem β -Scaling der MKT gefittet. Der kleine Plot zeigt die Bestimmung des Glasübergangspunktes aus den Fit-Resultaten für $h(q)$ (hier $H(q)$) und τ_g (BARTSCH et al., [bar02]).

resultiert ein Ungleichgewicht des osmotischen Drucks auf beide Teilchen, woraus eine effektive kurzreichweitige attraktive Wechselwirkung resultiert (siehe z.B. [vri76, aar02]).

Fügt man nun wiederum freies Polymer zu den 1:50-Partikeln hinzu, findet man eine dramatische Beschleunigung der Kolloid-Dynamik bei $\varphi = 0,62$, also oberhalb des vorher bestimmten Glasübergangs φ_c ; die Ursache dafür ist die Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Volumenbrüchen auf Grund der „depletion interaction“, wie oben beschrieben.

6.1.4 Einteilchen-Dynamik

RENTH et al. [ren96] untersuchten den Effekt der Vernetzungsdichte bei hohen Volumenbrüchen. Dabei wurden der Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizient D_S^L sowie der kollektive Diffusionskoeffizient D_C für $CD = 1:10, 1:20$ und $1:50$ mit forcierter Rayleighstreuung (FRS) sowie TDFRS (thermal diffusion FRS) gemessen. Für kleine Volumenbrüche waren keine Einflüsse von CD auf D_S^L festzustellen, die Daten waren konsistent mit HK-Verhalten. Bei hohen Volumenbrüchen jedoch konnte dies nur für Partikel mit $CD = 1:10$ bestätigt werden; es wurde sogar ein Glasübergang bei $\varphi_g \approx 0,59$ gefunden. Für die schwächer vernetzten Partikel dagegen ist D_S^L signifikant (bis zu 3 Größenordnungen) höher für $\varphi > \varphi_g$.

In D_C zeigte sich ein noch deutlicherer Effekt in Abhängigkeit von CD . Für $1:20$ und $1:50$ wurde ein sehr viel schnellerer Anstieg in D_C gefunden, als es die Theorie vorhersagt, und dies schon bei kleinen φ .

6.1.5 Fazit

Alle vorgestellten Resultate weisen darauf hin, daß reine Systeme aus 1:10 vernetzten Mikrogel-Partikeln im guten Lösungsmittel sich wie harte Kugeln verhalten, weniger stark vernetzte davon jedoch deutliche Abweichungen zeigen. Mit diesen Annahmen wurden die Experimente zur Kristallisationskinetik der Mikrogel-Systeme begonnen.

6.2 Visuelle Beobachtungen und erste Meßbefunde

6.2.1 Untersuchte Proben

Um Kristallisation in der Kombinations-Lichtstreuapparatur untersuchen zu können, müssen die Proben folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Polydispersität σ der Teilchen muß klein genug sein, damit überhaupt Kristallisation stattfinden kann⁷¹.
2. Der Radius a der Partikel muß groß genug sein, so daß der zur Auswertung des BRAGG-Bereiches günstige (220)-Reflex in den beobachtbaren Streuvektorbereich fällt. Verlangt man, daß dieser bei $q_{220} \approx 18 \mu\text{m}^{-1}$ liegt ($\varphi \approx 0,5$), erhält man einen Grenzradius, der nicht unterschritten werden sollte von

⁷¹ Gerade dies war in der Vergangenheit schwierig sicherzustellen und wurde durch Fortschritte in der Synthese und Präparation erreicht.

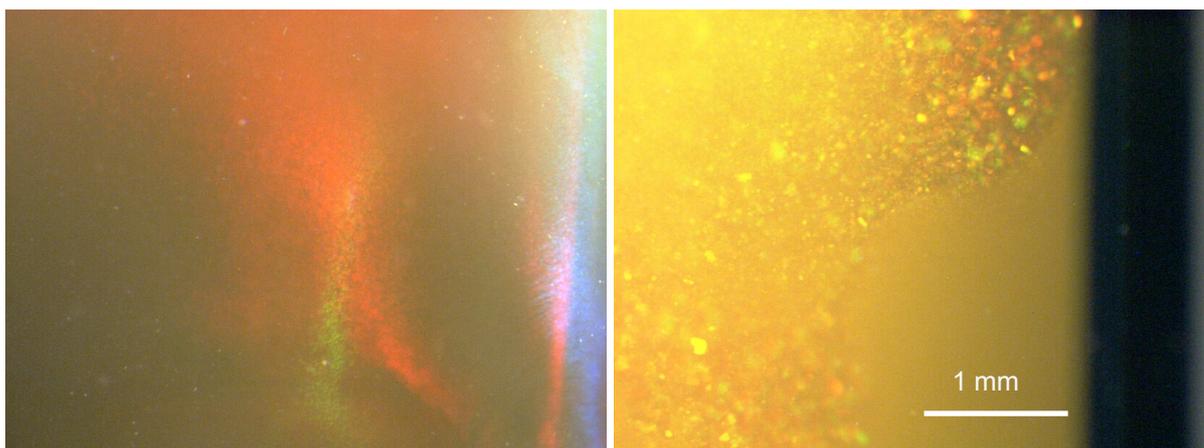


Abb. 6.8: Probe MN5: „Schlieren“ in der Probe (links); unvollständige Kristallisation am Rande der Küvette (rechts).

$$a = \frac{2\pi}{q_{220}} \cdot \left(\frac{3\varphi}{16\pi} \right)^{1/3} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \approx 300 \text{ nm}. \quad (6.5)$$

Mit diesen Vorgaben wurden von ILJA WEBER aus der Arbeitsgruppe von E. BARTSCH MN-Teilchen mit $CD = 1:10$, $a = 360 \text{ nm}$ und $\sigma \approx 6\%$ (im gequollenen Zustand, $S = 2,1$) synthetisiert und in 2-Ethyl-naphthalin (2-EN) dispergiert. 3 verschiedene Proben mit den Labor-codes MN4 ($\varphi_{nom} = 0,54$), MN5 ($\varphi_{nom} = 0,55$), und MN6 ($\varphi_{nom} = 0,56$) wurden präpariert; die Synthese, Präparation sowie Charakterisierung dieser Partikel sind ausführlich im Anhang (Kap. 8.3) dargestellt. Die nominellen Volumenbrüche dieser Proben befanden sich alle am oder über dem Schmelzpunkt, so daß eine vollständige Kristallisation zu erwarten war. Wie schon erwähnt, mußte darüber hinaus die vorhandene Kombinations-Lichtstreuapparat für die Messungen an Mikrogelen entsprechend umgebaut und angepaßt werden; im Zuge dieser Arbeiten wurden auch einige Verbesserungen wie z.B. verbesserte Justagemöglichkeiten realisiert. Alle diese experimentellen Arbeiten sind ebenfalls im Anhang, Kap. 8.4, beschrieben und dokumentiert.

Wie in Kap. 6.1 dargestellt, müssen die Mikrogel-Partikel nach Kontakt mit Lösungsmittel zunächst quellen und ihren Gleichgewichtszustand erreichen. Deshalb wurden die Küvetten mit der Suspension mehrere Monate möglichst nicht bewegt, um eine vollständige Equilibrierung der Teilchen sicherzustellen.

Während dieser Zeit wurden die Proben regelmäßig mit Hilfe eines Mikroskops unter seitlicher Kaltlichtbeleuchtung beobachtet; die in den folgenden Kapiteln enthaltenen Abbildungen wurden mit einem Stereomikroskop (STEMI SV6, Zeiss) mittels eines Umlenkspiegels und einer Farb-CCD-Kamera (HV-C10A, Hitachi) aufgenommen. Dabei ergaben sich zwischen den einzelnen Proben spezifische Unterschiede, die im folgenden dargestellt werden sollen.

6.2.2 Die Proben MN5 und MN6

Mikroskopische Beobachtungen

Ca. 2-4 Wochen nach Präparation der Proben zeigten sich hier „streifige“ Bereiche, die bei der Betrachtung mit dem Auge an sehr kleine, homogen nukleierte Kristalle erinnerten, und zwar vorwiegend unterhalb des oberen Suspensionsrandes; Abb. 6.8 (links) zeigt beispielhaft einen solchen Bereich. Die streifige Struktur mit verschiedenen Bereichen unterschiedlicher Farbe scheint auf Regionen mit Vorzugsorientierung der Kristalle hinzudeuten, die möglicherweise durch das langsame Rotieren der Proben während des Scherschmelzprozesses hervorgerufen wurden; dies wird am Ende dieses Abschnittes noch näher diskutiert werden. Lichtstreuungsmessungen ließen jedoch erstaunlicherweise keine Anzeichen einer einsetzenden Kristallisation erkennen; das Streusignal blieb über Zeiträume von Tagen von Beginn bis Ende der Messung praktisch konstant.

Nach weiteren Wochen und Monaten zeigten sich dann eindeutig homogene Kristalle in der Probe; allerdings war das Aussehen der Proben sehr inhomogen. Unvollständige Kristallisation wurde z. B. in MN5 beobachtet: am Küvettenrand grenzten offensichtlich kristalline Bereiche, scharf abgegrenzt, an Stellen in der Probe, die nicht kristallisiert waren (Abb. 6.8, rechts). An zahlreichen Stellen in beiden Suspensionen grenzten, scheinbar unregelmäßig, Bereiche mit großen Kristalliten an Bereiche mit kleineren, wie dies in Abb. 6.9 für MN6 gezeigt ist. Es ist nicht auszuschließen, daß im unteren Bereich nanokristalline oder auch ungeordnete amorphe Bereiche vorliegen.

Zwar konnten auch Bereiche mit einheitlich homogener Kristallisation beobachtet werden (Abb. 6.10, links), jedoch ergab sich insgesamt ein sehr uneinheitliches Bild. Als Besonderheit konnte in MN5 ein deutlich von den Bulk-Kristallen abgesetzter Wandkristall beobachtet werden, der sich über die ganze Länge der Küvettenwand erstreckte (Abb. 6.10, rechts).

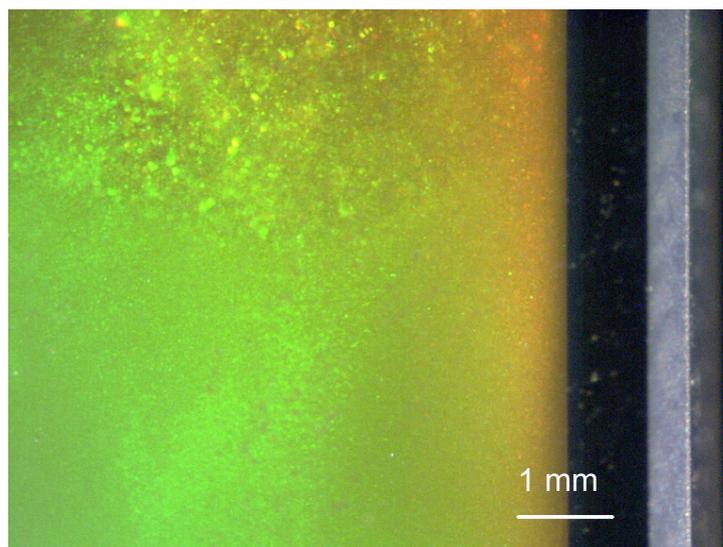


Abb. 6.9: Beispiel inhomogener Kristallisation in der Probe MN6 in der Nähe der Küvettenwand. Bereiche mit größeren Kristalliten (oben) wechseln ab mit Regionen kleiner Kristalle.

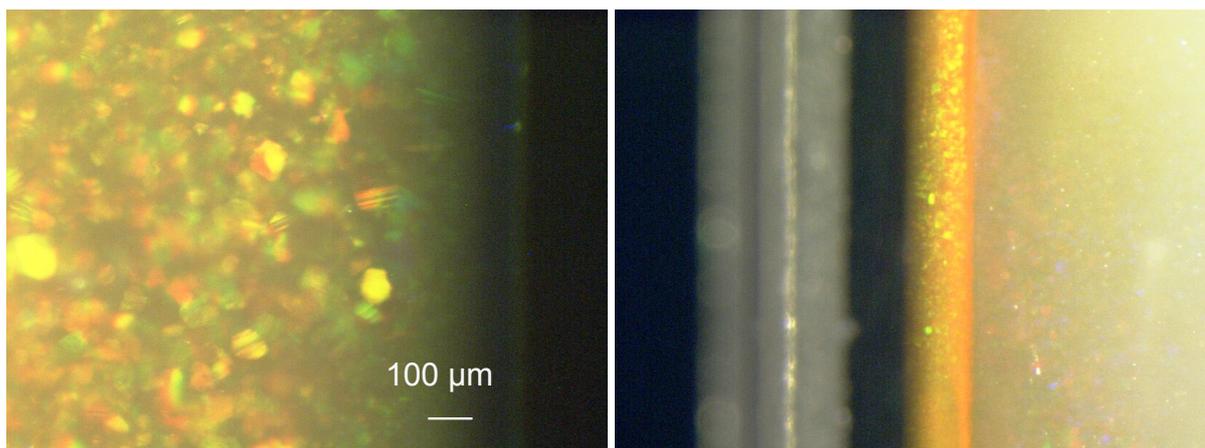


Abb. 6.10: Probe MN5: Homogene Nukleation (links); deutlich von den homogenen Kristallen im Bulk abgesetzter Wandkristall (rechts).

Erste statische Lichtstremessungen

Die ersten Messungen der Kristallisation in der Kombinations-Lichtstreuapparatur zeigten auch nach Monaten, trotz dieser Beobachtungen, keine oder nur sehr schwache Anzeichen von BRAGG-Reflexen: Ein Beispiel einer solchen Messung an MN6, ca. 5 Monate nach der Probenpräparation, zeigt Abb. 6.11. Dargestellt sind die Rohdaten im BRAGG- und KW-Bereich jeweils 3 min, 37 min und 68 min nach dem Scherschmelzen der Probe und Beginn der Messung. In beiden Bereichen ist kaum eine Veränderung des Streusignals zu sehen. Während das Strukturformmaximum im BRAGG-Bereich ein wenig ansteigt, ist im KW-Bereich sogar eine leichte Abnahme für kleine Streuvektoren zu erkennen.

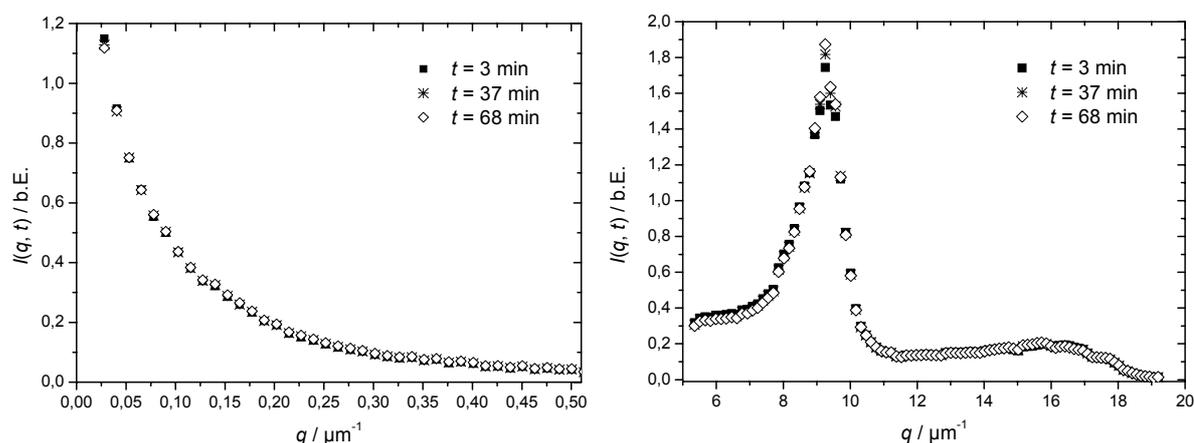


Abb. 6.11: Kristallisationsmessung an der Probe MN6 5 Monate nach Probenpräparation. Gezeigt sind die Rohdaten im KW-Bereich (links) sowie im BRAGG-Bereich (rechts) nach jeweils 3, 37 und 68 min.

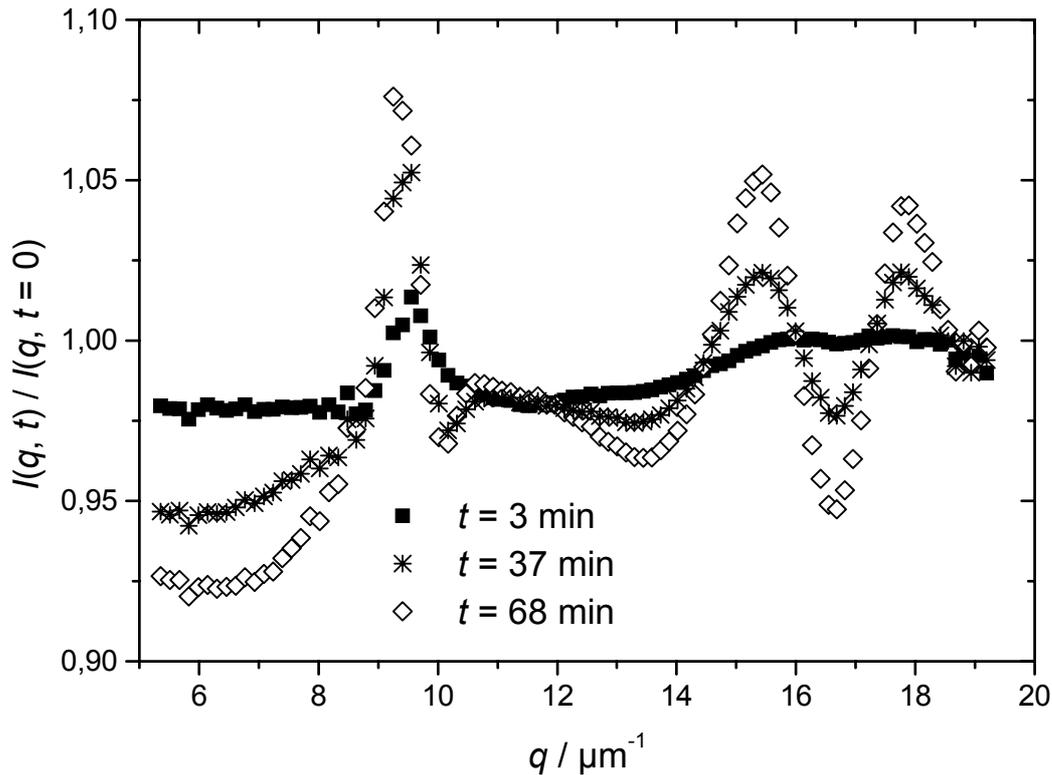


Abb. 6.12: BRAGG-Streusignal für MN6 nach Division durch die erste Messung. Deutlich sind die nun auftauchenden Reflexe zu erkennen.

Zur weiteren Auswertung wurden die BRAGG-Rohdaten, wie in Kap. 4.3.2 für SMU28 beschrieben, durch die erste Messung $I(q, t = 0)$ dividiert. Das Ergebnis ist in Abb. 6.12 zu sehen. Deutlich tauchen nun der (111)-, (220)- und (311)-Reflex aus dem fluiden Untergrund auf, wenn man eine *fcc*-Kristallstruktur annimmt. Auch der (200)- und – andeutungsweise – der (222)-Reflex sind zu erkennen. Man sieht sehr schön das Absinken der Intensität zwischen den Reflexen, besonders zwischen (220) und (311) ist dies gut zu erkennen. Ähnliche Messungen wurden auch an der Probe MN5 durchgeführt, allerdings dauerte es hier über 6 Monate, bis zum ersten Mal nach erneutem Aufschütteln auf diese Weise Anzeichen von Reflexen festgestellt wurden.

Versucht man im KW-Bereich eine ähnliche Prozedur und zieht eine frühe Messung von allen anderen ab, so ergibt sich ein völlig unterschiedliches Bild. Ein Beispiel ist in Abb. 6.13 gezeigt. Die dort gezeigte Messung an der Probe MN5 wurde ca. 8 Monate nach Probenpräparation durchgeführt; als Korrekturmessung wurde diejenige bei $t = 4$ min gewählt. Während man im BRAGG-Bereich analog zur obigen Messung an MN6 nach Division durch die erste Messung wieder Reflexe erhält, detektiert man kein simultan wachsendes Kleinwinkelsignal, so wie man es von SMU28 kennt, sondern im Gegenteil ein fast gleichbleibendes Signal zu späteren Zeiten, in den ersten KW-Kanälen sogar zunehmend negative Werte, hier geht das Streusignal im Laufe der Zeit also zurück; dies wurde auch bei späteren Messungen beobachtet.

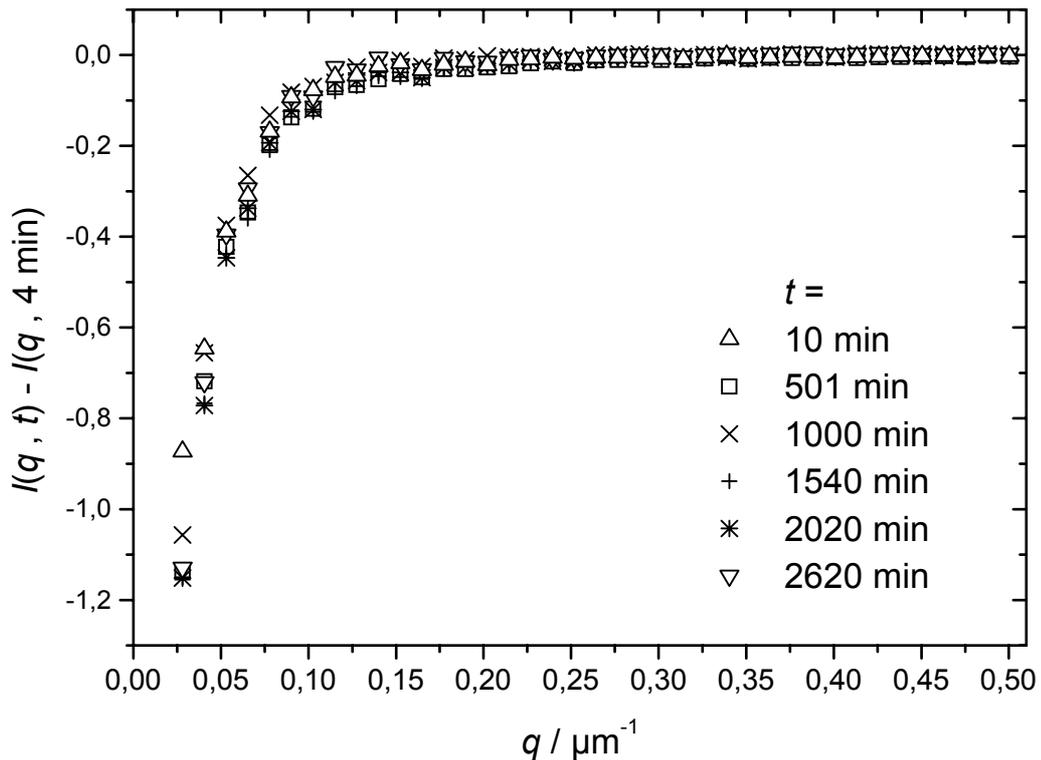


Abb. 6.13: Kleinwinkelstreusignal für die Probe MN5. Dargestellt ist die korrigierte Intensität $I_{KW}(q, t) = I(q, t) - I(q, t = 4 \text{ min})$.

Dabei schwanken die Werte in den einzelnen Kanälen unsystematisch über einen Zeitraum von 10 min – 2620 min! Innerhalb dieser langen Zeit gibt es also kein signifikantes Streusignal, das direkt auf ein Kristallisationsereignis in der Probe zurückgeführt werden könnte.

Diskussion der Ergebnisse

Die physikalischen Ursachen für alle diese Befunde sind nicht klar. Die augenscheinlich inhomogene Beschaffenheit der ungeschüttelten Proben deutet auf eine nicht vollständige Equilibrierung der Teilchen hin; z. B. könnte durch unvollständiges Quellen der Teilchen in manchen Bereichen der Probe eine „transiente“ Polydispersität entstehen, die die Kristallisation verhindert.

Der Einfluß der Polydispersität auf den Fluid-Kristall-Phasenübergang in kolloidalen Suspensionen ist ausführlich untersucht worden. PUSEY [pus87b] schätzt aus einer einfachen Anwendung des LINDEMANN-Kriteriums die Grenz-Polydispersität σ_g , bei der keine Kristallisation mehr stattfindet, zu $\sigma_g \approx 11\%$. Molekular-Dynamik-Simulationen [mor93, dic85] und Untersuchungen mit Dichte-Funktional-Theorie [mcr88, bar86] sagen Werte zwischen 5% und 12% voraus. BOLHUIS und KOFKE [bol96] berechnen das Phasendiagramm polydisperser harter Kugeln mit Monte-Carlo-Simulationen und finden eine kritische Polydispersität von $\sigma_g = 5,7\%$ im Kristall und $\sigma_g = 11,8\%$ im Fluid bei Volumenbrüchen von $\varphi_M = 0,588$ und

$\varphi_F = 0,547$; es findet also eine Fraktionierung der Teilchen statt. In der Tat finden UNDERWOOD et al. [und94] in einem PMMA/PHSA-System mit $\sigma \approx 10\%$ Kristallisation, während BARTLETT et al. [bar90] in einer Probe mit $\sigma \approx 12\%$ über Monate keine Kristallisation beobachten.

Bei den hier untersuchten Suspensionen liegt σ bei ca. 6% (im Gleichgewicht!); nimmt man an, daß in den Bereichen, in denen scheinbar keine Kristallisation auftritt, σ den oben zitierten Grenzwert von 12% besitzt, so kann man (bei Annahme einer GAUSS-Verteilung in beiden Fällen) abschätzen, daß dort weit mehr als die Hälfte aller Teilchen noch nicht ihren Gleichgewichtszustand erreicht haben können. Die im Laufe der Monate hervortretenden Anzeichen von BRAGG-Reflexen könnte dann von kleinen Regionen herrühren, in denen sich die Teilchen gerade schon im Gleichgewicht befinden. Sehr wenige dieser Kristalle würden kein meßbares Kleinwinkelstreusignal verursachen, da dieses, im Gegensatz zur BRAGG-Streuung, sehr empfindlich auf Streusignale von Verschmutzungen u.ä. in diesem Winkelbereich ist.

Anhaltspunkte für eine so starke unterschiedliche Quellung der Teilchen gibt es allerdings nicht. Im Gegenteil zeigen Messungen von WEBER [web02], daß die vollständige Equilibrierung innerhalb eines viel kürzeren Zeitraumes vor sich geht, der mit den hier vorliegenden Zeiträumen von einigen Monaten nicht zu vereinbaren ist.

Die „streifigen“ Strukturen, die man in den Proben beobachtet, erinnern an Messungen von HENDERSON et al. [hen96] zum Einfluß der Polydispersität auf die Kristallisation und den Glasübergang im PMMA/PHSA-System. Es wurden dort zwei Suspensionen mit $\sigma = 6\%$ (Probe I) bzw. $\sigma = 11\%$ (Probe II) untersucht. Die hier in diesem Zusammenhang wichtigsten Beobachtungen waren folgende: Der Glasübergang in diesen Systemen wurde zu $\varphi_g = 0,578$ bzw. $\varphi_g = 0,571$ gemessen. In Proben mit $\varphi < \varphi_g$ (aber noch oberhalb des Schmelzpunktes) konnte durch relativ langsame Schüttelbewegungen (~ 1 Hz) die Bildung von großen länglichen Kristallen und streifigen Strukturen induziert werden, die sich jedoch nach und nach auflösten und durch symmetrische, homogen nukleierte Kristalle ersetzt wurden. In Proben oberhalb des Glasübergangs, $\varphi > \varphi_g$, hingegen blieben diese Strukturen erhalten; in Probe I wuchsen sie sogar noch. Insbesondere Fig. 3b dieser Veröffentlichung, die die Probe II, allerdings bei einem Volumenbruch von $\varphi = 0,6$ oberhalb φ_g zeigt, ähnelt in manchen Einzelheiten dem Aussehen von MN5 und MN6. Auch diese Proben wurden vor einer Messung lange Zeit rotiert (allerdings bei langsameren Drehzahlen), so daß man spekulieren kann, ob sich durch diese Fließbewegung Regionen mit bevorzugter Orientierung ausbildeten, die dann „streifig“ erschienen.

Alle diese Beobachtungen lassen wohl nur den Schluß zu, daß sich die Proben MN5 und MN6 in einem sehr inhomogenen Zustand befinden.

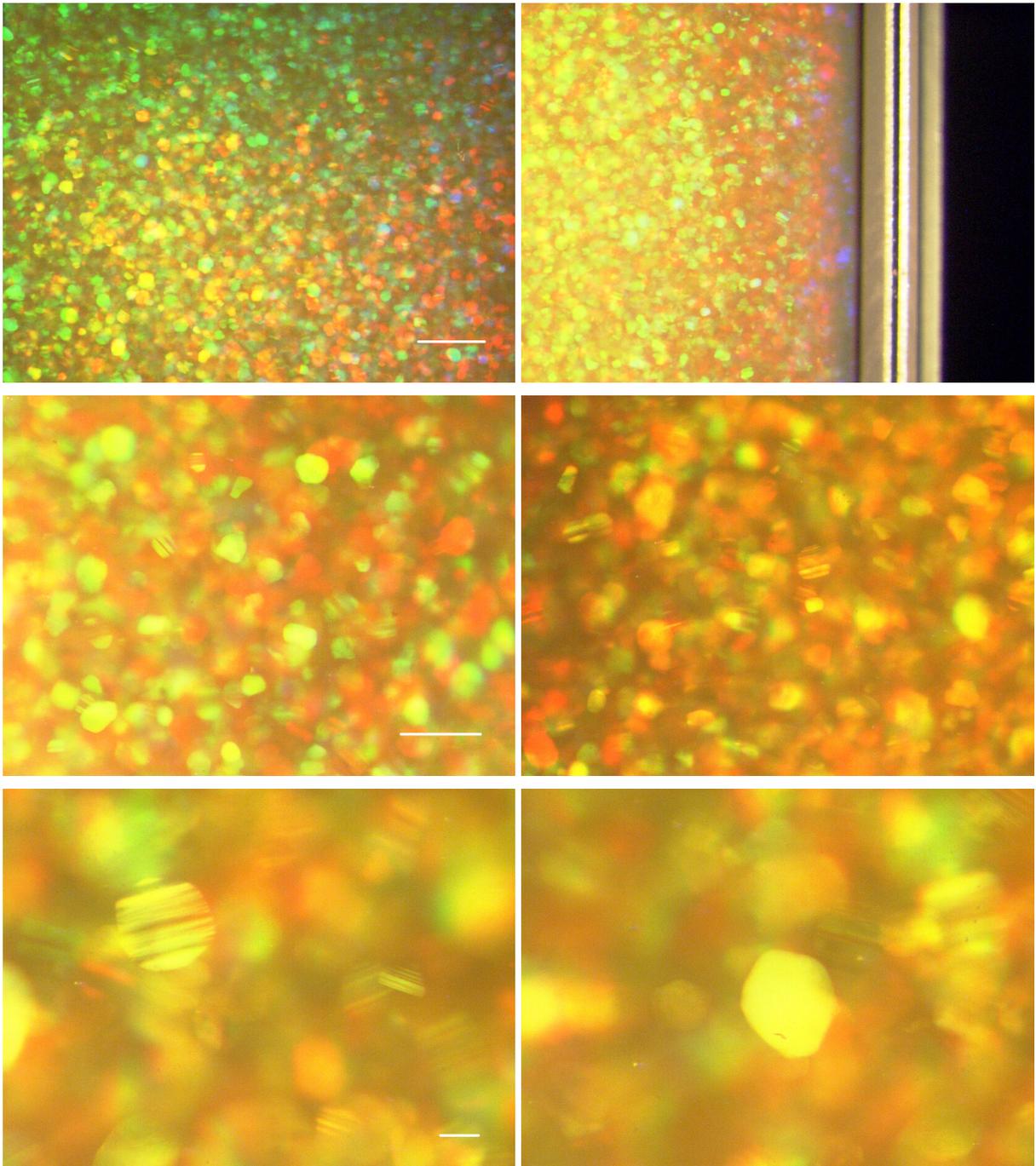


Abb. 6.14: Mikroskopische Aufnahmen der Kristallisation in der Probe MN4 für 3 verschiedene Vergrößerungen (weißer Maßstab von oben nach unten: 1 mm, 0,5 mm, 100 μm).

Obere Reihe: (links) Größerer Ausschnitt des kristallisierenden Bulks. (rechts) Ausschnitt am Küvettenrand; Anzeichen eines Wandkristalles sind sichtbar.

Mittlere Reihe: In diesen beiden stärker vergrößerten Ausschnitten erkennt man das „streifige“ Aussehen mancher Kristallite, das seinen Ursprung in der Verzwilligung der Kristallstruktur hat.

Untere Reihe: (links) Hier ist dies noch einmal vergrößert dokumentiert; man sieht deutlich die Abfolge der hellen und dunklen Streifen innerhalb der Kristallite, die jeweils den Wechsel zwischen zwei verschiedenen *fcc*-Zwillingen dokumentieren. (rechts) Im Gegensatz dazu ein unverzwilligter Kristall.

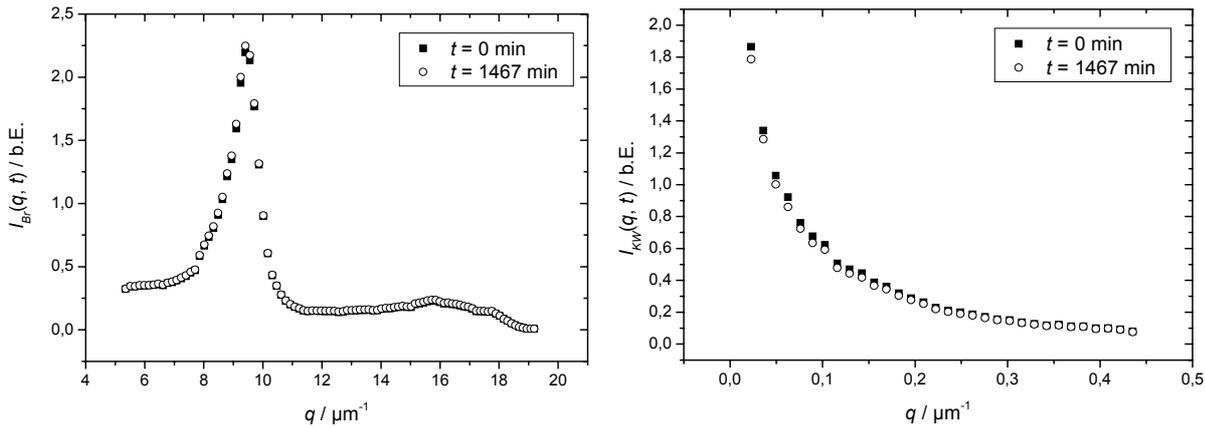


Abb. 6.15: Probe MN4: Korrigierte BRAGG-Streu-Intensität (links) sowie KW-Streuintensität (rechts) ca. 4 Wochen nach Probenpräparation. Weder in der BRAGG-Streuung noch im KW-Bereich ist ein Streusignal zu erkennen.

6.2.3 Die Probe MN4

Mikroskopische Beobachtungen

Die bei φ_M präparierte Probe MN4 zeigte ein qualitativ anderes Verhalten. Nach einigen Wochen und Monaten entwickelten sich in der Probe prachtvolle homogene Kristalle, die sich nach Scherschmelzen innerhalb eines Tages wieder zeigten. Ein Beispiel dazu wurde schon in Abb. 1.1 gezeigt. Weitere eindrucksvolle Aufnahmen, die auf dieselbe Weise mittels eines Mikroskopes und Kaltlichtbeleuchtung entstanden sind wie oben geschildert, sind in Abb. 6.14 zu sehen; es zeigen sich keine Anzeichen von Inhomogenitäten oder unvollständiger Kristallisation wie bei MN5 und MN6.

Erste statische Lichtstreuemessungen

Viele der Beobachtungen für die Proben MN5 und MN6 treffen auch auf die Probe MN4 zu. Abb. 6.15 zeigt eine Messung ca. 4 Wochen nach Probenpräparation. Wieder ist in den Rohdaten kein Anzeichen für eine Kristallisation zu entdecken, weder im BRAGG- noch im KW-Bereich; dividiert man durch eine frühe Messung, findet man keine Anzeichen von Reflexen. Weitere Messungen Tage und Wochen später ergaben dasselbe Bild; erst nach ca. 6 Monaten konnten geeignete Kristallisationsmessungen durchgeführt werden.

Nach Einsetzen der Kristallisation, wie in Abb. 6.14 gezeigt, war dann jedoch der Wiederverfestigungszeitraum reproduzierbar kleiner als 1 Tag, d.h. systematische Kristallisationsmeßreihen wurden damit möglich.

6.2.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden erste Meßbefunde der Kristallisationskinetik in kolloidalen Mikrogel-Systemen an drei verschiedenen Proben MN4, MN5 und MN6 vorgestellt, die alle einen nominellen Volumenbruch an oder über dem Schmelzpunkt besaßen. Während in allen

drei Suspensionen das Einsetzen der Kristallisation erst nach einem Zeitraum von Wochen beobachtet werden konnte, zeigten MN5 und MN6 noch unverständlicheres Verhalten: Sehr inhomogene Kristallisation, kristallfreie Bereiche innerhalb der Proben sowie kein auswertbares Streusignal ließen diese Proben als nicht geeignet für systematische Kristallisationsmeßreihen erscheinen.

Die Probe MN4 dagegen zeigte – wenn auch erst nach einiger Zeit – ein Kristallisations-szenario, das diese für die Messungen geeignet erscheinen ließ.

6.3 Systematische Kristallisationsmessungen

6.3.1 Auswahl der Kristallisationsmessungen

Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß zur weiteren Auswertung und Analyse der Kristallisation eine Reihe von Testmessungen nötig waren, auch, da für die Mikrogele keinerlei Erfahrungen hinsichtlich der Kristallisationskinetik vorlagen und diese erst gesammelt werden mußten.

Schließlich gelangen mit der Probe MN4 zeitliche Kristallisationsmeßreihen, die zur Auswertung herangezogen werden konnten [sti00]. Als Beispiel sind in Abb. 6.16 die Rohdaten $I_{Br,R}(q, t)$ bzw. $I_{KW,R}(q, t)$ für die erste gelungene Messung der Kristallisationskinetik in kolloidalen Mikrogel-Systemen gezeigt. Sowohl im BRAGG- als auch im KW-Bereich wachsen mit der Zeit deutliche Streusignale aus dem fluiden Hintergrund heraus, ganz ähnlich zu den SMU28-Messungen. Die Meß-Serie konnte ohne eine Beeinträchtigung der Signalqualität bis zu sehr langen Zeiten (letzte Messung bei $t = 8236$ min!) ausgedehnt werden.

Es sei angemerkt, daß die im folgenden dargestellte Auswertung der BRAGG-Streuung nicht an der in Abb. 6.16 (oben) dargestellten Messung durchgeführt wurde, sondern aus Gründen der besseren Datenqualität an einer anderen Messung derselben Probe.

Das Ziel einer Serie von Kristallisationsmessungen über den gesamten φ -Bereich, analog zu SMU28, konnte im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr weiter verfolgt werden. Dies ist jedoch von großem Interesse, um einen möglichst vollständigen Vergleich der beiden kolloidalen Systeme durchführen zu können (insbesondere in bezug auf die gefundenen Unterschiede), und sollte in Zukunft angegangen werden.

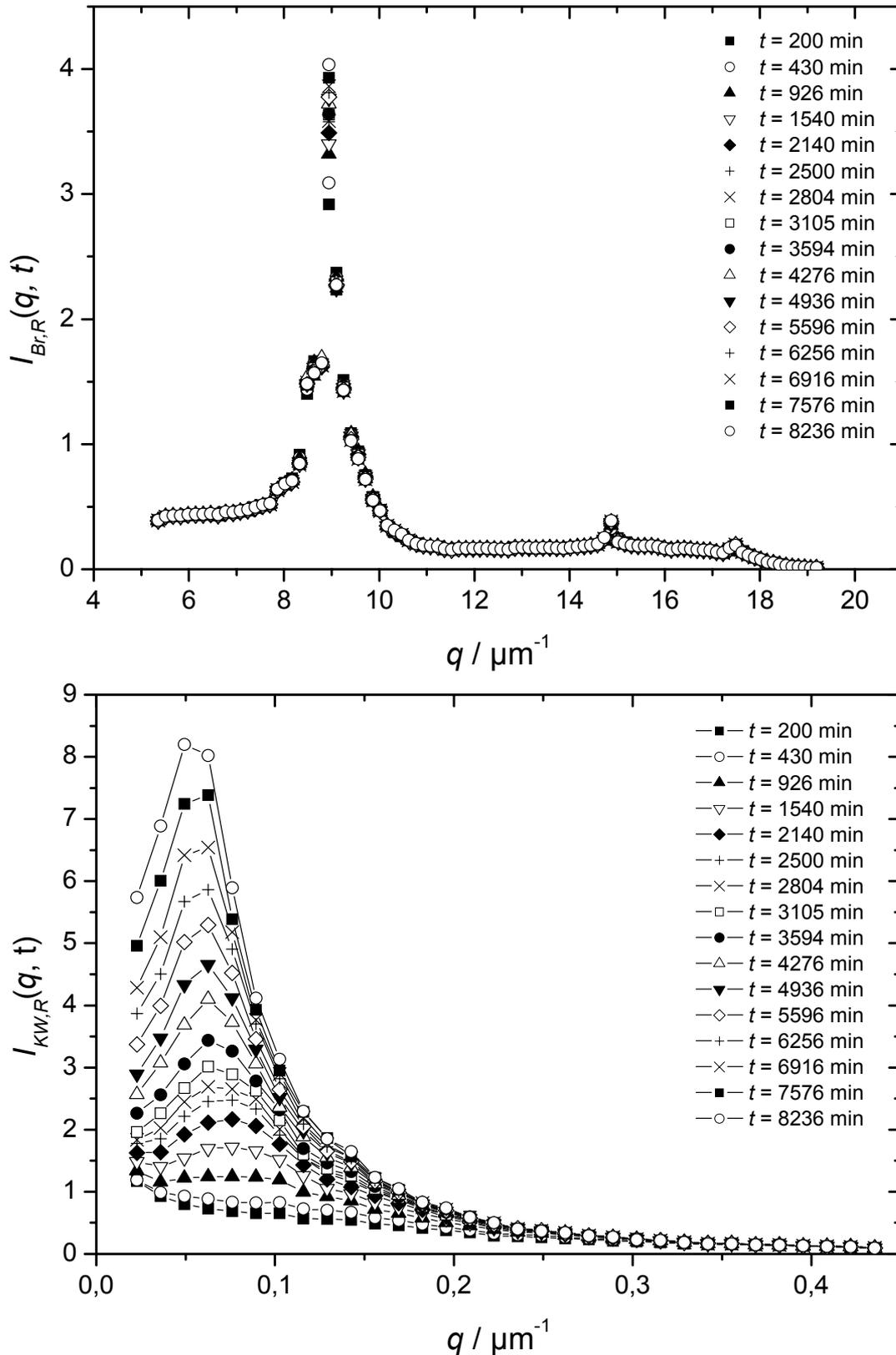


Abb. 6.16: Probe MN4: Erste gelungene Messungen der Kristallisationskinetik in einer Suspension kolloidaler Mikrogel-Partikel. Gezeigt sind die unkorrigierten Streusignale $I_{Br,R}(q, t)$ im BRAGG-Bereich (oben) sowie $I_{KW,R}(q, t)$ im KW-Bereich (unten). Es wurde über einen Zeitraum von fast 6 Tagen ($t = 8236$ min) gemessen!

6.3.2 BRAGG-Streuung

Zur Auswertung der oben gezeigten Streudaten wurde das sogenannte „Standardverfahren“ angewandt, wie es von HEYMANN [hey97] entwickelt und diskutiert wurde⁷² (siehe auch Kap. 4.3.2). Zur Korrektur des Teilchen-Formfaktors $P(q)$ sowie der leicht unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Photodioden $X(q)$ wird $I_{Br,R}(q, t)$ durch die Intensität $I_{Br,R}(q, t = 0 \text{ min})$ zu Beginn der Messung geteilt: man erhält die korrigierte Intensität

$$I_{korr}(q, t) = \frac{I_{Br,R}(q, t)}{I_{Br,R}(q, t = 0 \text{ min})}. \quad (6.6)$$

Dividiert wird allerdings nicht nur durch die genannten Größen, sondern auch durch Hintergrundbeiträge wie Streuung vom umgebenden Fluid. Weiterhin sind im Laufe der Kristallisation weitere Beiträge wie Streuung von Korngrenzen, thermischen Fluktuationen im Kristallgitter sowie Einflüsse von benachbarten BRAGG-Peaks zu erwarten, die, wie im Fall des (200)-Reflexes im *fcc*-Fall, auch durch random stacking verbreitert sein können.

Als Ergebnis dieser Prozedur erhält man Abb. 6.17. Hier sind die wachsenden BRAGG-Peaks für 3 unterschiedliche Zeiten dargestellt. Fünf verschiedene Reflexe sind zu erkennen. Trägt man die Position q_{hkl} dieser Reflexe wie üblich gegen die Wurzel aus der Quadratsumme der MILLERSchen Indizes $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ auf, wie dies im Inset gezeigt ist, läßt sich die Kristallstruktur eindeutig als *fcc* bestimmen, da die Werte alle auf einer Geraden liegen, die mit sehr guter Genauigkeit durch den Ursprung läuft.

Bestimmt man mit linearer Regression die Steigung dieser Fitgeraden, so lassen sich zusätzlich daraus die Gitterkonstante g der kubischen Einheitszelle und – zusammen mit dem (gequollenen) Radius der Teilchen $a = (360 \pm 15) \text{ nm}$ aus Kap. 8.3.2 – der Volumenbruch φ der Probe bestimmen. Aus der bekannten kristallographischen Beziehung

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{g} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (6.7)$$

folgt aus dem Fit zunächst $g = 1,16 \text{ }\mu\text{m}$. Daraus läßt sich φ für eine *fcc*-Struktur errechnen zu

$$\varphi = \frac{16\pi \cdot a^3}{3 \cdot g^3} = (0,50 \pm 0,04). \quad (6.8)$$

Damit ist φ kleiner als der nominelle Volumenbruch $\varphi_{nom} = 0,54$. Dieser liegt zwar gerade noch innerhalb der Fehlergrenzen, jedoch scheint damit klar zu sein, daß sich der Volumenbruch der Probe auf jeden Fall innerhalb des Koexistenzbereiches bewegt.

⁷² HEYMANN beschreibt weiter die sogenannte „erweiterte Auswertung“, in der sowohl der fluide Streuhintergrund $S_{fluid}(q, t)$ als auch die diffuse Streuung $S_{diff}(q, t)$ von Korngrenzen u.ä. durch einen PERCUS-YEVICK-Strukturfaktor $S_{PY}(q, \varphi_{eff}(t))$ nach (3.11) und (3.12) angenähert werden. Die effektive Dichte $\varphi_{eff}(t)$ muß dabei jeweils aus den Meßergebnissen bestimmt werden.

Da diese Analyseverfahren einen relativ hohen Aufwand beinhaltet und sich auch für das „Standardverfahren“ aussagekräftige Resultate ergeben, wurde hier auf die „erweiterte Auswertung“ zunächst verzichtet.

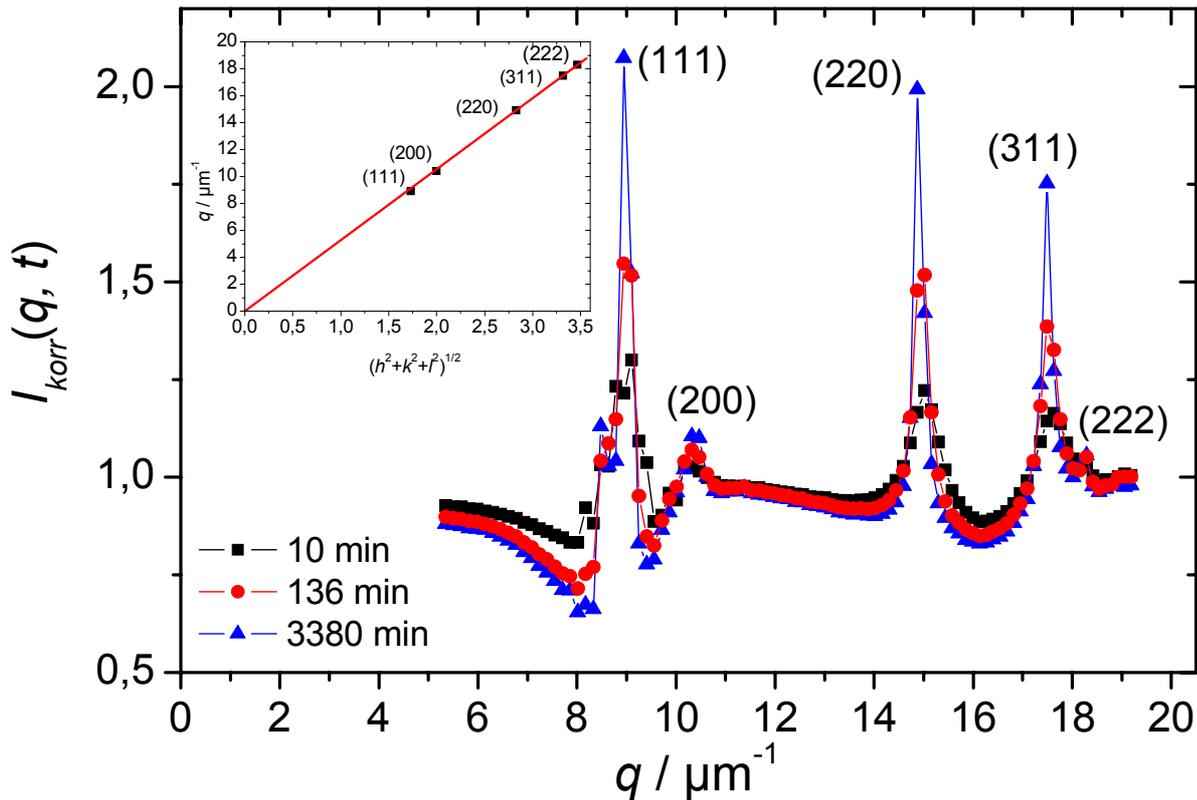


Abb. 6.17: Zeitliche Entwicklung des korrigierten BRAGG-Streusignals $I_{\text{korr}}(q, t)$ für $t = 10$ min (■), 136 min (●) und 3380 min (△). Die Indizierung im kleineren Plot bestimmt die vorliegende Kristallstruktur zu *fcc*.

Wie im Falle von SMU28 (Kap. 4), kann auch hier bei der Analyse des kompletten DEBYE-SCHERRER-Rings für den (111)- und (311)-Reflex ein 6-fach symmetrisches Streumuster beobachtet werden, das dem Ring überlagert ist. Die Kinetik ist deshalb auch hier für diese Reflexe schwierig zu interpretieren. Darüber hinaus zeigen sich in der Nähe des (111)-Reflexes Störungen, die durch die Division durch den fluiden Strukturfaktor verursacht sein könnten. Der (200)- und (222)-Reflex sind vergleichsweise schwach; dies weist im Falle des (200) darauf hin, daß die *fcc*-Struktur durch Stapelfehler gestört ist.

Als einziger Reflex, der sich zur Auswertung als geeignet erweist, bleibt wiederum der (220)-Peak. Der oben erwähnte Streuhintergrund kann sehr gut durch einen linearen Beitrag angenähert werden, und keine anderen Beiträge von random stacking oder Wandkristallen sind hier zu erwarten.

Zur weiteren Auswertung werden für jede Messung zwei den (220)-Reflex begrenzende Streuvektoren q_1 und q_2 gewählt und ein linearer Hintergrund $I_U(q, t)$ durch $I(q_1, t)$ und $I(q_2, t)$ von $I_{\text{korr}}(q, t)$ abgezogen; dies resultiert im Kristallstrukturfaktor

$$S_{220}(q, t) = \frac{I_{\text{Br}}(q, t)}{I_{\text{Br}}(q, t = 0 \text{ min})} - I_U(q, t). \quad (6.9)$$

Das Ergebnis für 4 verschiedene Zeiten über mehr als 3 zeitliche Größenordnungen ist in Abb. 6.18 (links) gezeigt. Mit zunehmender Nukleation und wachsender Kristallgröße wird

der Reflex höher und schmaler; gleichzeitig verschiebt sich die Position leicht zu kleineren Streuvektoren q .

Zur weiteren Auswertung wird an die Daten eine LORENTZ-Funktion

$$S_{220}(q, t) = \frac{2 \cdot A_{220}(t)}{\pi} \cdot \frac{\Delta q_{220}(t)}{4(q - q_{220}(t)) + (\Delta q_{220}(t))^2} \quad (6.10)$$

angepaßt mit den Parametern

$A_{220}(t)$: integrierte Intensität,

$q_{220}(t)$: Position,

$\Delta q_{220}(t)$: volle Halbwertsbreite des (220)-Reflexes.

Es verbirgt sich keine physikalische Bedeutung hinter der Wahl einer LORENTZ-Funktion, außer einer geeigneten Parametrisierung der Daten⁷³. Daß diese gerechtfertigt ist, zeigt Abb. 6.18 (rechts) am Beispiel der Messung bei $t = 2800$ min; die Fitkurve beschreibt die Daten sehr gut.

Die weitere Auswertung bestimmt aus diesen Größen die physikalischen Parameter kristallisiertes Volumen $X(t)$, Kristallgröße $L_C(t)$ sowie Anzahldichte der Kristalle $N(t)$.

Wie bekannt, ist die integrierte Intensität $A_{220}(t)$ proportional zum insgesamt in der Probe kristallisierten Volumen $X(t)$. Nimmt man an, daß die Probe MN4 näherungsweise völlig kristallisiert im Gleichgewicht vorliegt, kann man $A_{220}(t)$ durch Normierung auf den Langzeit-Limes $X(t \rightarrow \infty) = 1$ in $X(t)$ umrechnen.

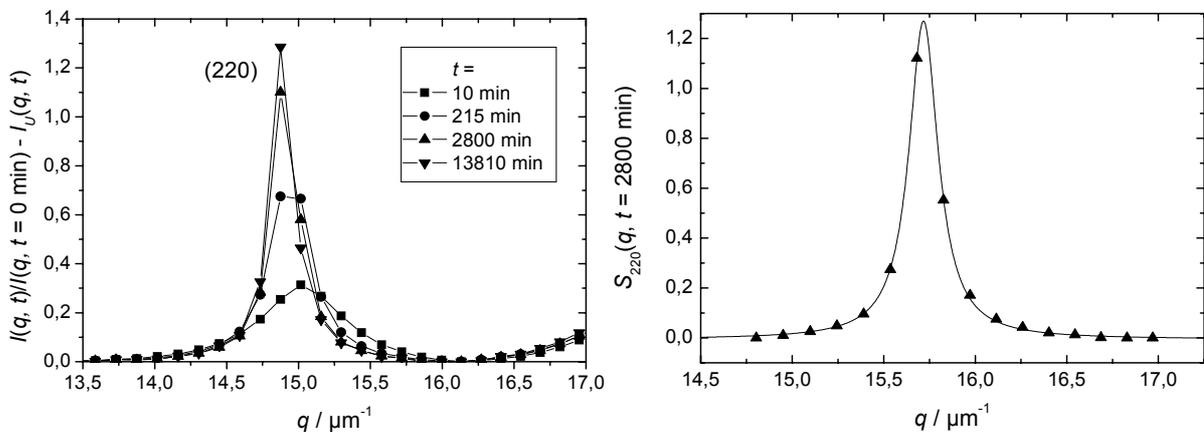


Abb. 6.18: (links) Zeitliche Entwicklung des hintergrund-korrigierten (220)-Reflexes $S_{220}(q, t) = I(q, t)/I(q, t = 0 \text{ min}) - I_U(q, t)$ für $t = 10$ min (■), $t = 215$ min (○), $t = 2800$ min (▲) und $t = 13810$ min (▼).

(rechts) Anpassung einer LORENTZ-Funktion (6.10) an $S_{220}(q, t)$ für $t = 2800$ min.

⁷³ Eine genauere Auswertung mit Hilfe einer Anpassung des von HEYMANN berechneten Kristallformfaktors (4.12) wurde nicht vorgenommen, da die 3 physikalischen Parameter $A_{220}(t)$, $q_{220}(t)$ und $\Delta q_{220}(t)$ ebenso zuverlässig und genau mit Hilfe der LORENTZ-Funktion bestimmt werden können und weitergehende physikalische Schlußfolgerungen hier nicht gezogen werden.

Ebenfalls kann die Kristallgröße $L_C(t)$ aus $\Delta q_{220}(t)$ berechnet werden gemäß

$$L_C(t) = \frac{2\pi K}{\Delta q_{220}(t)}. \quad (6.11)$$

mit der SCHERRER-Konstanten $K = 1,107$. Diese wurde aus dem von HEYMANN angegebenen DEBYE-SCHERRER-Kristallformfaktor (4.12) für sphärische Kristallite mit Radius R (4.12) numerisch bestimmt⁷⁴.

Schließlich kann man aus $L_C(t)$ und $X(t)$ die Kristallanzahldichte $N(t)$ bestimmen gemäß

$$N(t) = \frac{X(t)}{4\pi/3(L_C(t)/2)^3}. \quad (6.12)$$

Nachdem nun das Auswerteverfahren und die zu bestimmenden physikalischen Größen erläutert wurden, werden im folgenden die Ergebnisse vorgestellt. $X(t)$ und $N(t)$ werden dabei im übernächsten Abschnitt direkt mit entsprechenden Resultaten für SMU28 verglichen.

Die Resultate für die integrierte Intensität $A_{220}(t)$ und $L_C(t)$ sind doppeltlogarithmisch in Abb. 6.19 dargestellt. $A_{220}(t)$ zeigt einen steilen Anstieg zu kurzen Zeiten bis $t = 10$ min, der mit großer Genauigkeit einem $t^{4/3}$ -Gesetz folgt, und bleibt dann konstant bis zu den längsten untersuchten Zeiten; die zwei deutlich getrennten Zeitbereiche können wieder mit Nukleation/Wachstum einerseits sowie Reifung andererseits beschrieben werden. Da $A_{220}(t)$ proportional zum kristallisierten Volumen in der Probe ist, scheint der Prozeß der Nukleation und des Wachstums in der Probe nach 10 Minuten abgeschlossen zu sein.

$L_C(t)$ jedoch zeigt einen kontinuierlichen Anstieg bis zu langen Zeiten, und kann bis $t \approx 400$ min durch ein einziges Potenzgesetz t^α mit $\alpha \approx 0,28$ beschrieben werden. Insbesondere ist bei $t = 10$ min in dieser Auftragung kein Anzeichen eines Überganges zu erkennen.

Trägt man in Abb. 6.20 die Position des (220)-Reflexes $q_{220}(t)$ gegen die Zeit auf, zeigt sich eine leichte Verschiebung zu kleineren q . Interpretiert man dies als eine Expansion des Kristallgitters aus einem ursprünglich komprimierten Zustand im Laufe der Kristallisation, kann die Dichtedifferenz zwischen anfänglicher Dichte $\varphi_C(t=0)$ und Dichte am Ende der Messung $\varphi_C(t \rightarrow \infty)$ berechnet werden zu

$$\frac{\varphi_C(t=0) - \varphi_C(t \rightarrow \infty)}{\varphi_C(t \rightarrow \infty)} \approx 6\%.$$

⁷⁴ Die hier verwendete Konstante K unterscheidet sich nur unwesentlich von dem z.B. von HARLAND et al. [har95] oder WETTE et al. [wet02] verwendeten Wert $K = 1,115$, den man auch in Standard-Lehrbüchern der Kristallographie (siehe z.B. HAMMOND [ham97]) findet.

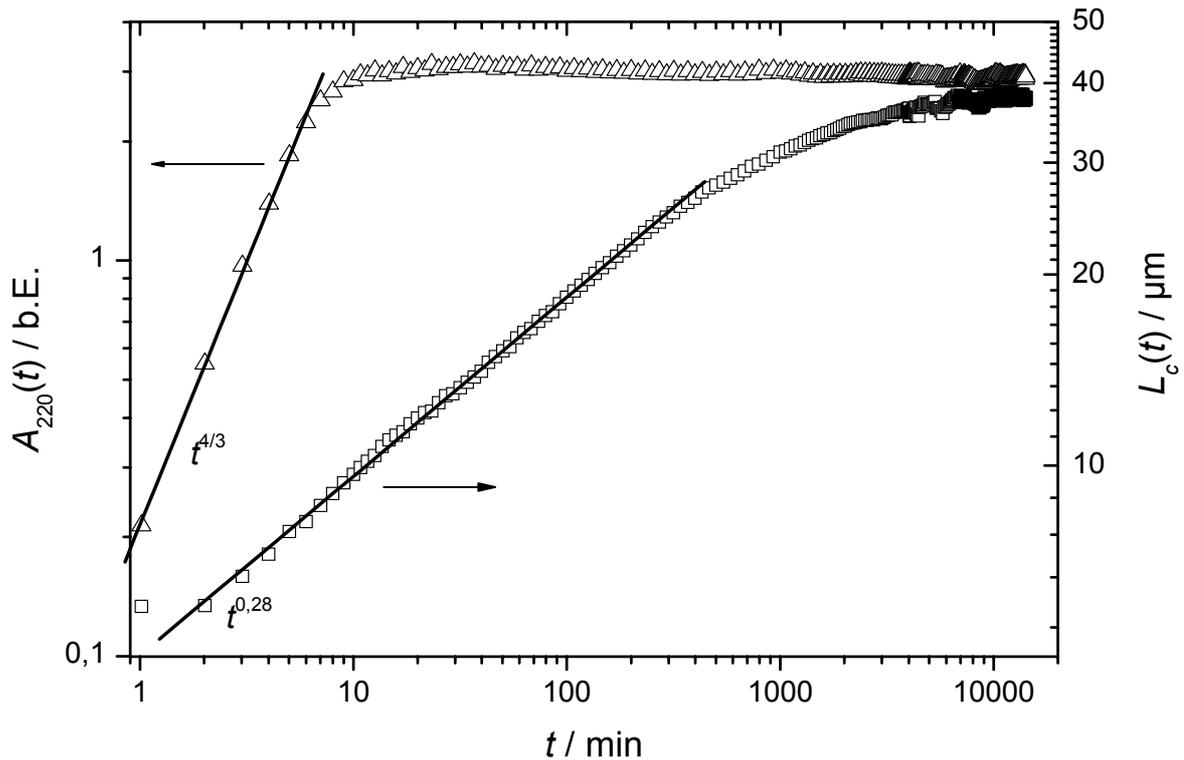


Abb. 6.19: Integrierte Intensität $A_{220}(t)$ (Δ) und Größe der Kristalle $L_c(t)$, bestimmt nach (6.11). Durchgezogene Linien stellen die angegebenen zeitlichen Potenzgesetze dar.

Dies stimmt gut überein mit Resultaten von HARLAND et al. [har95]. Zusätzlich kann man wieder aus der Position des Reflexes sowie aus der bekannten Größe der Teilchen analog zu (6.7) und (6.8) den Volumenbruch der kristallinen Phase bestimmen. Aus den Anfangs- und Endpositionen $q_{220}(t = 1 \text{ min})$ bzw. $q_{220}(t = 14114 \text{ min})$ ergibt sich $\varphi(t = 1 \text{ min}) = (0,50 \pm 0,05)$ und $\varphi(t = 14114 \text{ min}) = (0,46 \pm 0,05)$, wobei die vergleichsweise großen Fehler hauptsächlich durch den Fehler in der Teilchengrößenbestimmung verursacht werden. Tatsächlich könnte man umgekehrt aus der Abb. 6.20 versuchen, die Teilchengröße zu reskalieren, indem man annimmt, daß die kristalline Dichte zu langen Zeiten gegen den Wert $\varphi_M = 0,545$ strebt; man stellt fest, daß dazu ein Teilchenradius von $a = 0,38 \mu\text{m}$ notwendig wäre. Dies liegt knapp außerhalb der Fehlergrenzen in der Teilchengrößenbestimmung (Kap. 8.3.2). Es erscheint damit klar, daß der Volumenbruch φ der Probe auf jeden Fall noch innerhalb des Koexistenzbereiches liegt und nicht am Schmelzpunkt oder darüber.

Zur Zeit $t \approx 10 \text{ min}$ verlangsamt sich der Abfall von $q_{220}(t)$, fällt jedoch nie auf einen konstanten Wert ab. Potenzgesetze oder einfache Funktionen konnten nicht sinnvoll an die Daten angepaßt werden, so daß eine quantitative Aussage hier offenbleiben muß.

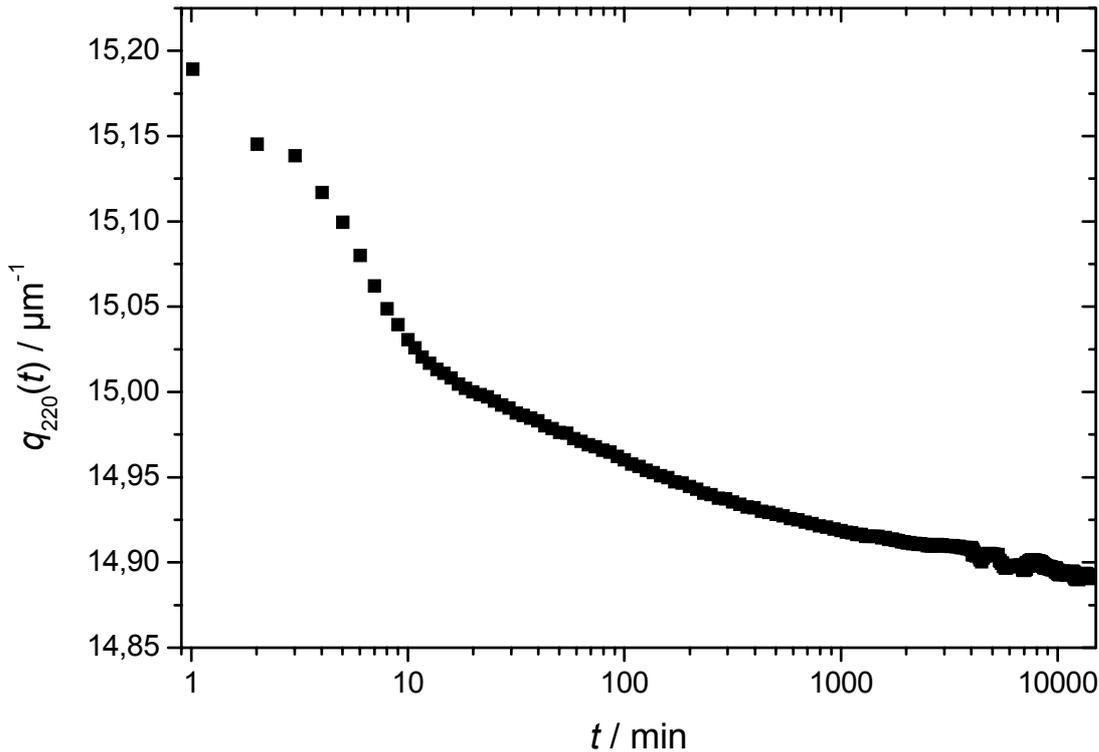


Abb. 6.20: Zeitliche Entwicklung der Position des (220)-Reflexes $q_{220}(t)$.

6.3.3 Kleinwinkel-Streuung

Wie in Abb. 6.21 gezeigt, geht die KW-Streuintensität in den KW-Kanälen (hier für $q = 0,036 \mu\text{m}^{-1}$) bis $t_i \approx 100$ min zunächst zurück, schwankt bis $t \approx 200$ min um ein konstantes Plateau und beginnt dann erst langsam anzusteigen. Dies konnte auch in anderen Messungen an Mikrogel-Systemen beobachtet werden.

Zur Hintergrundkorrektur der Messungen wurde diejenige ausgewählt, die in etwa in der Mitte der beschriebenen Schwankungen liegt. Diese Messung bei $t = 93$ min ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Zu späteren Zeiten entwickelt sich das gezeigte Kleinwinkelstreusignal mit einem Maximum bei $q \neq 0$.

Die korrigierte KW-Streuintensität wurde dann wie üblich berechnet gemäß

$$I_{KW}(q, t) = I(q, t) - I(q, 93 \text{ min}). \quad (6.13)$$

Die so korrigierten Daten sind in Abb. 6.22 gezeigt. Der KW-Peak steigt in der Intensität zeitlich stark an; die Position des Maximums verschiebt sich wieder zu kleineren Streuvektoren.

Zur weiteren Auswertung der zeitlichen Abhängigkeit wurde analog zu den PMMA/PHSA-Systemen versucht, eine geeignete Skalierungsfunktion $P(Q = q/q_{\text{max}})$ zu finden, die die Daten beschreibt gemäß (vgl. Kap. 4.3.1)

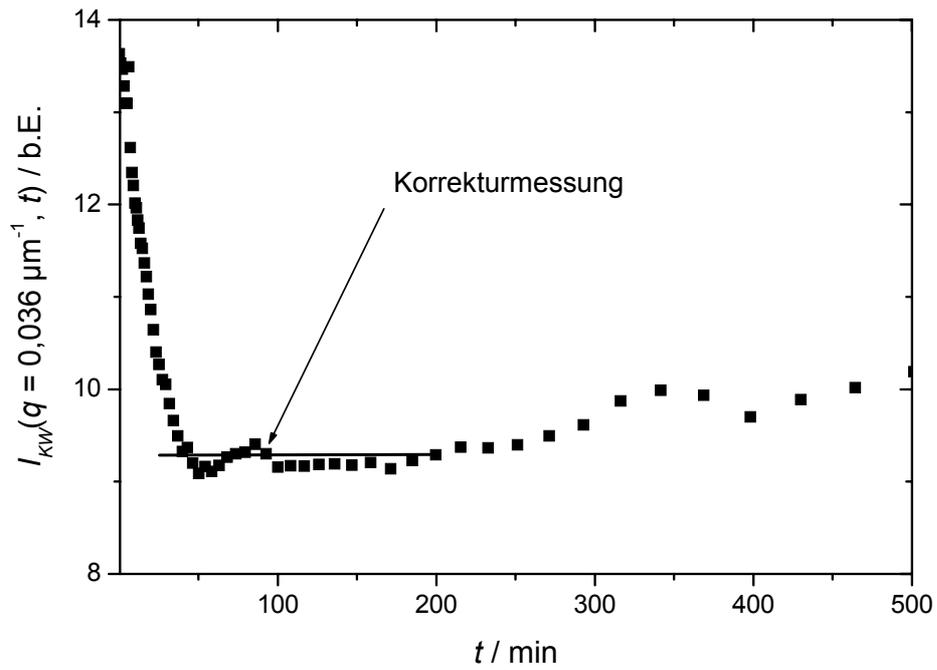


Abb. 6.21: Zeitliche Entwicklung des KW-Streusignals bis zu einer Zeit $t_i = 100$ min für $q = 0,036 \mu\text{m}^{-1}$. Der Pfeil markiert die für die Korrektur der Meßdaten ausgewählte Messung bei $t = 93$ min.

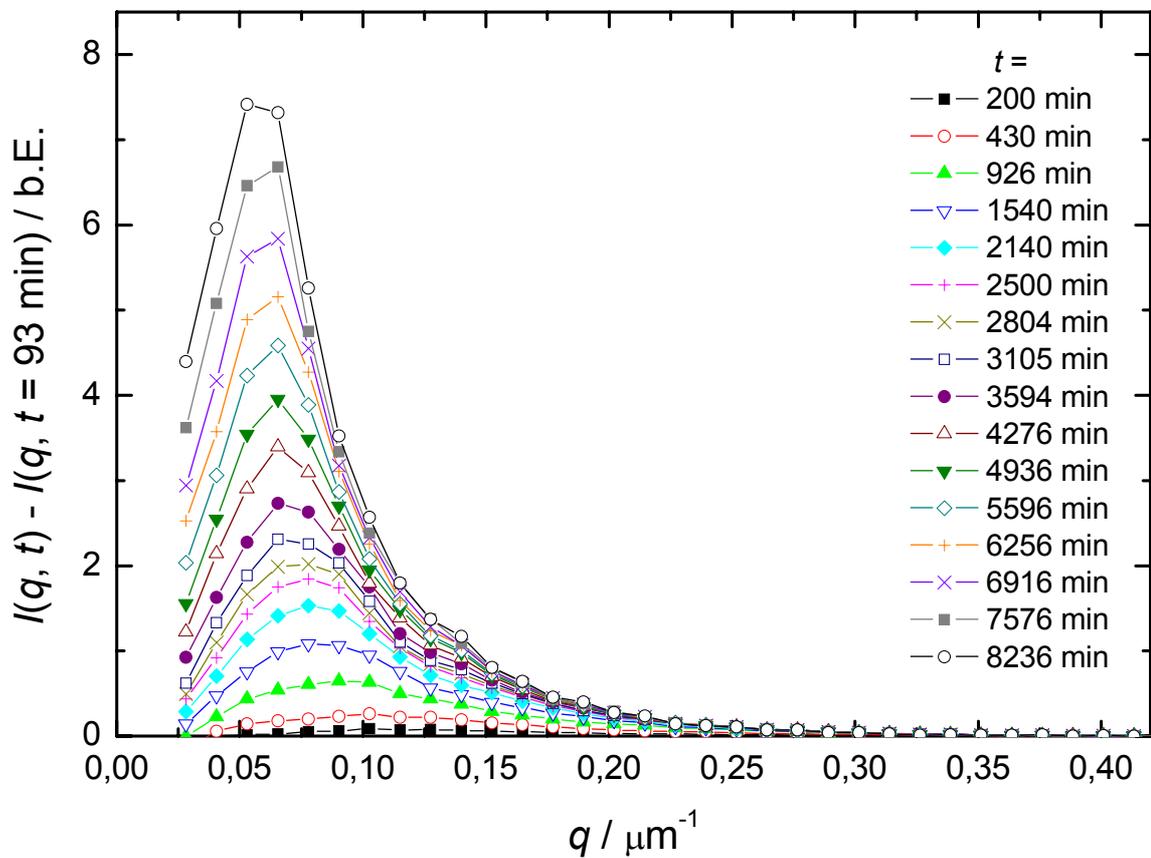


Abb. 6.22: Korrigierte KW-Daten $I(q, t) - I(q, t = 93 \text{ min})$ für $t = 200$ min bis $t = 8236$ min.

$$I_{KW}(t) = I_{\max}(t) \cdot P\left(\frac{q}{q_{\max}(t)}\right). \quad (6.14)$$

Dabei bedeuten I_{\max} die Maximalintensität sowie q_{\max} die Position des Peaks bei I_{\max} .

Bei der Auswertung der Daten stellt sich heraus, daß die SCHÄTZEL-Funktion [sch92]

$$P(Q) = \frac{27Q^2}{(2 + Q^2)^3} \quad (6.15)$$

zur Beschreibung der KW-Streuung zur Anpassung nicht verwendet werden kann. Auch Versuche, die Daten mit der von HEYMANN eingeführten „erweiterten“ FURUKAWA-Funktion (4.5)

$$P(Q) = \frac{\delta + 2 + C}{\delta \cdot Q^{-2} + 2Q^\delta + C}$$

anzupassen, waren nicht erfolgreich; die Fits waren teilweise instabil, die Abhängigkeiten der Fit-Parameter voneinander sehr hoch, so daß diese Auswertung nicht weiter verfolgt wurde.

Stattdessen erwies sich die wohlbekanntere FURUKAWA-Funktion selbst [fur84] zur Beschreibung von spinodalen Entmischungsvorgängen als geeignet zur Anpassung der Daten:

$$P(Q) = \frac{(1 + \delta/2)Q^2}{\delta/2 + Q^{\delta+2}} \quad (6.16)$$

Diese ist eine Interpolation zwischen den beiden Grenzfällen $F(q) \propto q^2$ für kleine q und $F(q) \propto q^{-\delta}$ für große q . δ ist dabei mit der fraktalen Dimension d_f der Streuobjekte über die Beziehung

$$\delta = d_f + 1 \quad (6.17)$$

verbunden. Die Anpassung ist in Abb. 6.23 am Beispiel der Messung bei $t = 2500$ min gezeigt. Eine leichte systematische Überschätzung der Streudaten durch die FURUKAWA-Funktion für große q wird für diese und andere Messungen gefunden; dennoch werden die Daten sehr gut beschrieben.

Zur näherungsweisen Bestimmung der Kristallgröße $L_C(t)$ aus $q_{\max}(t)$ kann man die Beziehung

$$L_C(t) = \frac{1,1037}{q_{\max}(t)} \quad (6.18)$$

verwenden, die analog zu HEYMANN aus einer Anpassung des abfallenden Teils der FURUKAWA-Funktion an einen einfachen Kugelformfaktor resultiert⁷⁵.

⁷⁵ Auf die Problematik dieser einfachen Bestimmung einer Größe der streuenden Objekte, die eine komplizierte Struktur (Kristall mit umgebender Verarmungszone) besitzen, sei ausdrücklich verwiesen!

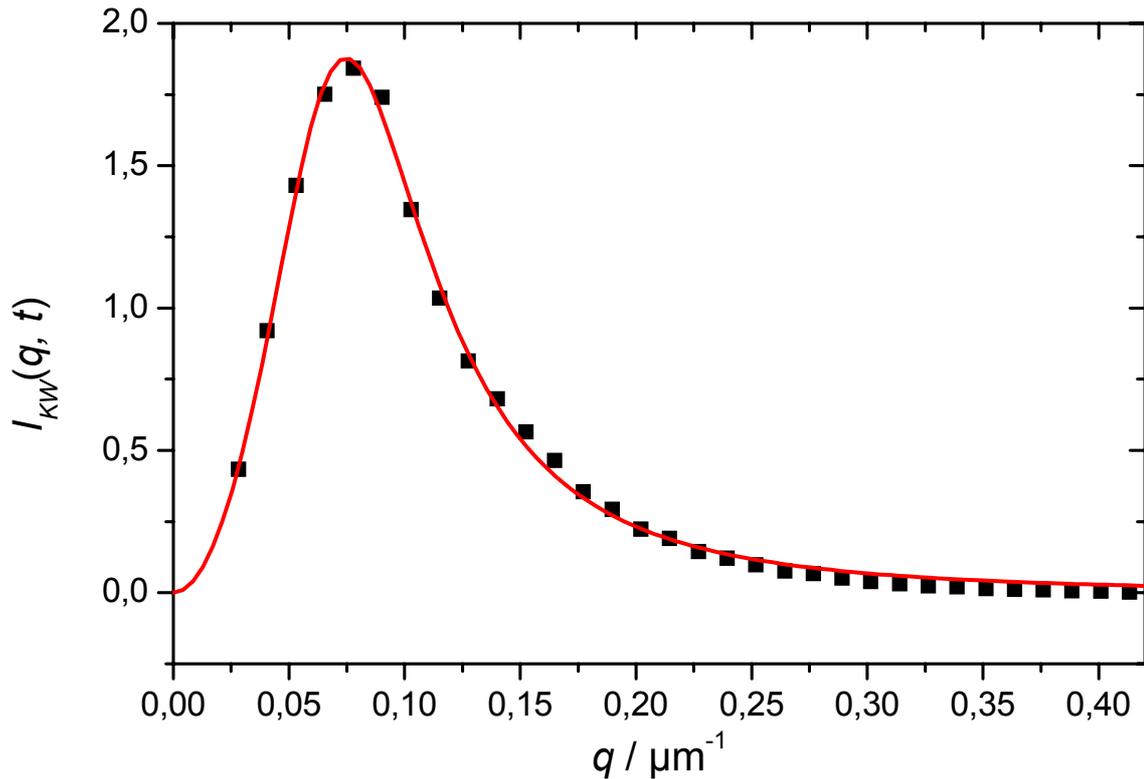


Abb. 6.23: Anpassung der FURUKAWA-Funktion (6.16) an die KW-Streudaten am Beispiel der Messung bei $t = 2500$ min mit den Parametern $\delta = 2,73$, $q_{\max} = 0,075 \mu\text{m}^{-1}$ und $I_{\max} = 1,88$.

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen für HK kann man hier als Arbeitshypothese annehmen, daß auch bei MN4 der KW-Peak durch eine Verarmungszone verursacht wird, und diese Annahme testen. Deshalb wurde die Größe

$$\frac{I_{\max}(t)}{L_c(t)^3} \propto X(t) \quad (6.19)$$

bestimmt, die nach obiger Voraussetzung dem kristallisierten Volumen proportional sein sollte.

Die konkrete Anpassung der Streudaten an die FURUKAWA-Funktion ist in Abb. 6.24 gezeigt. Hier sind die skalierten Intensitäten $I_{KW}(q, t)/I_{\max}(q, t)$ gegen $q/q_{\max}(t)$ für Zeiten $t > 200$ min aufgetragen. Weichen die Daten für $t = 200$ min noch deutlich vom FURUKAWA-Scaling ab, so ist dies zu späteren Zeiten sehr gut erfüllt. Bemerkenswert ist der große Zeitraum, über den hinweg dies gültig ist. Scaling wurde zwar in früheren Messungen auch beobachtet, jedoch kaum über den *gesamten* beobachteten Zeitbereich [he96]⁷⁶.

⁷⁶ Der ursprüngliche Titel der hier zitierten Arbeit von HE et al. lautete „*Punctuated* scaling during colloidal crystallization“ (Kursive Setzung hinzugefügt).

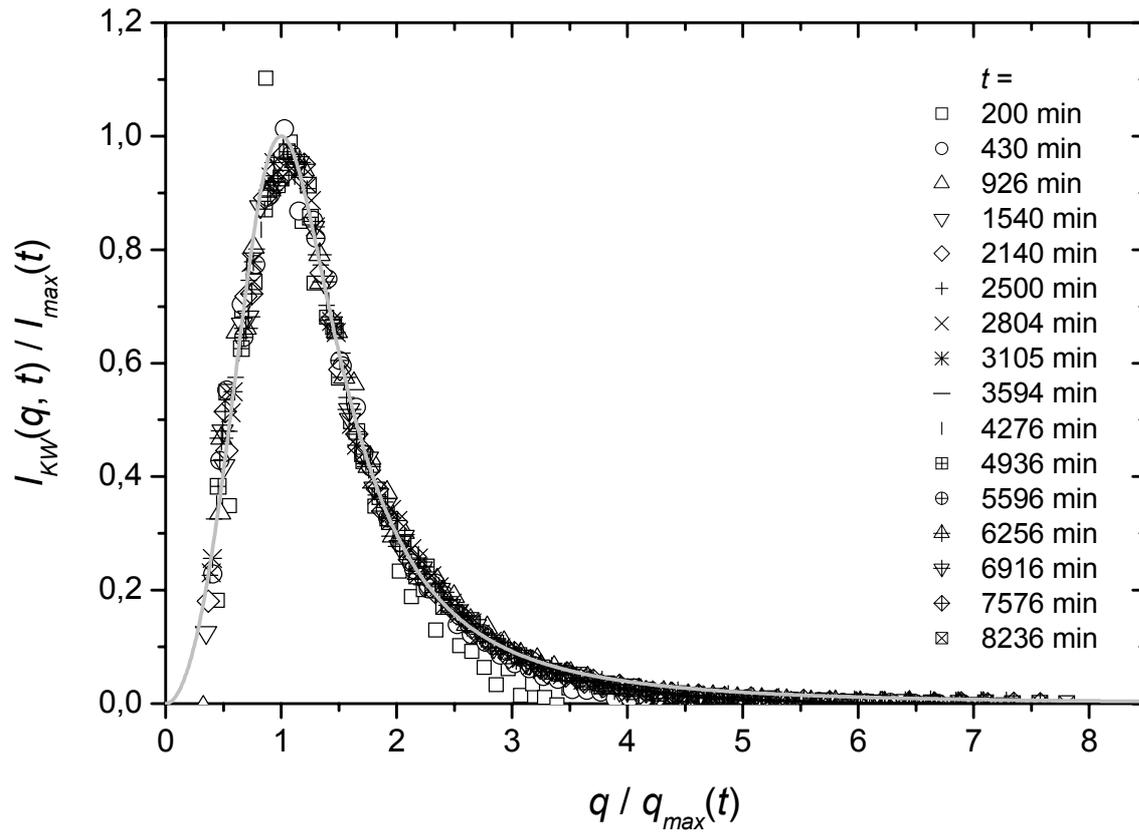


Abb. 6.24: Skalierte KW-Streudaten. Die durchgezogene hellgraue Linie ist ein Plot der FURUKAWA-Funktion für $\delta = 3,0$.

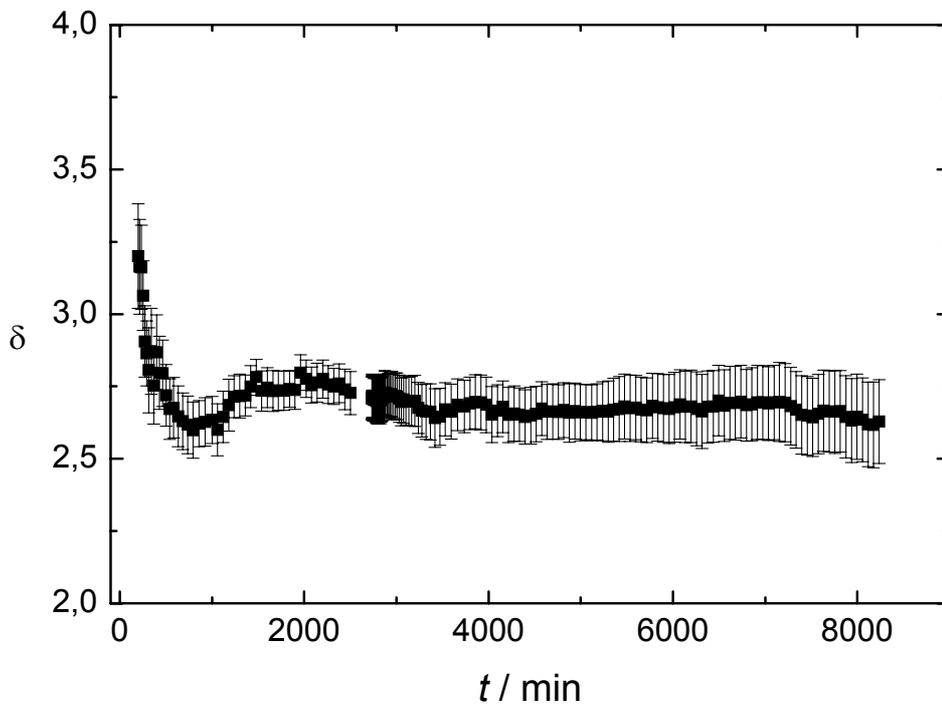


Abb. 6.25: Entwicklung des Exponenten δ der FURUKAWA-Funktion (6.16). Im Grenzfall nicht-fraktaler Objekte würde man $\delta = 4$ erwarten.

Die dargestellte FURUKAWA-Funktion ist für einen Parameter $\delta = 3,0$ berechnet; dies paßt näherungsweise für alle Messungen.

Detaillierte Fitergebnisse für den zeitlichen Verlauf des Exponenten δ wurden ebenfalls bestimmt (Abb. 6.25). Man erkennt einen leichten Abfall am Anfang von $\delta \approx 3,2$ auf $\delta \approx 2,7$, gefolgt von einem fast konstanten Wert ab $t > 2000$ min.

Die zeitliche Entwicklung der Parameter $I_{\max}(t)$ und $q_{\max}(t)$ ist doppeltlogarithmisch in Abb. 6.26 dargestellt. $I_{\max}(t)$ zeigt einen kontinuierlichen Anstieg, der nur teilweise durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. Zum Vergleich ist ein lineares Zeitverhalten eingefügt; die Übereinstimmung ist am besten zur Zeit $t \approx 2000$ min. Abweichungen zu größeren Exponenten sind zu kurzen und langen Zeiten deutlich sichtbar.

$q_{\max}(t)$ fällt in den ersten 1000 min wie $t^{0,22}$ ab; die typische Größe der die KW-Streuung verursachenden Objekte steigt also mit diesem Zeitgesetz an. Der Exponent $\alpha = 0,22$ ist sehr nahe an dem aus der BRAGG-Streuung ermittelten Wert von 0,28. Nach einer Übergangszeit mit leicht flacherem Abfall ist zu langen Zeiten derselbe bzw. sogar ein leicht höherer Exponent zu beobachten.

6.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die nachfolgende Diskussion der Ergebnisse für die physikalischen Größen $X(t)$, $L_c(t)$ sowie $N(t)$ wird stets verglichen mit Ergebnissen am System SMU28; dazu wird die PMMA/PHSA-Probe A53 mit $\varphi = 0,5446$, die vom nominellen Volumenbruch am ehesten paßt, verwendet. Um die Daten vergleichbar zu halten, werden die Zeiten t in eine dimensionslose „charakteristische“ Zeitskala τ_c umgerechnet gemäß

$$\tau_c = t \cdot \frac{D_0}{a^2}, \quad (6.20)$$

wobei $D_0 = 2,22 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ die freie Diffusionskonstante für die Mikronetzwerk-Partikel in 2-EN sowie a der Partikelradius ist. Für SMU28 ist $D_0 = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Der gemäß Kap. 6.3.2 berechnete kristalline Anteil $X(\tau_c)$ ist in Abb. 6.27 dargestellt. Man sieht auch hier, daß die KW-Streuung zu sehr viel späteren Zeiten einsetzt als die BRAGG-Streuung; da deshalb die Interpretation der dargestellten Größe zweifelhaft ist, wird diese hier zunächst nicht diskutiert, sondern der Streumechanismus im KW-Bereich in einem eigenen Abschnitt behandelt.

Die Daten für BRAGG- und KW-Streuung an MN4 sowie SMU28 wurden in der Abbildung, wie oben bereits erwähnt, (relativ willkürlich) auf 1 normiert, was bedeuten würde, daß beide Proben im Gleichgewicht völlig durchkristallisiert sind; dies hat jedoch auf die nachfolgende Diskussion der Potenzgesetze keinen Einfluß. Diese sind ebenfalls im Graphen angegeben und folgen zu kurzen Zeiten folgenden Exponenten: $X(\tau_c) \propto t^{4/3}$ für die BRAGG-Streuung, dies ist natürlich derselbe Wert wie in Abb. 6.19, sowie $X(\tau_c) \propto t^3$ für SMU28.

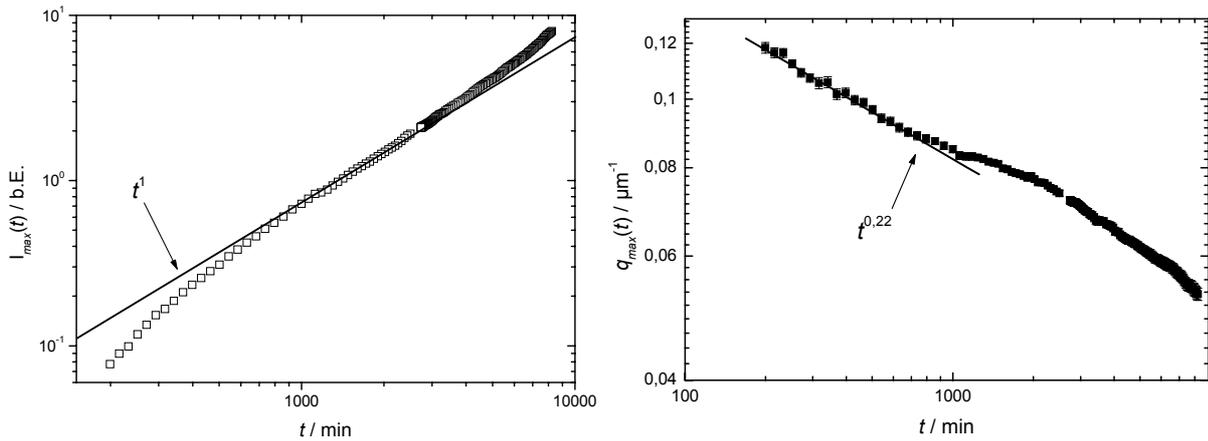


Abb. 6.26: Intensität $I_{max}(t)$ des KW-Peaks (links) sowie Lage $q_{max}(t)$, aufgetragen gegen die Zeit (rechts). Im linken Plot gibt die durchgezogene Linie zum Vergleich ein lineares Zeitgesetz an, im rechten einen Fit gemäß t^α mit $\alpha \approx 0,22$ für die ersten 1000 min.

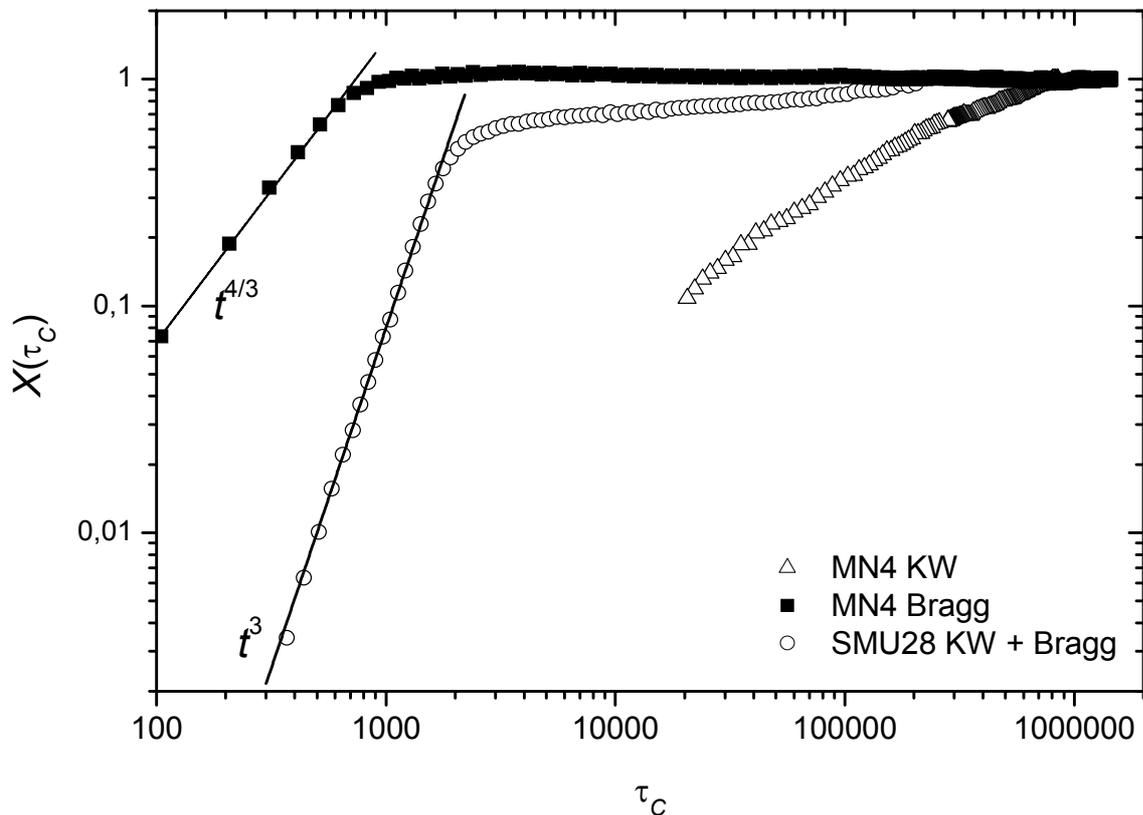


Abb. 6.27: Kristalliner Anteil $X(\tau_c)$ für MN4 aus BRAGG-Streuung (\blacksquare) und für SMU28 aus der Kombination von BRAGG-Streuung und KW-Streuung (\circ). Die Geraden geben zeitliche Potenzgesetze an.

Die Dreiecke (\triangle) zeigen den kristallinen Anteil für MN4 aus der KW-Streuung unter der Annahme einer Verarmungszonenstreuung. Die beiden Datensätze für MN4 sind nicht miteinander vereinbar.

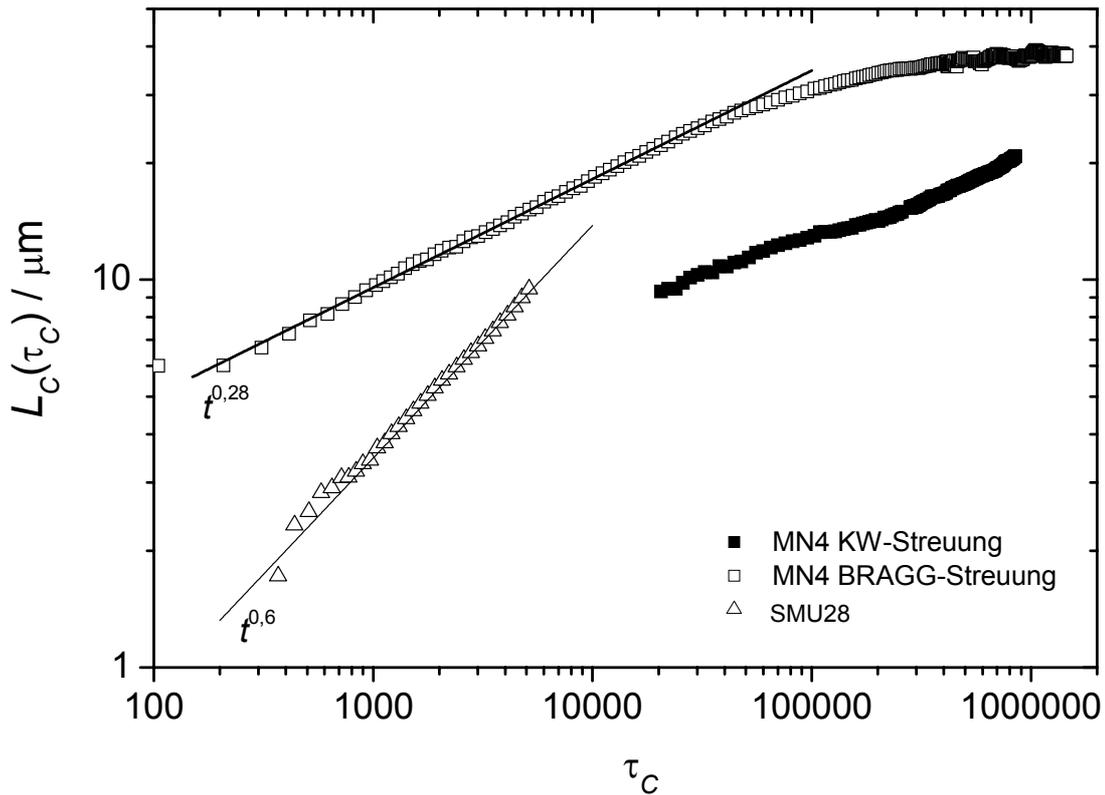


Abb. 6.28: Größe der Kristalle $L_C(\tau_C)$ berechnet aus KW- und BRAGG-Streuung für MN4 sowie für die Probe A53 des SMU28-Systems mit $\varphi = 0,5446$. Durchgezogene Linien kennzeichnen die angegebenen zeitlichen Potenzgesetze.

Die schon in Abb. 6.19 gezeigte, durch die BRAGG-Streuung bestimmte Kristallgröße $L_C(\tau_C)$ ist in Abb. 6.28 nun ebenfalls im Vergleich zu SMU28 zu sehen; für die aus der KW-Streuung erhaltenen Ergebnisse gilt wieder das oben Gesagte. Die aus den Werten extrahierten Exponenten sind hier $L_C(\tau_C) \propto t^{0,28}$ (MN4 BRAGG, vgl. Abb. 6.19) sowie $L_C(\tau_C) \propto t^{0,6}$ (SMU28).

Die letzte interessierende Größe, die Kristallanzahldichte $N(\tau_C)$ nach (6.12), ist in Abb. 6.29 aufgetragen, hier nur für die BRAGG-Streuung im Vergleich zu SMU28. Beide Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten: einem Anstieg zu kurzen Zeiten folgt ein Abfall zu längeren, den man als das Einsetzen von Reifung interpretieren könnte. MN4 zeigt einen deutlich früheren Anstieg und Erreichen des Maximums als SMU28, was man auch in den vorhergehenden Abbildungen beobachten konnte.

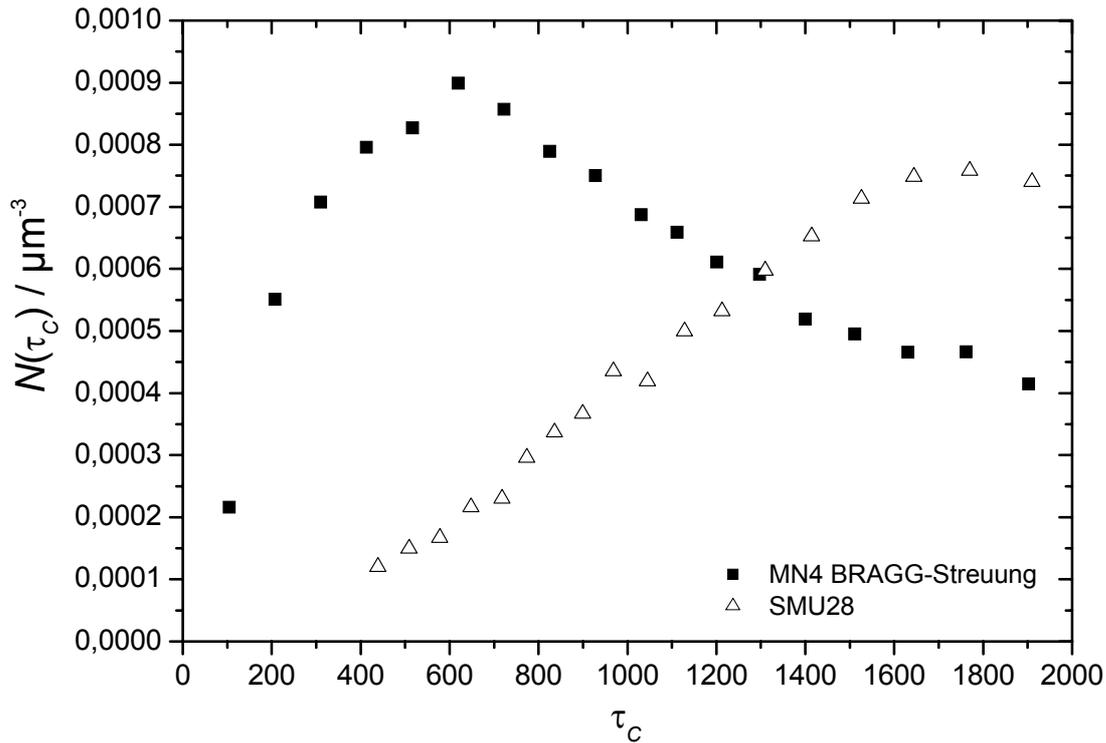


Abb. 6.29: Anzahldichte der Kristalle $N(\tau_c)$ für die BRAGG-Streuung sowie die Probe A53 des SMU28-Systems mit $\varphi = 0,5446$. Die KW-Streuung setzt erst später ein und ist hier nicht berücksichtigt.

Es soll nun überprüft werden, ob die zeitlichen Exponenten im Rahmen des klassischen Bildes von Nukleation und Wachstum konsistent interpretiert werden können.

Nimmt man, analog zu den Überlegungen in Kap. 4.2.2, für Nukleation und Wachstum $N \propto t$, $L_c \propto t^\alpha$ sowie entsprechend $X \propto N \cdot L_c^3 \propto t^{3\alpha+1}$ an, ergibt sich für MN4 (BRAGG-Streuung) aus $\alpha = 0,28$ nach dieser Überlegung $X \propto t^{1,84}$. Dies ist eine erhebliche Abweichung zu dem experimentell gefundenen Potenzgesetz von $X \propto t^{4/3}$. Die Ursache dafür ist natürlich, daß N sich gemäß (6.12) aus L_c und X berechnet und sich damit die Annahme $N \propto t$ als nicht korrekt erweist; vielmehr erwartet man aus den experimentellen Ergebnissen $N \propto t^{1/3}$, wenn man für den Exponenten in L_c näherungsweise $\alpha = 1/3$ annimmt. Daß dies in guter Näherung erfüllt ist, zeigt Abb. 6.30, in der an die ersten Datenpunkte ein $t^{1/3}$ -Gesetz angepaßt wurde. Dieselbe Überlegung für SMU28 ergibt $X \propto t^{2,8}$. Dies ist erheblich näher am experimentell gefundenen Wert von $\alpha = 3$.

Der erste einfache Versuch einer Auswertung mit zeitlichen Potenzgesetzen analog zu Kap. 4.2.2 führt in MN4 also zunächst nicht zum Erfolg, im Gegensatz zu SMU28; die beiden Systeme zeigen also unterschiedliches Verhalten. Die weitergehende Frage, ob es sich hier *überhaupt* um ein sublineares Wachstum handelt oder vielleicht doch um ein lineares Wachstumsgesetz mit einem Offset gegenüber dem Ursprung, hat bereits HEYMANN [he97] untersucht.

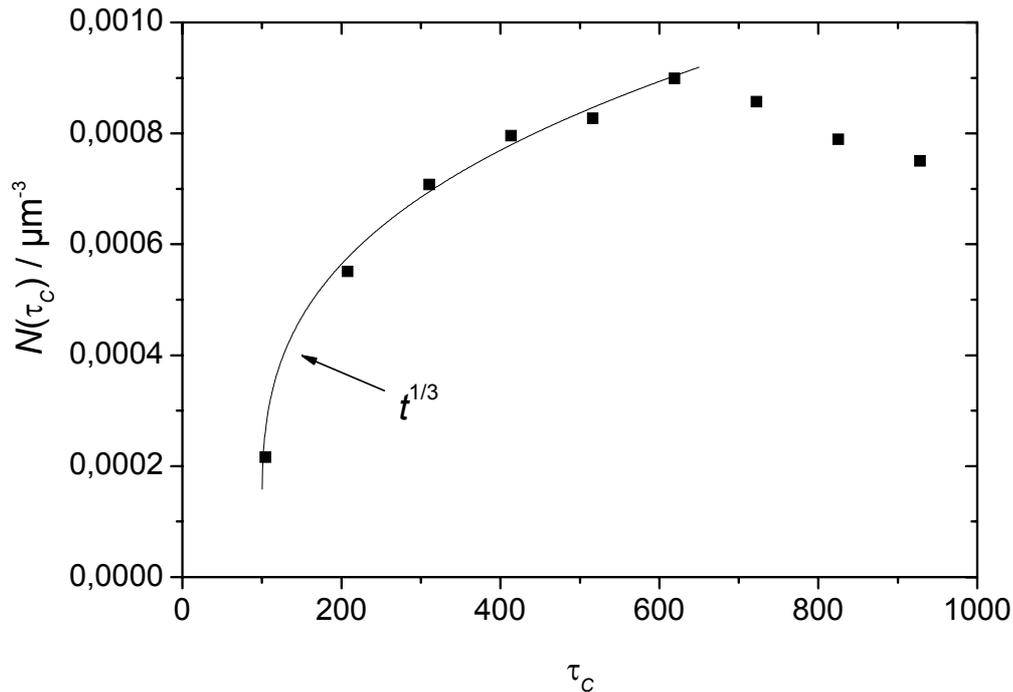


Abb. 6.30: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 6.29: Anpassung von t^α mit $\alpha = 1/3$ an die aus der BRAGG-Streuung bestimmten Werte für die Anzahldichte der Kristalle $N(\tau_c)$

Dieser fand in der Tat bei einer linearen zeitlichen Auftragung der Kristallgrößen keine Abweichung vom linearen Verhalten bis zum Einsetzen der Reifung, jedoch einen Offset, der als Kristallkeimgröße $R(t_I)$ zum Zeitpunkt t_I der Bildung der ersten Kristalle ausgedrückt wurde (dies war gerade die Voraussetzung für die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten in Kap. 4.3.3, die minimale Kristallgröße ist dort in Abb. 4.18 dargestellt).

Wendet man diese Erkenntnisse auf MN4 an und paßt an die ersten 10 Werte der BRAGG-Streuung eine lineare Funktion an, ergibt sich als absolute Wachstumsgeschwindigkeit für die Probe MN4 $v_{MN4} = 7,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m s}^{-1}$. Dies ist zumindest dieselbe Größenordnung wie der bei der SMU28-Probe A53 gemessene Wert von $2,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m s}^{-1}$. Für die anfängliche Kristallgröße ergibt sich nach dieser Auswertung ca. $5 \mu\text{m}$, was ungefähr 7 Teilchendurchmessern entspricht, dies ist fast derselbe Wert wie für A53 ($8d$ für $\varphi \approx 0,53$).

Jedoch zeigt die lineare Auftragung auch, daß ein lineares Zeitgesetz die Daten hier nicht sehr gut beschreibt. Deshalb wird in Kap. 6.3.6 ein Interpretationsvorschlag gegeben, der es erlaubt, die bei MN4 tatsächlich gemessenen Potenzgesetze in konsistenter Weise zu erklären.

Der Streumechanismus im KW-Bereich

Im vorhergehenden Abschnitt wurden vor allem die Ergebnisse der BRAGG-Streuung diskutiert und mit SMU28 verglichen. Ein zusätzlicher Vergleich der Daten mit dem KW-Streusignal war auf Grund des späten Erscheinens desselben nicht sinnvoll möglich. Deshalb soll dieses hier separat diskutiert werden.

Die Tatsache, daß die FURUKAWA-Funktion Streudaten für spätere Zeiten gut beschreibt, kann nicht unbedingt verwundern; diese kombiniert ja einfach den Grenzfall q^2 bei kleinen Streuvektoren mit dem Abfall zu großen Streuvektoren $q^{-\delta}$. Dennoch bleibt festzuhalten, daß sich für die Messungen an SMU28 diese Funktion als zu schmal erwies.

Das späte Auftauchen des KW-Peaks im Vergleich zu dem (220)-BRAGG-Reflex ist jedoch nicht mit der Vorstellung in Kap. 4 zu vereinbaren, daß die Ursache der KW-Streuung die Dichtefluktuationen in ϕ von Kristall und Verarmungszone im umgebenden Fluid darstellt, wenn gleichzeitig die BRAGG-Reflexe sofort auftauchen. Ein Brechungsindexunterschied zwischen streuendem Kristall und nichtstreuender Matrix durch diese ϕ -Variation als Ursache des Streusignals und als Kontrastmechanismus kann somit bezweifelt werden.

VAN DUIJNEVELDT [dui94] findet zwar auch lange Induktionszeiten von $t_I = 610$ s bis 2800 s für das KW-Streusignal an leicht geladenen Silica-Partikeln, führt dies jedoch auf die zuerst notwendige Bildung von Kristallen mit kritischer Größe zurück, die dann erst wachsen. Nach dem oben Gesagten kann diese Erklärung ausgeschlossen werden.

Eine weitere merkwürdige Beobachtung ist der niedrige Wert für den Exponenten δ in der FURUKAWA-Funktion. $\delta = 2,7$ würde eine fraktale Dimension d_f der streuenden Objekte von 1,7 bedeuten. Wiederum VAN DUIJNEVELDT [dui94] findet vergleichbar niedrige Werte für δ zwischen 1,8-2,9. Er führt dies auf die Formfaktoren von fraktalen oder hochgradig asymmetrischen Objekten zurück.

Zur weiteren Aufklärung des Streumechanismus im KW-Bereich wurden von BIEHL [bie01] mikroskopische Untersuchungen an vom Autor präparierten kristallinen Suspensionen von Mikronetzwerkteilchen durchgeführt, die nachfolgenden Ausführungen folgen dieser Arbeit. Da es sich um indexgematchte Proben handelt, wurden als optische Verfahren Phasenkontrastmikroskopie (PKM) und Differentielle Interferenzkontrast-Mikroskopie (DIC) benutzt, da beide für kleine Brechungsindexunterschiede besonders empfindlich sind⁷⁷.

Abb. 6.31 (links) zeigt eine PKM-Aufnahme einer kristallisierten Probe. Die hellen Linien stellen die Korngrenzen zwischen den Kristallen dar, die wiederum eine konstante (dunklere) Helligkeit aufweisen. Die unterschiedlichen Intensitäten im Bild können einerseits durch

⁷⁷ Bezeichnet $f(x, y) = \sigma(x, y) \cdot \exp(i\delta(x, y))$ die Objektstruktur eines parallel und kohärent beleuchteten Objektes mit einem Transmissionsterm $\sigma(x, y)$ und einem Phasenterm $\delta(x, y)$, so wandelt die PKM eine Phasenverschiebung $\delta(x, y) \neq 0$ des gestreuten Lichtes in der Objektebene, die bei normaler KÖHLERScher Beleuchtung verloren geht, gegenüber dem ungestreuten Beleuchtungslicht in eine Amplitudeninformation um; dazu wird eine Leuchtringblende sowie ein speziell konstruierter Phasenring verwendet.

Auch bei der DIC werden Phasenobjekte ($\delta(x, y) \neq 0$) als Amplitudenbilder abgebildet. Dazu wird eine unterhalb der Auflösungsgrenze des Objektivs lateral verschobene Objektwelle als Referenzwelle benutzt, die mit dem am Objekt gebeugten Licht zur Interferenz gebracht wird, dadurch können optische Weglängendifferenzen zwischen $0,1 \cdot \lambda$ und λ aufgelöst werden. Dies geschieht mit Hilfe spezieller WOLLASTON-Prismen.

Für eine detailliertere Darstellung siehe z.B. [gue90]. Einen Überblick über die Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen geben ELLIOT und POON [ell01b].

einen Brechungsindexunterschied zwischen Kristall und Korngrenze verursacht werden; demzufolge würde man hier auf eine unterschiedliche Teilchenanzahldichte n in beiden Bereichen schließen.

Andererseits könnte dies auch bedingt sein durch unterschiedliche Streuintensitäten an amorphen, ungeordneten Korngrenzen im Vergleich zum geordneten Kristall. Im Bereich kleiner Streuwinkel, wie sie hier vorliegen, streuen fluide Strukturen, entsprechend dem fluiden Strukturfaktor, wesentlich stärker als kristalline Bereiche, so daß die Abbildung diesen Streukontrast wiedergibt. Zwischen beiden betrachteten Fällen kann hier nicht weiter unterschieden werden, weshalb als zusätzliches mikroskopisches Verfahren die DIC eingesetzt wurde.

Das Ergebnis der DIC ist in Abb. 6.31 (rechts) an demselben Bildausschnitt, wie er für die PKM gewählt wurde, gezeigt. Man sieht wieder die Korngrenzen, diesmal als Hell-Dunkel-Bereiche, während die Kristallite selbst die gleiche Helligkeit besitzen, woraus geschlossen werden kann, daß bei Streuung in den Kristallen keine relative Veränderung der Polarisation stattfinden kann.

Eine detailliertere optische Analyse der Hell-Dunkel-Variationen innerhalb der Korngrenzen [bie01] zeigt, daß dort eine Veränderung der Transmission erfolgen muß; als Ursache kann man die stärkere Streuung innerhalb der amorph ungeordneten Korngrenzbereiche annehmen. Eine Phasenverschiebung und damit eine Veränderung des Brechungsindexes als Ursache der Streuung kann nach BIEHL anhand dieser Bilder ausgeschlossen werden; insbesondere bedeutet dies, daß keine signifikante Veränderung der Teilchenanzahldichte n zwischen Kristall und Kristallgrenzen vorliegt. Die wichtige Schlußfolgerung daraus ist, daß ein Brechungsindexkontrast als Ursache für das Maximum im KW-Bereich der Streuung nicht in Frage kommt.

Als Interpretation der KW-Streuung bietet sich also an, die Streuung als Struktur- oder Ordnungskontrast aufzufassen und damit das Maximum als fluides Strukturfaktormaximum einer ungeordneten „Schüttung“ von Kristalliten. Die Probe entspräche so Bereichen, in denen die (im Laufe der Kristallisation nicht erhaltene) kristalline Ordnung abwechselnd hoch (Kristalle) und niedrig (Korngrenzen) ist. Da die amorphen Bereiche zwischen den Kristallen nach den vorherigen Überlegungen stärker streuen als die geordneten Bereiche, und zusätzlich als fraktale Dimension der streuenden Objekte in Kap. 6.3.3 ein Wert von $d_f \approx 1,7$ gefunden wurde, wie es für flächige Objekte gelten würde, kann man sich das System als eine Art „Schaum“ vorstellen, in dem die Korngrenzen die (flächigen) Begrenzungen zwischen den „Blasen“ (Kristallen) darstellen. Um diesen Vorschlag für den Streumechanismus prüfen zu können, müßten entsprechende Streumodelle für solche Systeme berechnet werden; dies ist ein vielversprechender Ansatz für zukünftige Arbeiten.

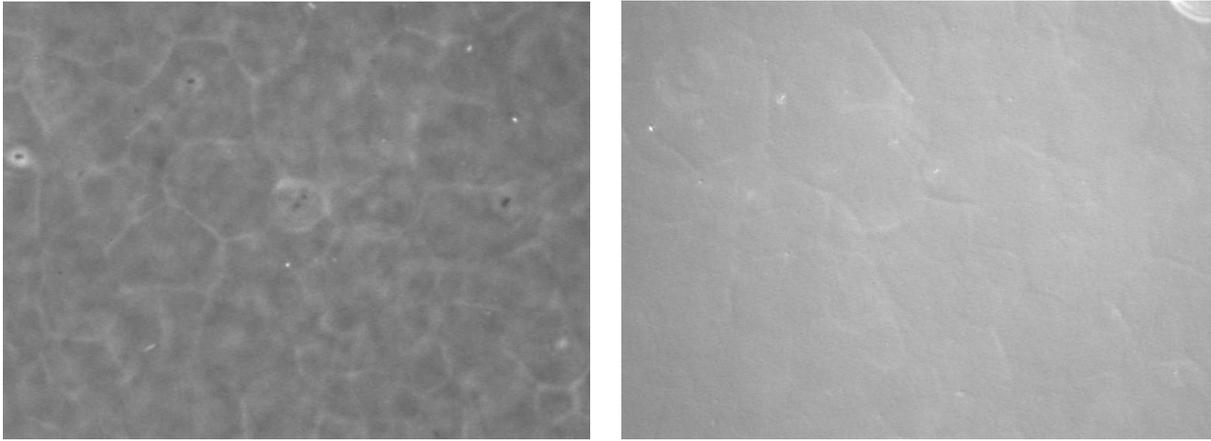


Abb. 6.31: PKM-Bild (links) sowie DIC-Bild (rechts) einer Suspension kristallisierender Mikronetzwerk-Teilchen (aus [bie01]).

Als ein erster Schritt in diese Richtung wurde versucht, eine solche Analyse anhand von Vorschlägen aus der Literatur durchzuführen. CARPINETI et al. [car95] verwenden bei der Untersuchung der Aggregation von Kolloiden als Kleinwinkelstreu-Intensität $I(q)$ eine Kombination aus einem Formfaktor (Modell eines Kristalls mit Verarmungszone, die Dichte ist hier der erhaltene Ordnungsparameter analog zur KW-Streuung an HK-Systemen):

$$P(q) = \frac{A}{\left(1 + \frac{q^2 R_1^2}{3d_f/2}\right)^{d_f/2}} - \frac{A}{\left(1 + \frac{q^2 R_2^2}{3d_f/2}\right)^{d_f/2}} \quad (6.21)^{78}$$

mit

R_1 : „inner cluster core“

R_2 : „depletion region radius“ mit $R_2 > R_1$

d_f : fraktale Dimension

sowie eines PERCUS-YEVICK-Strukturfaktors $S_{PY}(q, \varphi)$ nach den Gleichungen (3.11) und (3.12).

Stichproben ergaben, daß der Formfaktor (6.21) allein nicht zur Anpassung der Daten geeignet ist, in Kombination mit $S_{PY}(q, \varphi)$ dies jedoch deutlich besser gelingt, allerdings unter der Annahme eines unrealistischen Volumenbruches φ . Beispielsweise ergab eine manuelle Anpassung an den KW-Peak für $t = 5596$ min die Fitparameter $R_1 = 39 \mu\text{m}$, $R_2 = 44 \mu\text{m}$, $d_f = 3$ und $\varphi = 0,14$. Die Werte für die Kristallgröße sind interessanterweise fast dieselben wie die

⁷⁸ Die angegebene Gleichung ist der einfachste Ausdruck, der sich aus der bekannten FISHER-BURFORD-Verteilung [fis67] $P(q) = A / (1 + (q^2 R_g^2) / (3d/2))^d$ für die Streuung an fraktalen Objekten mit fraktaler Dimension d und Gyrationradius R_g kombinieren läßt und ein Maximum bei $q \neq 0$ besitzt sowie bei $q = 0$ verschwindet.

durch die BRAGG-Streuung bestimmten Werte, im Gegensatz zu der aus der FURUKAWA-Anpassung bestimmten Kristallgröße; allerdings kann man einen „Kristallvolumenbruch“ von $\varphi = 0,14$ angesichts der mit Kristallen erfüllten Probe wohl ausschließen. Da die Fitprozedur nicht systematisch durchgeführt wurde (z.B. wurde nicht mathematisch geprüft, ob auch wirklich das globale Minimum der Anpassung erreicht ist), wäre es sinnvoll, auch diesen Weg weiter zu verfolgen, vor allem auch unter Einbeziehung eines geeigneteren $P(q)$.

Angemerkt sei zum Schluß, daß es Untersuchungen gibt, die ein $\delta \neq 4$ auf eine endliche Größenverteilung der streuenden Objekte selbst zurückführen (siehe z.B. BALE et al. [bal84]). Dieser Ansatz konnte im Rahmen der Arbeit nicht mehr verfolgt werden.

6.3.5 Vergleich mit PMMA-HK-Systemen

Erstmals wurden in dieser Arbeit Kristallisationsmessungen an kolloidalen Systemen von Mikronetzwerk-Partikeln durchgeführt. Bei den Messungen wurden einige Gemeinsamkeiten, aber auch signifikante Unterschiede zu den in Kap. 4 untersuchten PMMA/PHSA-Systemen gefunden, die im folgenden noch einmal kurz zusammengestellt werden sollen:

- Aus der BRAGG-Streuung ergibt sich eine *fcc*-Kristallstruktur mit Stapelfehlern, wie es für ein HK-System auch zu erwarten ist.
- In der integrierten Intensität des BRAGG-Peaks kann man zwei deutlich getrennte Zeitbereiche erkennen: zu Beginn steigt der kristalline Anteil im System an, wohingegen im zweiten Zeitbereich der Prozeß der Kristallisation beendet ist.
- Die Gitterkonstante des Kristalls zeigt einen leichten Anstieg und damit eine Expansion des Kristalls.
- Es konnte ein mit der Zeit wachsender und sich zu kleinen q verschiebender KW-Peak beobachtet werden.

All dies erinnert sehr an die Messungen in Kap. 4. Allerdings seien hier auch die Unterschiede genannt:

- Der KW-Peak bildet sich erst nach der vollständigen Verfestigung der Probe aus.
- Wir beobachten über den gesamten Zeitbereich ab Verfestigung ein FURUKAWA-Scaling für den KW-Peak.
- Die aus der BRAGG-Streuung bestimmte Größe der Kristalle steigt mit einem sublinearen Zeitgesetz kontinuierlich an.

6.3.6 Nachträgliche Befunde

Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, stellte sich erst nach Abschluß der beschriebenen Kristallisationsmessungen heraus, daß die vorliegenden Mikrogel-Proben freies Polymer enthalten, die vom Polymerisationsprozeß herkommen. Nach Angaben von WEBER [web02] enthält MN4 1,18 Gewichts-% freies Polymer. Dies bedeutet zunächst, daß der nominelle Teilchen-Volumenbruch der Probe $\varphi_{nom} = 0,54$ um ca. 1% reduziert ist; dieser Befund ist gut mit den Ergebnissen der Volumenbruchberechnung aus der Lage der BRAGG-

Reflexe in Kap. 6.3.2 zu vereinbaren, die ebenfalls niedrigere Werte ergaben. Rechnet man außerdem die entsprechenden Anzahldichten für die Teilchen einerseits sowie Polymer andererseits aus, findet man ein Verhältnis von $n_{\text{Teilchen}} / n_{\text{Polymer}} \approx 10^{-6}$. Wegen dieses sehr großen Unterschiedes kann man zunächst vermuten, daß die Partikel-Partikel-Wechselwirkung davon stark beeinflußt wird, z.B. durch attraktive „Depletion“-Wechselwirkungen.

Tatsächlich zeigen kürzlich durchgeführte dichtefunktionaltheoretische Rechnungen von ROTH [rot03] einen solchen Effekt: bei dem hier vorliegenden Verhältnis für die Anzahldichte zeigt das System Phasenseparation, die auf „Depletion“-Wechselwirkung beruht, d.h. es trennt sich in Bereiche, in denen überwiegend Teilchen bzw. Polymer vorliegen. Auf Grund dieses Befundes wird schließlich ein vorläufiger Interpretationsvorschlag für den Ablauf der Kristallisation in den untersuchten Mikrogel-Systemen gegeben.

Es wird angenommen, daß die Phasenseparation (auf Grund der höheren Beweglichkeit der Polymermoleküle) auf schnellen Zeitskalen geschieht, d.h. zum Zeitpunkt der Bildung kritischer Keime sind Teilchen und Polymer bereits getrennt. Es bilden sich isolierte Tröpfchen von reiner Schmelze aus Mikronetzwerkteilchen, deren Größe anfänglich unter der des kritischen Radius liegt⁷⁹. Damit diese Tröpfchen wachsen können, ist OSTWALD-Reifung, vermittelt durch die dazwischenliegende polymerreiche Matrix, notwendig, d.h. die Wahrscheinlichkeit der Bildung von kritischen Keimen und damit auch die Anzahl N der detektierbaren Keime ist proportional zu $t^{1/3}$, wie wir es auch beobachten. Ist einmal der kritische Radius erreicht, kann der Kristall ebenfalls nur durch OSTWALD-Reifung weiterwachsen, was erklären würde, warum man in L_C über lange Zeiten hinweg näherungsweise ein $t^{1/3}$ -Gesetz beobachtet. Für das insgesamt kristallisierte Volumen sollte nach dieser Überlegung $N \cdot L_C^3 \propto t^{4/3}$ gelten; dies ist nun in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die in Kap. 6.3.4 beobachteten Potenzgesetze können somit konsistent interpretiert werden, die Daten sind jedoch nicht mit den Messungen an SMU28 kompatibel.

Auch wenn dieser Interpretationsvorschlag sicher noch als sehr spekulativ bezeichnet werden kann, so sollte es systematischen Messungen der Kinetik an wohldefinierten Suspensionen über den gesamten Volumenbruch-Bereich gelingen, diesen zu bestätigen oder zu widerlegen.

⁷⁹ Abb. 6.19 entnimmt man eine anfängliche Kristallgröße von 6 μm , also 8 Teilchendurchmesser; nimmt man auf Grund der Ergebnisse der Volumenbruchbestimmung in Kap. 6.3.2 sowie auf Grund der Erniedrigung der Dichte durch das freie Polymer an, daß ϕ zwischen 0,50 und 0,51 liegt, so berechnet sich die dichteabhängige Größe eines kritischen Keimes nach (2.14) zu 30 μm bis 8 μm , d.h. zwischen 42 und 11 Teilchendurchmessern, was die Annahme gerade noch plausibel erscheinen läßt.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Erforschung vielfältiger Phänomene der Kristallisationskinetik in unterschiedlichen Systemen kolloidaler Partikel, untersucht mit optischen Methoden wie Laserlichtstreuung und optischer Mikroskopie. Dabei erwies es sich, daß viele Theorien und Konzepte, die erfolgreich zur Untersuchung eines Systems angewandt worden waren, ebenfalls auf andere übertragen werden konnten (so z.B. die Beschreibung des Kristallwachstums mit Hilfe des WILSON-FRENKEL-Gesetzes, das für Hartkugel-Kolloide ebenso wie für geladene kolloidale Teilchen zur Analyse herangezogen werden konnte). Einen Schwerpunkt der Arbeit bildete das Experiment: Verschiedene experimentelle Techniken sowie vor allem auch Präparationstechniken und chemische Prozeduren zur Präparation der kolloidalen Suspensionen wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und verbessert.

Zur Untersuchung der Kristallisation kolloidaler Hartkugel-Modellsysteme wurde ein Experiment zur Laserlichtstreuung aufgebaut, das die gleichzeitige Untersuchung der BRAGG-Streuung und der Kleinwinkelstreuung möglich macht. Die gestreute Intensität kann dabei über den gesamten Drehwinkelbereich um die optische Achse herum detektiert werden, was eine wesentlich bessere Statistik und Datenqualität erlaubt. Die Techniken zur Probenpräparation dieser Systeme wurden größtenteils selbst entwickelt und standardisiert.

Beispielmessungen zeigten die Leistungsfähigkeit des neuen Aufbaus: in den beiden Telexperimenten BRAGG-Streuung und Kleinwinkelstreuung konnten konsistente Resultate gewonnen werden. Dadurch konnten in den folgenden Messungen die Ergebnisse der beiden verschiedenen Winkelbereiche zusammengefaßt und kombiniert werden.

Sowohl für die homogene Nukleation als auch für das Kristallwachstum wurde eine lineare Zunahme der Anzahl der Kristallite bzw. der Größe der Kristalle festgestellt; dies gilt unter der Annahme einer Induktionszeit, ab der die – dann verzögerte – Keimbildung erst einsetzt, sowie einer minimalen Kristallgröße, bei der das Wachstum zur Induktionszeit beginnt. Dies bedeutet insbesondere, daß oberflächenbegrenztes Wachstum festgestellt werden konnte. Unter der Annahme linearer Zeitabhängigkeiten wurden Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt und mit klassischer Nukleationstheorie bzw. WILSON-FRENKEL-Wachstum verglichen. Hervorragende Übereinstimmung ergibt sich dann, wenn man die diffusive Bewegung der Teilchen durch den Langzeit-Selbstdiffusionskoeffizienten beschreibt. Nur bei den niedrigsten Dichten unterhalb des Schmelzpunktes ergeben sich beim Wachstum Abweichungen, die als Anzeichen von diffusionsbegrenztem Wachstum gedeutet werden könnten. Für den wichtigen Wert der Oberflächenspannung in Hartkugel-Systemen resultierte aus den Nukleationsraten der Wert $\gamma^* = 0,51$; dies ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen. Die kinetischen Vorfaktoren im WILSON-FRENKEL-Gesetz weichen nur um 1-2 Größenordnungen von den theoretisch vorhergesagten ab; dies ist angesichts von sehr unterschiedlichen Ergebnissen in der Literatur mit Abweichungen von vielen Größenordnungen

gen ein sehr gutes Resultat, welches die Rolle von HK-Suspensionen als geeignetes Modellsystem bestätigt.

Als „Gegenstück“ zum Hartkugel-System wurde die Kristallisationskinetik des Wachstums in kolloidalen Systemen geladener, über ein abgeschirmtes COULOMB-Potential langreichweitig wechselwirkender Teilchen untersucht. Ein BRAGG-Mikroskopie-Experiment wurde erfolgreich realisiert; die heterogene Nukleation und das Wachstum einer kolloidalen Suspension an der Zellwand konnte beobachtet und ausgewertet werden. Mit Hilfe einer geeignet gewählten, reskalierten Energiedichte Π^* , berechnet aus dem Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen, konnten die Wachstumsgeschwindigkeiten wiederum an ein WILSON-FRENKEL-Wachstumsgesetz angepaßt werden; damit wurden die Ergebnisse anderer Autoren bestätigt. Π^* erwies sich dadurch als zur Auswertung geeigneter, universeller Parameter.

Auf Grund der experimentellen Erfahrungen der ersten Messungen wurde in der Folge eine verbesserte Version des BRAGG-Mikroskopie-Experimentes aufgebaut, das deutlich einfachere und genauere Messungen sowie eine bessere Probenpräparation als der erste Aufbau erlaubte. Dies wurde an zwei Teilchensorten demonstriert, die erfolgreich vermessen werden konnten. Die Kristallmorphologie sowie die Beeinflußung des heterogenen Wandkristallwachstums durch die homogene Nukleation im Bulk wurden im Detail studiert. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß eine Anpassung des WILSON-FRENKEL-Gesetzes an die Wachstumsdaten nur gelingt, wenn man die reskalierte Energiedichte Π^* auf den Schmelzpunkt bezieht; im Koexistenzbereich ergeben sich deutliche Abweichungen, so wie es auch schon bei den Hartkugel-Systemen beobachtet wurde. Eine geeignete Reskalierung der Wachstumsgeschwindigkeiten erlaubt den Vergleich der Daten mit den Hartkugelsystemen sowie den Ergebnissen anderer Autoren; es ergab sich trotz der unterschiedlichen Wechselwirkungen ein überraschend konsistentes Bild des Kristallwachstums.

Weiterhin wurden die ersten Messungen der Kristallisationskinetik in geladenen, binären Mischsystemen erfolgreich durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, die Bildung eines Substitutionskristalls mit zufälliger Verteilung der einzelnen Komponenten gefunden. Auch die Struktur des Kristalls änderte sich in der Mischung nicht. Es wurden zwei verschiedene Szenarien untersucht:

Die sukzessive Beimischung einer nicht kristallisierenden Teilchensorte zu einer kristallisierenden Suspension zeigte bei geringem Anteil der Beimischung keine wesentliche Beeinflussung des Kristallisationsszenarios. Bei höheren Beimischungen jedoch wird die Kristallisation immer langsamer und kommt schließlich ganz zum Erliegen. Der Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeiten konnte durch eine geeignete Umformulierung des WILSON-FRENKEL-Gesetzes auch für dieses System erfolgreich beschrieben werden.

Die Beimischung einer stark kristallisierenden Teilchensorte zu einer ebenfalls kristallisierenden Sorte kleinerer Teilchen brachte schließlich das Resultat, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der Mischungen stärker absanken, als es nach der diffusiven Dynamik der

Teilchen zu erwarten war; verschiedene Erklärungsmöglichkeiten dieses Sachverhalts wurden diskutiert. Weitere, umfangreichere Messungen sollten hier Aufklärung bringen.

Als dritter Teil der Arbeit wurde die Kristallisationskinetik eines etwas exotischeren Systems untersucht: kolloidale Mikrogel-Partikel, die, in einem guten Lösungsmittel suspendiert, eine hartkugelhähnliche Wechselwirkung aufweisen. Deshalb wurde prinzipiell der gleiche Versuchsaufbau wie für die zuerst untersuchten Hartkugel-Kolloide verwendet. Es waren jedoch umfangreiche experimentelle Anpassungen daran notwendig, die gleichzeitig dazu genutzt wurden, die Apparatur wesentlich zu verbessern, z.B. im Hinblick auf die Justagemöglichkeiten. Zusätzlich waren wiederum neue präparationstechnische Methoden zu entwickeln.

Mit diesem Versuchsaufbau konnten schließlich die ersten Untersuchungen der Wachstumskinetik in einem solchen System kolloidaler Mikrogele durchgeführt werden. Es ergab sich ein sehr ähnliches Bild der Kristallisation hinsichtlich Kristallstruktur sowie Kristallisationskinetik, wie es bei den Hartkugelkolloiden gefunden wurde. Insbesondere konnten BRAGG-Reflexe sowie Kleinwinkelstreusignal beobachtet werden, getrennte Bereiche für Nukleation/Wachstum einerseits und Reifung andererseits wurden gefunden. Darüber hinaus kristallisieren die Mikrogele in einer *fcc*-Struktur mit Stapelfehlern. Die relevanten physikalischen Größen wie kristallisiertes Volumen, Größe sowie Anzahl der Kristalle konnten aus den Streudaten bestimmt sowie mit den früheren Messungen verglichen werden. Auffälligster Unterschied zu den früheren Resultaten waren die Streudaten im Kleinwinkelbereich: der Kleinwinkelpeak beginnt erst sehr spät zu wachsen; die Skalierung entspricht einem einfachen FURUKAWA-Scaling, wie es für die zuvor untersuchten Hartkugel-Systeme als nicht passend gefunden wurde. Auf Grund weitergehender spezieller mikroskopischer Untersuchungen der Suspensionen wurde ein Vorschlag für den Streumechanismus im KW-Bereich gegeben, der in zukünftigen Arbeiten überprüft werden sollte.

Erst nach Abschluß der Messungen stellte sich heraus, daß die Mikrogel-Proben unerwarteterweise einen hohen, vom Polymerisationsprozeß stammenden Anteil an freiem Polymer enthalten. Vorläufige theoretische Überlegungen deuten darauf, daß dies eine Phasenseparation bewirkt; auf diesem Befund aufbauend, wurde ein weiterer Interpretationsvorschlag für den zeitlichen Ablauf der Kristallisation gegeben.

Als abschließendes Fazit dieser Arbeit soll festgehalten werden, daß es mit Laserlichtstreu- sowie optischen Methoden möglich ist, eine ganze Fülle von Phänomenen in der Kristallisation kolloidaler Teilchen zu untersuchen. Daß dies – im Vergleich etwa zu atomarer Materie – mit vergleichsweise einfachen, jedoch leistungsstarken Methoden möglich ist, macht einen der Reize dieses spannenden Forschungsgebietes aus, in dem in Zukunft noch viele überraschende Entdeckungen und Entwicklungen zu erwarten sind.

8 Experimenteller Anhang

In diesem Anhang werden experimentelle Details beschrieben, die das Nachvollziehen und das Verständnis der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse erleichtern sollen, sowie Informationen zur Verfügung gestellt, die für spätere Experimente nützlich sein können.

Kap. 8.1 stellt dabei noch einmal Informationen bzgl. des sterisch stabilisierten PMMA/PHSA-HK-Systems zur Verfügung, die auch für die Arbeiten von STIPP [sti95] und HEYMANN [hey97] gelten; diese werden in der vorliegenden Arbeit zu einem gewissen Abschluß gebracht. Dabei sind Wiederholungen aus den früheren Arbeiten nicht immer zu vermeiden.

Kap. 8.2 behandelt die experimentellen Details der Arbeiten an geladenen Systemen; da die zugehörigen Techniken bereits ausführlich in früheren Arbeiten in unserer Gruppe beschrieben sind, wird die Darstellung relativ knapp gehalten.

Umso ausführlicher werden die Synthese und Charakterisierung der Mikrogel-Partikel und die dazugehörigen experimentellen Verbesserungen am Kombinations-Lichtstreu-Aufbau in Kap. 8.3 und 8.4 beschrieben, da mit diesen Messungen Neuland betreten wurde.

Umfangreiche Brechungsindex- und Viskositätsmessungen an verschiedenen Flüssigkeiten, die als Suspensionsmedium für die verschiedenen Systeme genutzt wurden bzw. genutzt werden sollten, sind schließlich in Kap. 8.5 dokumentiert.

8.1 PMMA/PHSA-Systeme

8.1.1 Probenpräparation

Für die Messungen in Kap. 4 wurden Meßreihen an zwei verschiedenen Proben der Teilchensorte SMU28 mit den Laborbezeichnungen SMU28/1 (A) und SMU28/2 (B) durchgeführt; die Eigenschaften der verwendeten Teilchen sind:

<i>Laborcode:</i>	SMU28
<i>Synthese:</i>	S. M. UNDERWOOD, W. VAN MEGEN, Royal Melbourne Institute of Technology, Melbourne, Australia
<i>Art:</i>	Poly-(methacrylat), beschichtet mit Poly-(12-hydroxystearinsäure)
<i>Radius:</i>	$a = 420$ nm (Herstellerangaben) $a = (445 \pm 1,5)$ nm (eigene Messungen, effektiver HK-Radius [hey97])
<i>Polydispersität:</i>	$\sigma < 4$ % (Herstellerangaben) $\sigma = (2,5 \pm 0,2)$ % (eigene Messungen, statische Lichtstreuung [hey97])
<i>Susp.-Medium:</i>	Mischung D/T aus Dekahydronaphthalin (Dekalin, $C_{10}H_{18}$, Isomerengemisch) und Tetrahydronaphthalin (Tetralin, $C_{10}H_{12}$), Mischungsverhältnis abhängig vom Index-Match

Präparation: Gefilterte Suspendierung von Teilchen und Flüssigkeit in Rechteckküvetten aus optischem Glas (Innenabmessungen $L \times B \times T = 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) unter Reinraumbedingungen, Verschluss aus dichtschießenden Teflonstopfen mit Normschliff. Herstellung von zwei Proben SMU28/1 (A) und SMU28/2 (B).

8.1.2 Index-Match

Das Index-Matchen der HK-Proben, d.h. das Angleichen des Brechungsindex der Suspensionsflüssigkeit an den Brechungsindex der Teilchen durch Variation des Mischungsverhältnisses D/T, ist bei STIPP [sti95] und HEYMANN [hey97] ausführlich dargestellt worden. Das dort angewandte Verfahren beruht auf der Beurteilung der Lichtstreuung in der Flüssigkeit bei seitlichem Lichteinfall „per Auge“; am Index-Match-Punkt ist die Turbidität der Probe minimal, dies kann durch die visuelle Inspektion auch sehr gut erkannt werden⁸⁰.

Trotzdem ist dieses Verfahren recht subjektiv und wenig quantifizierbar. Deshalb soll im folgenden kurz ein fortgeschritteneres Verfahren dargestellt werden, das auf der Abschwächung eines Laserstrahls in der Probe beruht, also eine „klassische“ Turbiditätsmessung⁸¹.

Dazu fällt der Strahl einer Laserdiode (mit derselben Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$ wie im eigentlichen Experiment und bei gleicher Temperierung ($T = 20^\circ \text{ C}$), da das Index-Match stark

⁸⁰ Der gleichzeitig erfolgende Farbumschlag (gelbliche Färbung bei Dekalin-, bläuliche bei Tetralin-Überschuß, rötlich-violette am Indexmatch-Punkt) ist als CHRISTIANSEN-Effekt [chr84] bekannt und hat seine Ursache in der unterschiedlichen optischen Dispersion der Teilchen und der Suspensionsflüssigkeit. Die Dispersionskurven der beiden verschiedenen Phasen schneiden sich bei einer bestimmten Wellenlänge λ_c , unterscheiden sich jedoch darüber oder darunter. Bei λ_c sind also die Brechungsindizes beider Phasen gleich und das spektrale Transmissionsvermögen der Probe hat hier ihr Maximum. Andere Wellenlängen werden durch Streuung abgelenkt. Anwendung findet der Effekt im CHRISTIANSEN-Filter, der im einfachsten Fall aus einer Küvette mit Glaspartikeln und einer Flüssigkeit mit ähnlichem Brechungsindex besteht (für eine theoretische Behandlung siehe z.B. HOFFMANN [hof00]). Dieser Filter weist bei λ_c ein Transmissionsmaximum auf, dessen Lage sich durch Temperaturvariation oder Einsatz einer anderen Flüssigkeit verändern lässt. Es lassen sich dadurch z.B. Brechungsindizes bestimmter Systeme mit hoher Genauigkeit bestimmen (siehe [kan97]).

Interessanterweise haben OKOSHI et al. [oko03] den oben geschilderten Farbumschlag in sehr ähnlicher Weise (gelblich-bräunlich \rightarrow violett \rightarrow blau) in einer Dispersion aus Tetrahydrofuran, einer wäßrigen Lösung aus Natriumthiosulfat und Hydroxypropylcellulose in Abhängigkeit von der in der Probe vorhandenen Menge Natriumthiosulfat beobachtet. Erklärt werden kann die Farbveränderung quantitativ durch die asymmetrische Form der Transmissions- bzw. Absorptionsspektren.

⁸¹ Da das vorgestellte Verfahren ganz pragmatisch „nur“ dazu dient, den Punkt höchster Transmission festzulegen, wird auf eine weitergehende physikalische Interpretation (z.B. die Bestimmung von Streuquerschnitten mit Hilfe des LAMBERT-BEERSCHEN-Gesetzes) verzichtet.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der optimalen Brechungsindexanpassung sind z.B. die von HEYMANN durchgeführten Formfaktormessungen unter Kontrastvariation durch mehrfachstreuungsfreie statische Lichtstreuung [hey97], die dort allerdings das Ziel hatten, den radialen Brechungsindexverlauf der Teilchen zu bestimmen, um die stabilisierende Polymerbeschichtung der Teilchen zu identifizieren.

temperaturabhängig ist) in einem kleinen optischen Aufbau durch ein Probengläschen mit der zu matchenden Suspension auf den Meßkopf eines Laserleistungsmeßgerätes. Man startet mit einer Suspension, in der durch mehrfaches Abzentrifugieren, Herausziehen des klaren Überstandes und Auffüllen mit reinem Dekalin fast nur Dekalin vorhanden ist. Die Suspension ist dementsprechend milchig trüb und läßt in Transmission kaum Laserlicht durch. Man fügt dann sukzessive Tetralin hinzu und mißt jeweils die Intensität I_{Trans} des transmittierten Lichtes.

Ein gelungenes Beispiel einer solchen Messung ist in Abb. 8.1 gezeigt. Aufgetragen ist die seit Beginn des Experiments zugefügte Menge Tetralin $V_{Tetralin}$ gegen die transmittierte Intensität I_{Trans} ; im Probengläschen ist zu Beginn ca. 5 ml Suspension enthalten. Zusätzlich wurde I_{Trans} für ein reines D/T-Gemisch gemessen; der entsprechende Wert von $I_{Trans}^0 = 5,8 \text{ mW}$ ist als oberer Rand des Diagramms dargestellt.

Man beobachtet, daß mit zunehmendem Tetralin-Gehalt in der Probe I_{Trans} stark ansteigt, um dann bei $I_{Trans}^{Match} \approx 5,5 \text{ mW}$ zu sättigen; dieser Wert entspricht dem Index-Match-Punkt. Das Verhältnis $I_{Trans}^{Match} / I_{Trans}^0$ beträgt hier 95%. Bei weiterer Tetralin-Zugabe beginnt I_{Trans} wieder abzunehmen. In der Praxis geht man nun so vor, daß man wiederum in kleinen Mengen nach und nach Dekalin hinzufügt, bis das maximale I_{Trans} wieder erreicht ist. Die so erhaltene Suspension wird für die Messungen verwendet, wobei darauf zu achten ist, die Verdunstung möglichst gering zu halten, da das Dekalin sehr viel schneller verdunstet als Tetralin [sti95] und so das Index-Match mit der Zeit wieder zerstört würde.

Bestimmung des Brechungsindex n_A der Probe A nach Index-Match mit Hilfe eines ABBE-Refraktometers ergab:

$$n_A(T = 20^\circ, \lambda = 633 \text{ nm}) = 1,5015$$

Bei Annahme einer linearen Abhängigkeit des Brechungsindex von dem Mischungsverhältnis $X_{D/T}$ zwischen Dekalin und Tetralin (siehe die Messungen in Kap. 8.5.2, Abb. 8.16) errechnet sich daraus bei Verwendung der Ergebnisse von Kap. 8.5.2:

$$X_{D/T} = 0,53$$

8.1.3 Volumenbruch-Einstellung und -Bestimmung

Die Einordnung und Bewertung der Ergebnisse am HK-System PMMA/PHSA stehen und fallen mit der Bestimmung des Volumenbruchs ϕ der Proben, da dieser den zentralen physikalischen Parameter zur Charakterisierung darstellt. Deshalb sollen hier die Laborprotokolle zur Volumenbruchbestimmung im Detail angegeben werden, um die Analyse nachvollziehbar zu machen. Eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Prozedur an sich wird hier nicht mehr gegeben.

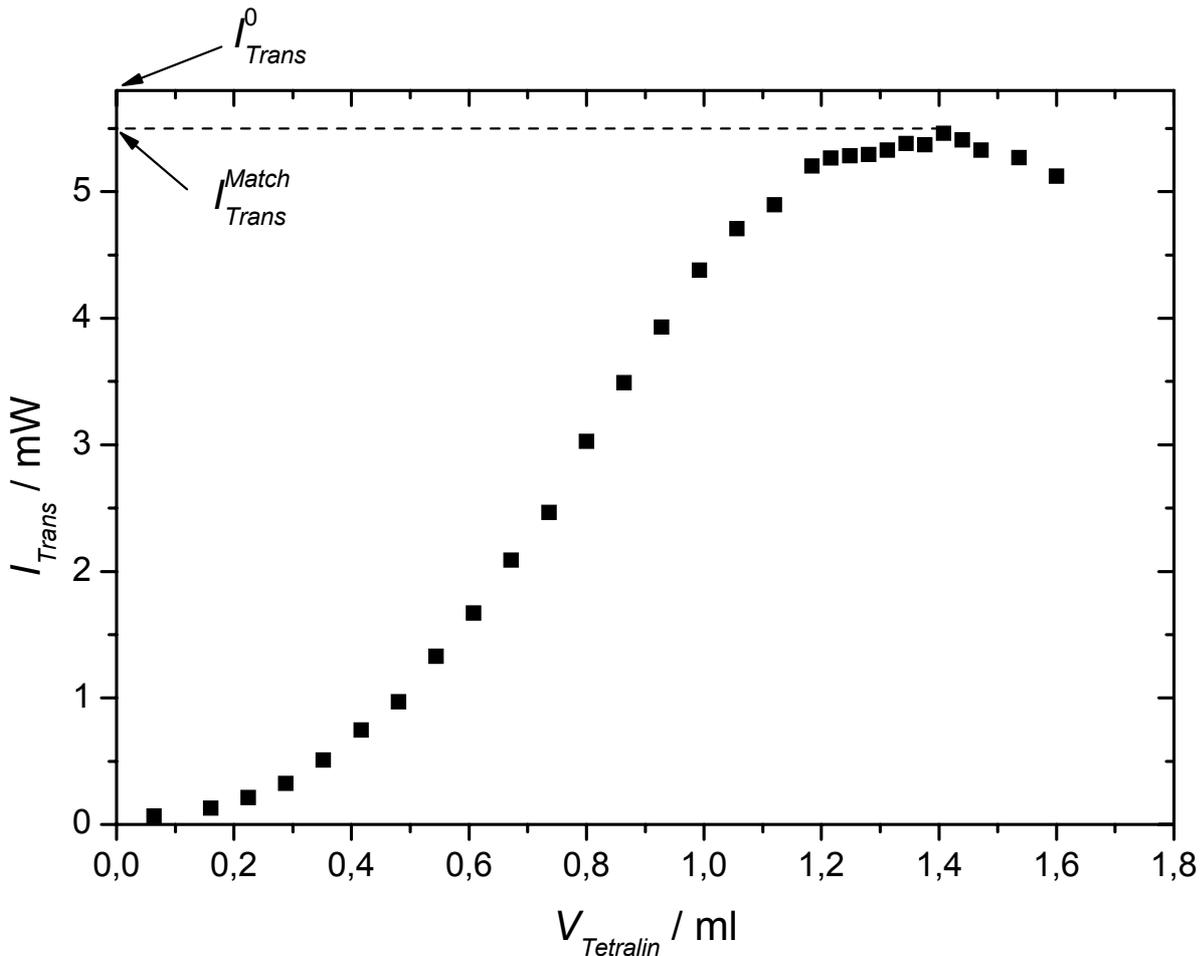


Abb. 8.1: Brechungsindexanpassung („Index-Match“) einer Probe aus PMMA/PHSA-Teilchen mit dem im Text beschriebenen Versuchsaufbau. Der obere Rand des Diagramms entspricht der transmittierten Intensität I_{Trans}^0 eines reinen D/T-Gemisches. I_{Trans}^{Match} entspricht dem Index-Match-Punkt als Punkt höchster durchgelassener Intensität.

Sedimentationsmethode

Mit der Sedimentationsmethode (zum ersten Mal angewandt von PAULIN und ACKERSON [pau90]) bestimmt man den Volumenbruch einer Probe, sofern diese sich im Koexistenzbereich befindet, über die Phasentrennung kristallin-fluid auf Grund der Einzelteilchen-Sedimentation der kolloidalen Partikel. Zeitliche Beobachtung der Höhe der Phasengrenzen sowie nachfolgende Extrapolation der kristallinen und fluiden Anteile erlauben die quantitative Bestimmung des Anteils Kristall in der Probe und damit – unter der Annahme eines idealen HK-Systems – auch die Bestimmung des Volumenbruches φ . Die entsprechende Entwicklung der Phasengrenzen in den zwei zur Messung verwendeten Proben A und B für den Referenzvolumenbruch sind in Abb. 8.2 gegeben und entsprechend erläutert; die Nomenklatur ist analog zu [hey97]⁸².

⁸² Die Daten für Probe A waren bereits bei HEYMANN angegeben, neu sind hier die Angaben für die Probe B.

Aus den so bestimmten Höhen der Phasengrenzen h_{AB}^0 bzw. h_{BC}^0 (A : klarer Überstand, B : fluid, C : kristallin) errechnet man direkt den kristallinen Anteil in der Probe und daraus wiederum den Volumenbruch φ_{Sus} der Suspension über (Gleichung (4.4) in [hey97], diese entspricht der Hebelregel für das eindimensionale Hartkugel-Phasendiagramm):

$$\varphi_{Sus} = \varphi_F + \frac{h_{BC}^0}{h_{AB}^0} (\varphi_M - \varphi_F) \quad (8.1)$$

Hierbei ist wie üblich $\varphi_F = 0,4937$ und $\varphi_M = 0,5455$ der Gefrier- bzw. Schmelzpunkt für das ideale Hartkugelsystem.

Der Vollständigkeit halber seien die auf Grund von Abb. 8.2 bestimmten Größen für die beiden Proben A und B im folgenden nochmals aufgeführt:

	$h_{AB}^0 = (17,444 \pm 0,022) \text{ mm}$
Probe A⁸³:	$h_{BC}^0 = (11,049 \pm 0,041) \text{ mm}$
	$\varphi_{Sus} = (0,5265 \pm 0,0003) \text{ mm}$
	$h_{AB}^0 = (13,406 \pm 0,021) \text{ mm}$
Probe B:	$h_{BC}^0 = (6,508 \pm 0,024) \text{ mm}$
	$\varphi_{Sus} = (0,5188 \pm 0,0003) \text{ mm}$

⁸³ Die Angabe $\varphi_{Sus} = 0,5625$ bei HEYMANN ist ein Druckfehler.

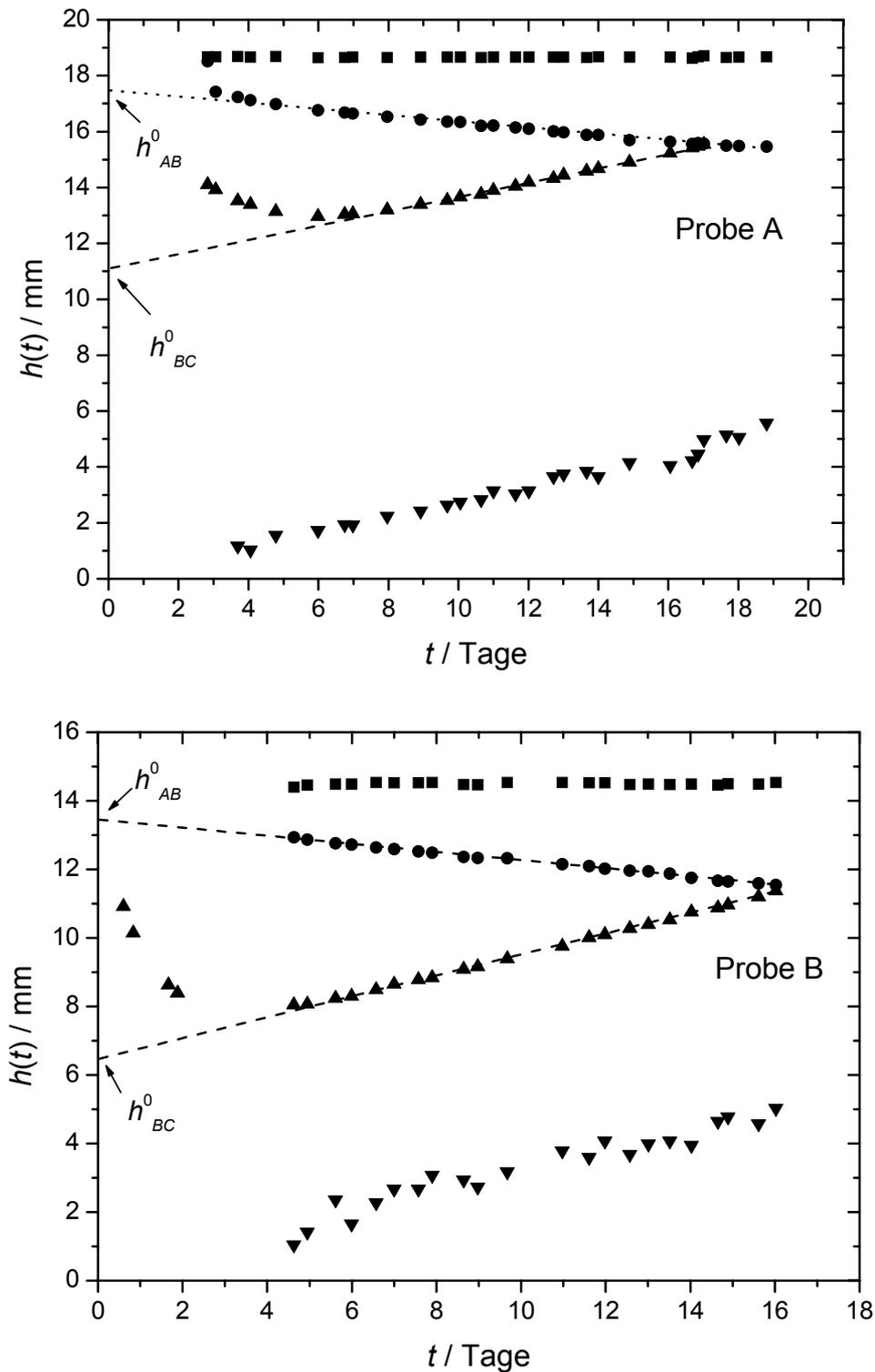


Abb. 8.2: Zeitlicher Verlauf des Sedimentationsexperiments zur Bestimmung des Volumenbruchs von Probe A (oben) sowie Probe B (unten). Aufgetragen ist die zeitliche Entwicklung folgender Phasengrenzen in der Probe:
 ■: Höhe der Meniskusoberfläche (niedrigste Stelle); ●: Phasengrenze zwischen klarem Überstand (A) und fluider Phase (B); ▲: Phasengrenze zwischen fluider Phase (B) und kristalliner Phase (C); ▼: Phasengrenze zwischen kristalliner Phase (C) und Sediment (D). Aus linearer Regression ergibt sich die extrapolierte Höhe der Phasengrenzen h^0_{AB} bzw. h^0_{BC} zur Zeit $t = 0$.

Verdünnungsreihe und Volumenbruchbestimmung

Im folgenden soll noch einmal eine Übersicht über die Vorgehensweise bei der Probenpräparation und den Messungen gegeben werden⁸⁴:

- Abfüllen einer bestimmten (bereits indexgemachten und gefilterten) Suspensionsmenge in die Küvette.
- Zentrifugieren der Probe und Abziehen der überstehenden Suspensionsflüssigkeit; die Teilchen verbleiben als Sediment in der Probe mit $\varphi_{sed} \approx 0,64$ (dichte Zufallspackung).
- Grobes Einstellen einer Volumenbruch-Reihe durch sukzessives Hinzufügen von kleinen Mengen der vorher abgezogenen Suspensionsflüssigkeit. Die jeweils in der Probe vorhandene Menge Suspension m_{Sus} wird durch Wiegen bestimmt und die eigentliche Messung anschließend gestartet. Für die niedrigen und mittleren Volumenbrüche wurden jeweils zwei Messungen durchgeführt.
- Bestimmung des Referenzvolumenbruchs φ_{Ref} im Sedimentationsversuch nach Abschluß der gesamten Meßreihe. Die dabei vorhandene Menge Suspension ist die Referenzmenge m_{Ref} .
- Nachträgliche Bestimmung der genauen Volumenbrüche φ_{Sus} für die einzelnen Meßreihen durch die Gleichung ([hey97], Gleichung (4.2))⁸⁵

$$\varphi_{Sus} = \frac{1}{\frac{m_{Sus}}{m_{Ref}} \left(\frac{1}{\varphi_{Ref}} + \frac{\rho_T - \rho_F}{\rho_F} \right) - \frac{\rho_T - \rho_F}{\rho_F}}. \quad (8.2)$$

Dabei sind $\rho_T = 1,188$ g/ml bzw. $\rho_F = 0,92$ g/ml die Massendichten der Teilchen bzw. der Suspensionsflüssigkeit aus D/T.

Im folgenden ist das detaillierte Präparationsprotokoll für die Proben A und B angegeben; durch die genaue Erfassung der Gewichte ergibt sich auch ein guter Eindruck von der (trotz sorgfältigem Verschließen der Proben) nicht zu vermeidenden Verdunstungstendenz des D/T-Gemisches. An den meisten Proben wurden direkt aufeinanderfolgend zwei Messungen durchgeführt, dies deuten die Probenamen an, z.B. A53 und A53_2; der Unterschied in φ ergibt sich aus der Verdunstung der Suspensionsflüssigkeit.

⁸⁴ Für die detailliertere Beschreibung sei wiederum auf HEYMANN verwiesen [hey97], insbesondere die Kapitel 4.2, 4.3 und 6.1.5).

⁸⁵ Vorsicht: In der vorhergehenden Gleichung (4.1), die zur Herleitung in [hey97] verwendet wird, muß es im Zähler des vierten Terms m_x / ρ_F statt $m_x \cdot \rho_F$ heißen. Gleichung 4.2 bleibt trotzdem richtig, da sich ρ_F im weiteren heraushebt.

Präparationsprotokoll PMMA/PHSA-Systeme SMU28/1 (A) und SMU28/2 (B)

Bedeutung der in den Tabellen verwendeten Größen:

m_{Vor} : Gewicht der Probe vor Verdünnung

V_L : Volumen des hinzugefügten D/T-Gemisches

m_{Probe} : Gewicht der Probe nach Verdünnung

m_{Sus} : Gewicht der reinen Suspension $m_{Probe} - m_{Küvette}$

φ_{Sus} : nach Gleichung (8.2) bestimmter Volumenbruch der Probe

Probe SMU28/1 (A)

Gewicht leere Küvette: $m_{Küvette} = 6,3702 \text{ g}$

Masse Sediment: $m_{Sed} = 0,7182 \text{ g}$

Bezeichnung	m_{Vor} / g	$V_L / \mu\text{l}$	m_{Probe} / g	m_{Sus} / g	φ_{Sus}
A56	7,0884	94,5	7,1706	0,8004	0,5744 ($\approx 0,57$)
A55	7,1619	22,8	7,18220	0,8118	0,5651
A54	7,1787	17,8	7,1946	0,8244	0,5551
A54_2	---	---	7,1943	0,8241	0,5554
A53	7,1909	18,8	7,2084	0,8382	0,5446
A53_2	---	---	7,2077	0,8375	0,5451
A52	7,2058	18,1	7,2218	0,8516	0,5347
A52_2	---	---	7,2218	0,8516	0,5347
A51 (Messung mit Neutralfilter, T = 0,5)	7,2192	18,7	7,2355	0,8653	0,525
A51_2 (Messung mit Neutralfilter, T = 0,25)	---	---	7,2351	0,8649	0,5253
Referenzprobe für Sedimentati- onsversuch	---	---	7,2334	$m_{Ref} = 0,8632 \text{ g}$	$\varphi_{Ref} = 0,5265$

Probe SMU28/2 (B):Gewicht leere Küvette: $m_{Küvette} = 6,3245 \text{ g}$ Masse Sediment: $m_{Sed} = 0,6281 \text{ g}$

Bezeichnung	m_{Vor} / g	$V_L / \mu\text{l}$	m_{Probe} / g	m_{Sus} / g	φ_{Sus}
B56	6,9526	82,5	7,0246	0,7001	0,5544 ($\approx 0,56$)
B55	6,9986	40,15	7,0326	0,7081	0,5471
B54	7,0285	16,9	7,0437	0,7192	0,5374
B54_2	---	---	7,0427	0,7182	0,5382
B53	7,0400	16,9	7,0547	0,7302	0,5280
B53_2	---	---	7,0535	0,7290	0,5290
B52	7,0461	22,8	7,0661	0,7416	0,5187
B52_2	7,0611	5,45	7,0653	0,7408	0,5193
Referenzprobe für Sedimentati- onsversuch	7,0039	67	7,0662	$m_{Ref} = 0,7417 \text{ g}$	$\varphi_{Ref} = 0,5186$

Die errechneten Volumenbrüche stimmen mit denen von HEYMANN angegebenen (bis auf Rundungsfehler auf der letzten Stelle) überein. Auf Grund der Messergebnisse schätzt man für die Proben A56 und B56 einen etwas anderen Volumenbruch; dieser ist in Klammern angegeben.

8.2 Geladene Systeme

8.2.1 Verwendete Teilchen

Folgende geladene PS-Teilchensorten wurden für die Messungen in Kap. 5 verwendet:

Bezeichnung	Hersteller	Batch-No	Oberflächen-gruppen	$d / \mu\text{m}$	Z^*_σ
PS100	Bangs Fishers, IN, USA	3067	COOH	0,1	530±50
PS120	IDC Portland, OR, USA	10-202- 66,3	HSO ₄	0,12	685±20
PS156	IDC	2-179-4	HSO ₄	0,156	945±70

8.2.2 Präparation mittels Umpumpkreislauf

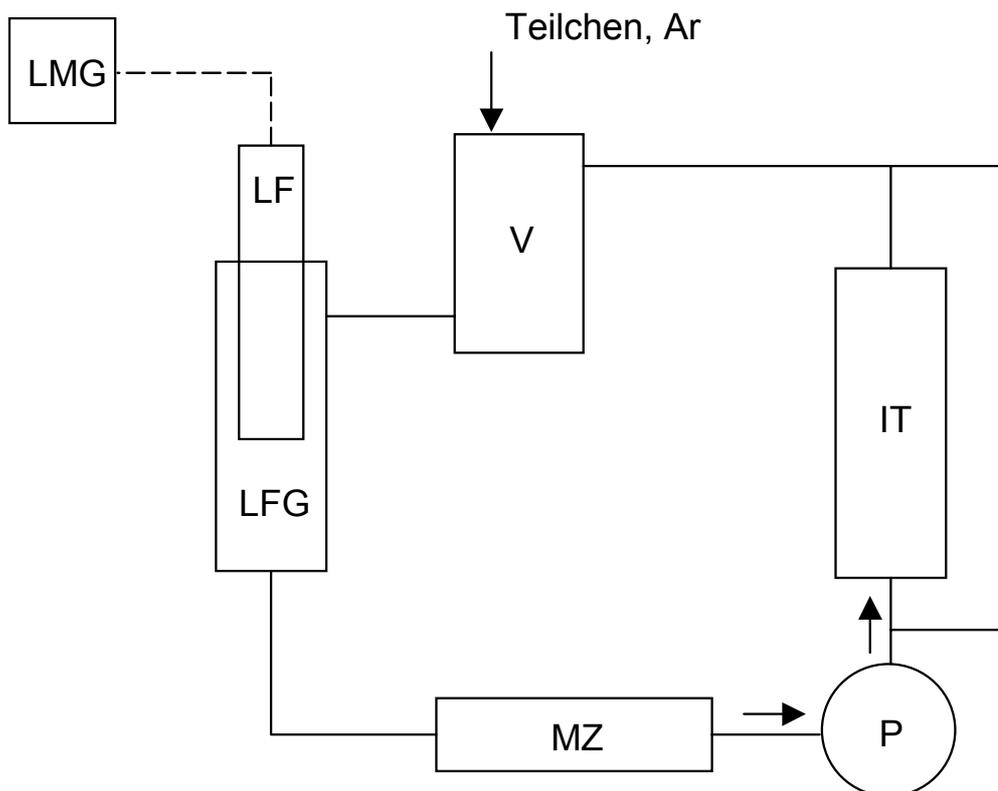


Abb. 8.3: Schematische Darstellung eines Umpumpkreislaufes. Die einzelnen Bezeichnungen bedeuten: V: Vorratsgefäß; LF: Leitfähigkeitsmeßzelle; LMG: Leitfähigkeitsmeßgerät; LFG: Leitfähigkeitszellengefäß; MZ: Meßzelle; P: Pumpe; IT: Ionenaustauschgefäß mit Ionentauscher. Die durchgezogenen Linien bezeichnen Pumpschläuche, die gestrichelten Meßleitungen.

Die Präparation geladener wäßriger Suspensionen im Umpumpkreislauf, wie sie zuerst von PALBERG et al. [pal92] durchgeführt wurde, wird in unserer Arbeitsgruppe seit Jahren standardmäßig betrieben, deshalb wird dieses hier nicht mehr in Ausführlichkeit dargestellt. Auf die entsprechenden Arbeiten, insbesondere die von HESSINGER [hes97, hes00], EVERS [eve96, eve98, eve00], WETTE [wet00] sowie SCHÖPE [sch00] sei hier ausdrücklich verwiesen. Es werden aber in Tab. 8.1 die für die Messungen in Kap. 5 verwendeten Komponenten angegeben; in Abb. 8.3 ist dafür ein schematischer Überblick über einen Umpumpkreislauf gezeigt. Die entsprechenden Komponenten können leicht in Abb. 8.4 identifiziert werden.

Komponente	Art / Typ	Hersteller
Vorratsgefäß (V)	PMMA (Plexiglas), Möglichkeit der Zugabe von Suspension oder Einleiten von Argon	Institutswerkstatt
Leitfähigkeitsmeßzelle (LF)	LR325/01	WTW, Weilheim
Leitfähigkeitsmeßgerät (LMG)	LF 538 mit interner Temperaturkorrektur	WTW, Weilheim
Leitfähigkeitszellengefäß (LFG)	D 01/T	WTW, Weilheim
Meßzelle (MZ)	Rechteckzelle 10 mm x 0,5 mm x 40 mm, Quarzglas	Rank Brothers Ltd, Cambridge, UK
Pumpe (P)	Peristaltikpumpe BSF15 bzw. Peristaltikpumpe Mini-S-860	KBL, Karlstein ISMATEC, Wertheim-Mondfeld
Ionentauscher (IT)	Mischbettionenaustauscher	Rohm und Haas, Philadelphia, PA, USA
Ionentauschergefäß (IT)	PMMA (Plexiglas)	Institutswerkstatt
Schläuche	Teflon mit Teflon-3-Wege-Hähnen, gebördelt und verschraubt TygonR3603	Nalgene, Rochester, NY, USA Norton, Akro, OH, USA

Tab. 8.1: Verwendete Komponenten für den Umpumpkreislauf zur Präparation der geladenen Systeme. Die Abkürzungen beziehen sich auf Abb. 8.3.

8.2.3 Aufbau eines Mikroskopie-Arbeitsplatzes

Zur Messung der Kristallisation von Mischungen geladener Teilchen wurde ein eigener Mikroskopie-Arbeitsplatz aufgebaut, ähnlich dem bei MAAROUFI [maa97] beschriebenen, jedoch in vielen Punkten wesentlich verbessert⁸⁶, der im folgenden kurz vorgestellt werden soll. Abb. 8.4 zeigt den optischen Teil des Versuchsaufbaus mit angeschlossenem Kreislauf.

Die Meßzelle, die wie im vorherigen Kapitel beschrieben in den Kreislauf eingebaut ist, wird mit einem speziellen Halter auf dem Objektisch eines Mikroskops (*Laborlux 12 Pol S*, Leitz, Wetzlar) befestigt. Die Zelle kann seitlich von unten durch eine Kaltlichtquelle (*KL1500*, Leica, Solms) von zwei Seiten beleuchtet werden; das gestreute Licht wird im Durchlichtverfahren durch das Mikroskop beobachtet. Damit sind die Voraussetzungen für die in Kap. 3.3 eingeführte BRAGG-Mikroskopie erfüllt. An das Mikroskop ist mit Hilfe eines entsprechenden Adapters eine Farb-CCD-Kamera (*EHDKamPro04+*, EHD Imaging, Damm) angeschlossen; die von diesem aufgezeichneten S-VHS-Kamerabilder werden – über den Umweg eines Videorecorders (*SVO-9500MDP*, Sony, Köln), so daß alle Meßreihen auch als Videoband vorliegen - an einen in einem PC befindlichen Frame Grabber (*Oculus TCI-SE*, Coreco Inc., St. Laurent, Kanada) geliefert; von dort werden die Bilder über den PCI-Bus des PCs an die Graphikkarte weitergeleitet und können von dort mit einem der üblichen Bildverarbeitungsprogramme bearbeitet und gespeichert werden. Als Format der Bilder wurde 24-Bit-RGB mit einer Größe von 768 Pixel x 576 Pixel gewählt.

Zur mikroskopischen Beobachtung wurden die Objektive PL1.6x/0.04 sowie NPL5x/0.09⁸⁷ (Leitz, Wetzlar) verwendet; die meisten Aufnahmen wurden jedoch mit dem höher vergrößernden 5-fach-Objektiv durchgeführt.

Zur Kalibrierung der aufgenommenen Bilder wurde eine Strichplatte mit 200 Skalenteilen auf 5 mm verwendet. Es ergeben sich folgende Umrechnungsvorschriften, falls eine Strecke d in Pixeln waagrecht oder senkrecht auf einem Bild vermessen wird:

⁸⁶ Einige Verbesserungen gegenüber dem Vorgängeraufbau, der von MAAROUFI benutzt wurde, seien hier genannt:

- Lagerung der Komponenten auf einer massiven Marmor-Platte
- Verwendung eines kompakteren Kreislauf-Aufbaus mittels Stativen und neuer Leitfähigkeitszelle, was eine wesentliche Verkürzung der Schlauchlängen erlaubt (und damit Verminderung des CO₂-Eintrages)
- Neue Meßzellen-Halterung auf dem Objektivtisch
- Verwendung einer neuen Meßzelle mit verschraubten Anschlüssen statt Normschliffen, die einen wesentlich dichteren Anschluß erlauben
- Benutzung einer neuen Kamera mit flexibleren Aufnahme-Möglichkeiten

⁸⁷ Überlicherweise werden bei der Charakterisierung von Mikroskopobjektiven als erste Zahl die Vergrößerung sowie als zweite die numerische Apertur angegeben. PL steht hier für Planobjektiv sowie NPL für Normal-Planobjektiv.

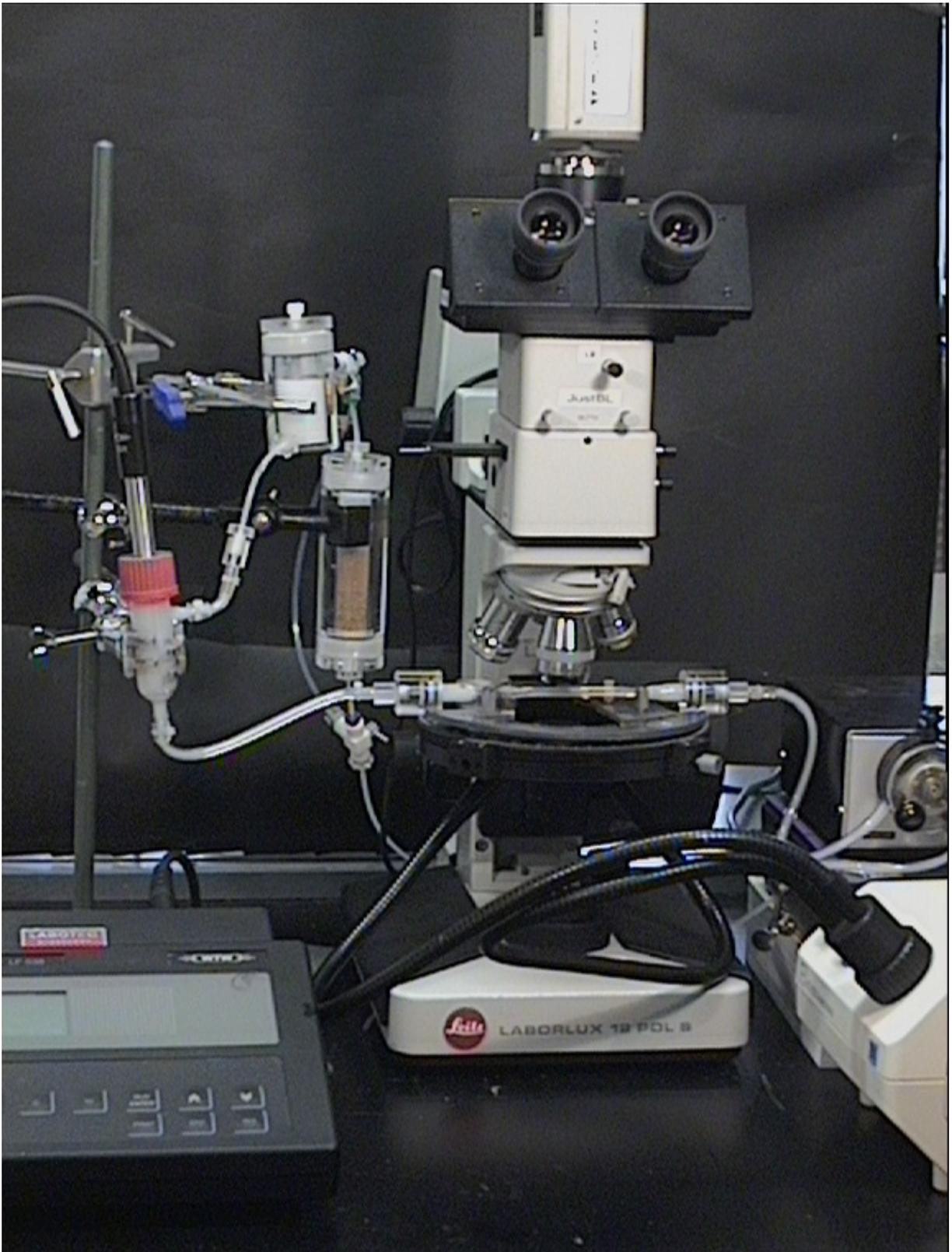


Abb. 8.4: Mikroskopie-Arbeitsplatz für die Kristallisationsmessungen an geladenen Systemen und Mischsystemen. Die einzelnen Komponenten sind im Text beschrieben. Das gesamte Experiment ist auf einer massiven Marmorplatte aufgebaut; diese wiederum ist – nach einer Styropor-Zwischenschicht – auf Gasbeton-Quadern gelagert, so daß ein möglichst stabiler und schwingungsfreier Aufbau erreicht wird.

Für das 1,6x-Objektiv: $d/\mu\text{m} = (2,544 \pm 0,001) \cdot d/\text{Pixel}$

Für das 5,0x-Objektiv: $d/\mu\text{m} = (6,623 \pm 0,001) \cdot d/\text{Pixel}$

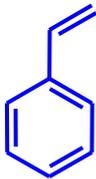
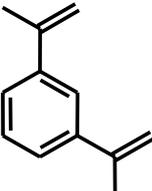
Die statistischen Fehler Δd in μm bei Vorliegen eines bekannten Fehlers Δd in Pixeln können ebenfalls aus den oben angegebenen Formeln bestimmt werden. Diese wurden bei den Längenbestimmungen für jede einzelne Messung abgeschätzt und lagen meist im Bereich von 1-2 Pixeln, manchmal auch (z.B. bei etwas unscharfer Grenzfläche Kristall-Fluid) höher. Die Fehler wurden bei den Auswertungen in Kap. 5 entsprechend berücksichtigt.

8.3 Mikro-Gele

8.3.1 Synthese

Die verwendeten Polystyrol-Mikronetzwerke wurden von I. WEBER (Gruppe E. BARTSCH, Institut für physikalische Chemie, Universität Mainz) durch seifenfreie Emulsionspolymerisation hergestellt. Details zur chemischen Synthese und zum Polymerisationsmechanismus finden sich z.B. bei KIRSCH [kir96, kir99]. Dabei wird als Monomer Styrol (S) und als Co-Monomer der Vernetzer Di-iso-Propenylbenzol (DIPB) verwendet. Als Initiator dient $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowie als Lösungsmittel entionisiertes Wasser. Struktur und physikalische Eigenschaften von S und DIPB sind in Tab. 8.2 zu finden. Die Teilchen wurden anschließend gefriergetrocknet und in 2-Ethyl-naphthalin (2-EN) als organischem Lösungsmittel zur Quellung redispersiert. Wie in [bar98b] gezeigt und in Kap. 6.1 bereits beschrieben, kann man die dadurch entstehenden Teilchen als eine Art "Mittelding" zwischen sterisch stabilisierten Partikeln und Gelen, also makroskopischen Netzwerken von Makromolekülen, betrachten.

Als Verhältnis der Monormengen DIPB zu S während der Polymerisation wurde 1:10 gewählt, man erhält dadurch einen mittleren Vernetzungsgrad CD von ebenfalls 1:10, d.h. nach 10 Monomeren S folgt ein Vernetzermonomer DIPB. Für die speziell für diese Untersuchungen synthetisierten Teilchen ist der Volumenquellungsgrad $S = 2,1$.

Name	S	DIPB
Struktur		
n_D^{20}	1,5468 ($n_D^{20}(\text{PS}) = 1,59-1,60$)	1,556
M (g/mol)	104	158
ρ (kg/l)	0,906	0,923

Tab. 8.2: Struktur und physikalische Eigenschaften (Brechungsindex, Molmasse, Dichte) der Monomere S und DIPB.

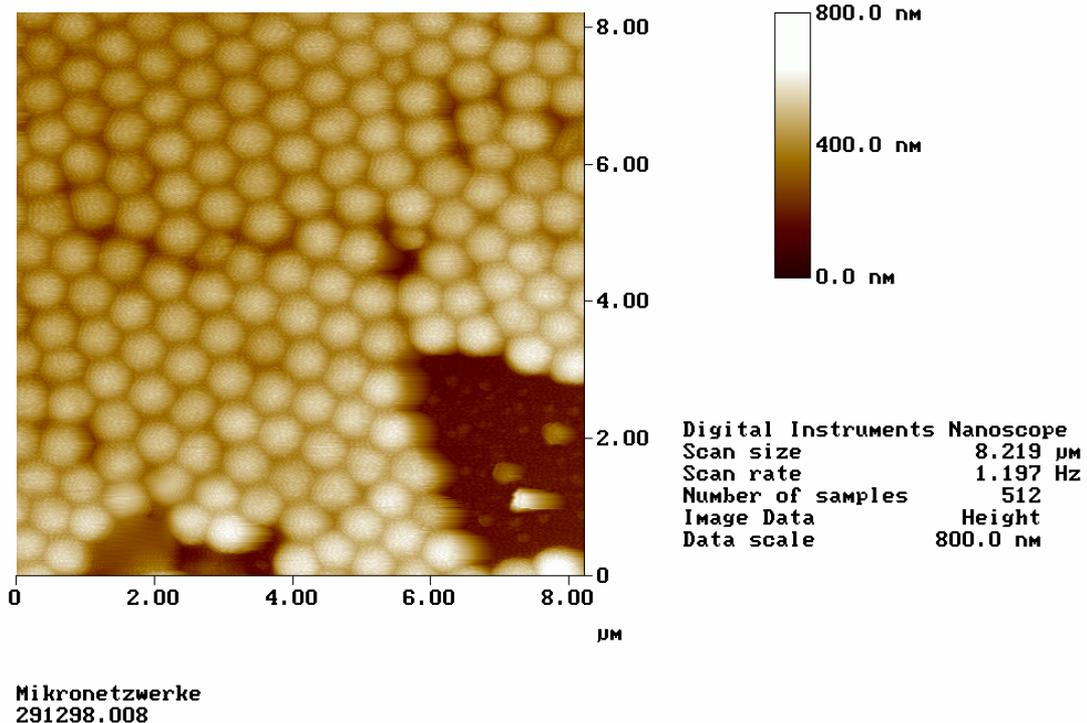


Abb. 8.5: AFM-Aufnahme eines eingetrockneten Tropfens der Probe MN5. Die Skalierung ist in μm angegeben.

8.3.2 Partikelgrößenbestimmung

Wie in Kap. 6.2.1 gezeigt, müssen die Teilchen einen Radius von mindestens $a = 300 \text{ nm}$ besitzen, damit die Kristallisation in der Kombinations-Lichtstreuapparatur untersucht werden kann. Dies ist ein recht großer Wert, der synthetisch nur schwierig zu erreichen ist, da die Proben für eine Kristallisation auch eine niedrige Polydispersität besitzen müssen.

Es gelang aber, Teilchen herzustellen, deren ungequollener Radius mit SLS zu ungefähr 300 nm bestimmt wurde. Damit ergibt sich ein gequollener Radius von

$$a_{\text{gequollen}} \approx \sqrt[3]{2,1} \cdot 300 \text{ nm} \approx 384 \text{ nm}.$$

Dies liegt sogar noch etwas oberhalb des geforderten Wertes. Zur genauen Bestimmung der Teilchengröße wurden nun verschiedene Verfahren angewandt. Zunächst wurde, um sich ein Bild von der Qualität der Teilchen zu machen, eine kleine Menge der Suspension auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Rasterkraft-Mikroskop (*Nanoscope*, Digital Instruments) vermessen (Abb. 8.5). Es ist eine Monolage von überwiegend hexagonal geordneten Teilchen zu sehen, die sehr einheitlich erscheinen; vereinzelt sind die Partikel jedoch stark verformt, was durch Kapillarkräfte während des Eintrocknens bedingt sein könnte. Der Durchschnittsradius in ungequollenem Zustand, der sich aus diesem Bild ergibt, beträgt ungefähr $a = 320 \text{ nm}$; diese Angabe ist jedoch unsicher, da es nicht klar ist, ob bei dieser Präparationsmethode die Teilchen in völlig kollabiertem Zustand vorliegen.

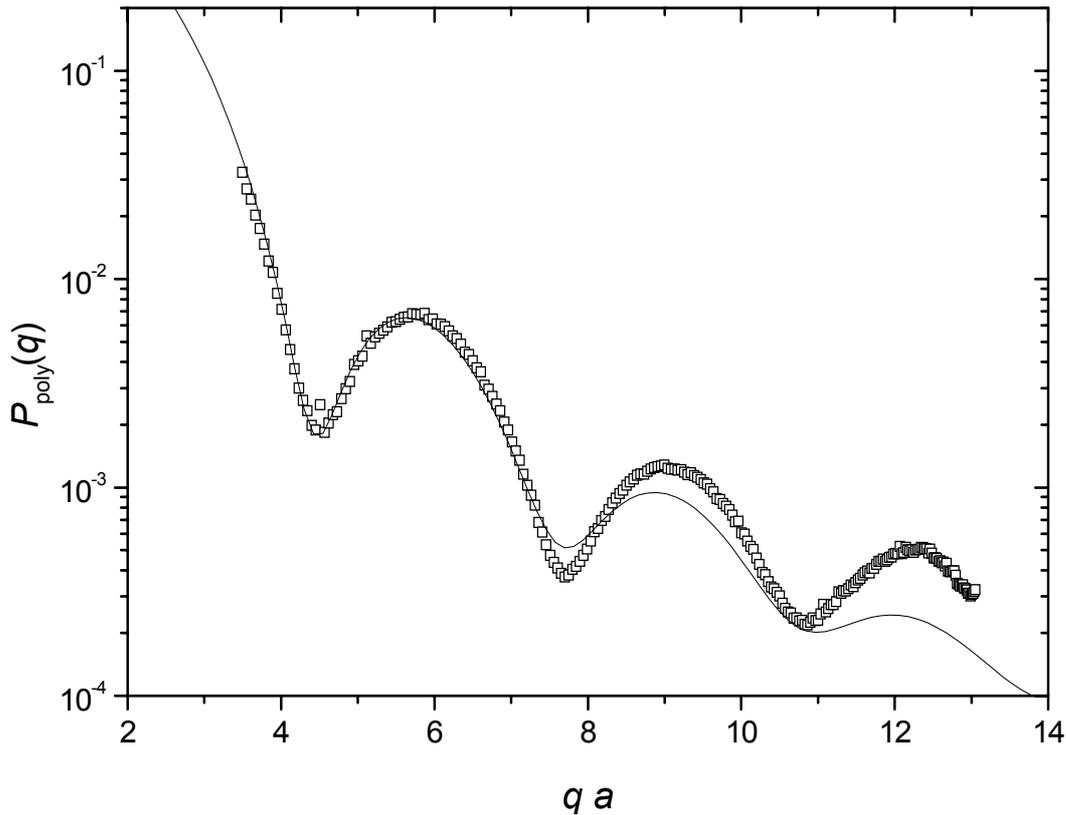


Abb. 8.6: SLS an einer verdünnten Menge MN5; die durchgezogene Linie ist eine Anpassung des polydispersen Formfaktors (8.3), berechnet für homogene Kugeln.

Statische Lichtstreu-Messungen

Zur genauen Größenbestimmung wurden SLS-Messungen durchgeführt. Dazu wurde eine verdünnte Menge der Probe MN5 in eine runde Küvette gefüllt und in einem Standard-Lichtstreugoniometer vermessen. Das Resultat ist in Abb. 8.6 zu sehen; man erkennt den typischen Verlauf eines Formfaktors mit Maxima und Minima. Zur Auswertung wurde an diese Meßkurve ein polydisperser Formfaktor homogener Kugeln angepaßt, wie er von HEYMANN [hey97] berechnet wurde:

$$P_{\text{Poly}}(q) \propto \frac{1}{q^6} \left(1 - \frac{\cos(2Qa)}{A} \right) - 2qa \frac{\sin[(1 + \sigma^2)2Qa]}{A^{1+\sigma^2}} + q^2 a^2 (1 + \sigma^2) \left(1 + \frac{\cos[(1 + 2\sigma^2)2Qa]}{A^{1+2\sigma^2}} \right). \quad (8.3)$$

Dabei bedeuten

$$Q = \frac{\arctan(2qa\sigma^2)}{2a\sigma^2}, \quad A = (1 + 4q^2 a^2 \sigma^4)^{\frac{1}{2\sigma^2}}.$$

Als Modell für die Größenverteilung der Teilchen wird dabei eine Gammaverteilung angenommen; die Polydispersität σ ist dann, wie üblich, die relative Standardabweichung der Verteilung.

Zumindest das erste Minimum und Maximum können mit dieser Funktion sehr gut an die Meßdaten angepaßt werden. Aus der Anpassung ergeben sich folgende Werte:

$$a = (345 \pm 10) \text{ nm}$$

$$\sigma = 6\% - 7\%$$

Dynamische Lichtstremessungen

Da $P_{\text{Poly}}(q)$ ab $qa \approx 7$ die Daten nicht gut beschreibt, wurden ergänzend dynamische Lichtstremessungen durchgeführt. Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS)⁸⁸ mißt man die Intensität $I(t)$ und $I(t + \tau)$ des zu verschiedenen Zeitpunkten t und $t + \tau$ an einer Suspension gestreuten Lichtes; diese fluktuiert im allgemeinen auf Grund der Bewegungen der Streuzentren zueinander. Man bildet dann daraus die sogenannte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$, die wie folgt definiert ist:

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} \quad (8.4)$$

Die spitzen Klammern bedeuten dabei eine Ensemblemittelung. Unter bestimmten Bedingungen kann die SIEGERT-Relation

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + \beta^2 |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \quad (8.5)$$

angewandt werden, dabei gilt für die sogenannte Feld-Autokorrelationsfunktion:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\langle E(q, t)E^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle |E(q)|^2 \rangle}; \quad (8.6)$$

diese korreliert die gestreuten Felder zur Zeit t und $t + \tau$. β ist der sogenannte Signalkontrast, der gegeben ist als $(g^{(2)}(q, 0) - 1)^{1/2}$. Er ist ein Maß für die "Güte" einer Messung; β ist maximal 1 und umso geringer, je größer andere Streubeiträge wie inkohärent gestreutes Licht oder andere störende Signale sind.

Für eine Suspension identischer BROWNScher Teilchen bei niedriger Teilchenkonzentration und ohne bevorzugte Abstände kann man herleiten, daß $g^{(1)}(q, \tau)$ folgendermaßen mit dem Koeffizienten der freien Diffusion D_0 der Partikel verknüpft ist:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-q^2 D_0 \tau) \quad (8.7)$$

Anwendung der SIEGERT-Relation (8.5) ergibt

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + \beta^2 \exp(-2q^2 D_0 \tau).$$

Aus dem so bestimmten D_0 kann dann mit der bekannten STOKES-EINSTEIN-Formel (2.29)

⁸⁸ Für das folgende sei z.B. auf das Standardwerk von BERNE und PECORA verwiesen [ber76]. Bezüglich der Anwendungen der dynamischen Lichtstreuung heute sicher veraltet, stellt es doch die Grundlagen und Prinzipien derselben hervorragend dar. Eine gelungene populäre Einführung findet man in [hen84]. Dort werden ebenfalls die Grundlagen der Korrelatortechnik diskutiert.

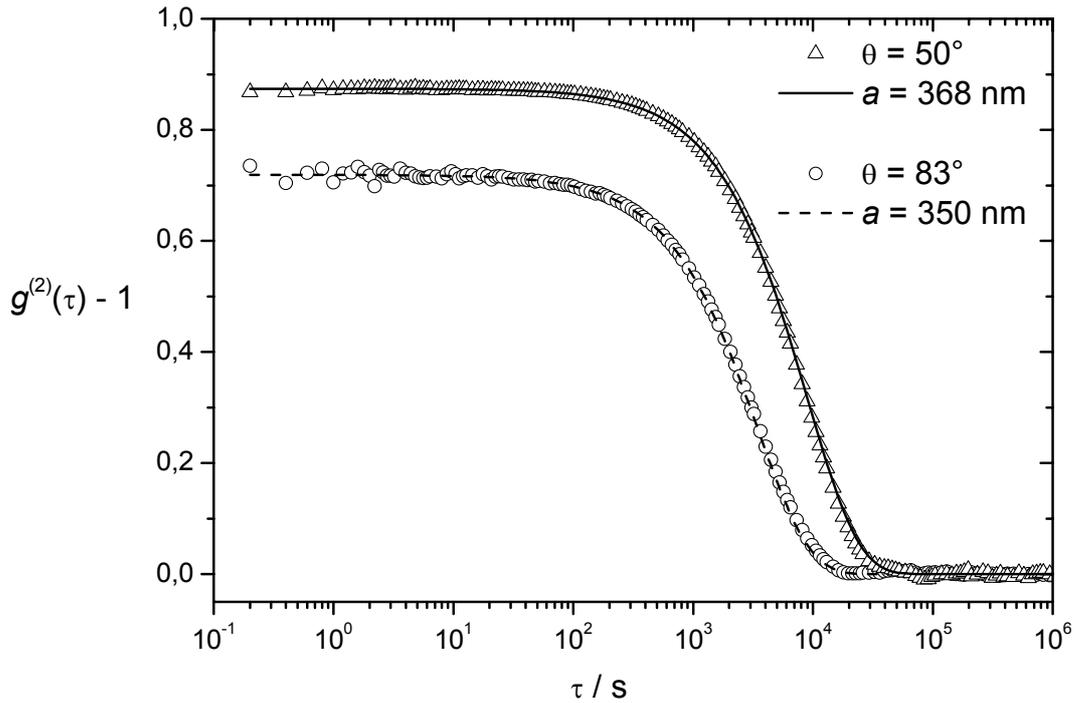


Abb. 8.7: DLS an einer sehr verdünnten Probe von MN5 ($\varphi \approx 0,5\%$) für zwei verschiedene Streuwinkel $\theta = 50^\circ$ und $\theta = 83^\circ$. Die Linien sind einfach-exponentielle Abfälle, bei denen zur Berechnung die folgenden Radien benutzt wurden: \triangle : $a = 368\text{ nm}$; \circ : $a = 350\text{ nm}$.

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a_H}$$

der hydrodynamische Radius a_H der Teilchen bestimmt werden. Für nicht identische, insbesondere polydisperse Teilchen hat $g^{(1)}(q, \tau)$ nicht die einfache Form (8.7), sondern besteht aus einer Überlagerung von exponentiellen Abfällen mit verschiedenen Zeitkonstanten und Wichtungen. Verschiedene Teilchen lassen sich mit einer Anpassung von verschiedenen Exponentialfunktionen allerdings nur dann zuverlässig unterscheiden, wenn sich ihre Größen um mindestens einen Faktor 2 unterscheiden. Für schmalere Größenverteilungen kann man versuchen, aus einer sogenannten Kumulantenanalyse nähere Informationen zu gewinnen. Dabei entwickelt man $\ln(g^{(1)}(q, \tau))$ in eine Potenzreihe:

$$\ln(g^{(1)}(q, \tau)) = \sum_i K_i \frac{(-\tau)^i}{i!} \quad (8.8)$$

Aus der ersten Kumulanten K_1 erhält man wieder die Diffusionskonstante des Systems, zusätzlich aus der ersten und zweiten eine Abschätzung für die Polydispersität σ ⁸⁹:

$$D = \frac{K_1}{q^2}, \quad \sigma = \sqrt{\frac{K_2}{K_1^2}} \quad (8.9)$$

⁸⁹ Dies gilt für GAUSS-förmige Teilchengrößenverteilungen.

Abb. 8.7 zeigt eine solche Messung. Dazu wurde aus einem kleinen Teil der Probe MN5 eine verdünnte Suspension ($\varphi \approx 0,5\%$) hergestellt und in einem Standard-Lichtstreuoniometer vermessen. Die abgebildeten Korrelationsfunktionen für zwei verschiedene Streuwinkel θ wurden mit einem digitalen Korrelator (*ALV5000*, ALV GmbH, Langen) berechnet. Bei beiden Messungen wurde ein Kumulantenfit bis zur zweiten Ordnung durchgeführt. Die Linien beschreiben einen einfach-exponentiellen Abfall, für dessen Berechnung die erste Kumulante des Fits benutzt wurde; die Daten werden dadurch sehr gut beschrieben. Es ergeben sich dadurch, wie angegeben, Radien von $a = 368$ nm bzw. $a = 350$ nm. Aus der zweiten Kumulanten ergibt sich eine Polydispersität σ von ca. 5 %. Die (unnatürliche) Abnahme des Signalkontrastes mit dem Winkel ist vielleicht auf parasitäres Streulicht zurückzuführen; die genaue Ursache ist jedoch nicht bekannt.

Da man im allgemeinen bei der DLS eine Zunahme des Radius zu kleinen Winkeln hin beobachtet (verursacht z. B. durch Aggregate von Teilchen), kann der Wert $a = 350$ nm bei $\theta = 83^\circ$ als repräsentativ betrachtet werden und stimmt hervorragend mit dem Wert der SLS überein⁹⁰. Die Radiusbestimmung bei $\theta = 50^\circ$ von $a = 368$ nm liegt aber auch noch innerhalb der typischen DLS-Fehler von etwa $\pm 3\%$. Man extrahiert aus all diesen Messungen schließlich folgende Werte für den Radius a und Polydispersität σ der Teilchen, die im folgenden auch verwendet werden sollen:

$$a = (360 \pm 15) \text{ nm}, \quad \sigma \approx 6\%.$$

8.3.3 Präparation der Mikrogel-Proben

Wie oben bereits erwähnt, wurden die Teilchen nach der Gefriertrocknung zur Gewinnung einer Stammsuspension in 2-EN redispersiert. Aus den Massenanteilen X_1 bzw. $(1-X_1)$ von Polymer bzw. Lösungsmittel wird dabei der Volumenbruch φ der Stammsuspension nach folgender Formel bestimmt [kir96]:

$$\varphi = \frac{\frac{X_1}{\rho_1} S}{\frac{X_1}{\rho_1} + \frac{(1-X_1)}{\rho_2}}. \quad (8.10)$$

S ist dabei wieder der Volumenquellungsgrad, und ρ_1 bzw. ρ_2 die Dichte von Polymer bzw. Lösungsmittel.

Um die Suspension in der Kombinations-Lichtstreuanlage untersuchen zu können, muß sie, wie in Kap. 4.2.1 beschrieben, in rechteckige Küvetten mit dem Querschnitt $10 \times 5 \text{ mm}^2$ abgefüllt werden, damit diese in die Probenhalterung eingesetzt werden können. Diese Küvetten wurden zur Brechungsindexanpassung speziell angefertigt (Kap. 8.4.1). Nach dem Umfüllen der Stammsuspension in die Küvetten wurde der gewünschte Volumenbruch für die jeweilige Küvette durch Hinzufügen einer abgewogenen Menge 2-EN präpariert.

⁹⁰ Dies stützt die Annahme, daß die Abweichungen zu großen q in der SLS nicht in der Größe der Teilchen, sondern in der inneren Architektur zu suchen sind.

Die so präparierten Proben wurden möglichst luftdicht verschlossen und das Gewicht regelmäßig kontrolliert, um ein Verdunsten von Lösungsmittel zu überprüfen⁹¹.

Während der gesamten Probenpräparation wurde die Suspension *nicht* gefiltert, da damit keine Erfahrungen vorlagen und ein Verlust der wertvollen Proben ausgeschlossen werden sollte. Insbesondere bei der KW-Streuung sind daher Schwierigkeiten durch in Vorwärtsrichtung stark streuende, größere Verunreinigungen zu erwarten. Es zeigte sich jedoch, daß in der Praxis durchaus brauchbare Daten gewonnen werden konnten, wenn auch erst nach Korrektur der Streudaten.

8.4 Kombinations-Lichtstreu-Aufbau

Da die verwendete Lichtstreuapparatur speziell für die Untersuchungen am PMMA/PHSA-System konstruiert und aufgebaut wurde, mußte diese für Messungen an den Mikronetzwerken teilweise modifiziert und umgebaut werden; schon vorher jedoch wurden für die systematischen Messungen an SMU28 einige experimentelle Verbesserungen und Software-Weiterentwicklungen durchgeführt.

8.4.1 Konstruktion der Kugellinse und Küvetten

Kugellinse

Wie bei STIPP [sti95] ausführlich beschrieben, ist das Herzstück der Apparatur die Kugellinse auf der Detektionsseite des Probengehäuses. Da bei den Messungen diese Seite der Apparatur unverändert bleiben sollte, war der Abstand des Streuzentrums zu den Detektoren festgelegt (150 mm). Bezeichnet r den Radius der Kugellinse und f die fokale Länge, gerechnet von der Linsenoberfläche aus, so ergeben sich die zwei Bedingungen:

$$\begin{aligned} r + f &= 150 \text{ mm} \\ f &= \frac{r}{n-1} \end{aligned} \tag{8.11}$$

n ist dabei der Brechungsindex der Kugellinse, idealerweise der gleiche wie für EN. Es ergibt sich

$$r = 150 \text{ mm} \cdot \frac{n-1}{n}. \tag{8.12}$$

Da 2-EN bzw. PS einen höheren Brechungsindex aufweisen als das für die Messungen in Kap. 4 verwendete D/T-Gemisch, wird eine Kugellinse mit größerem Radius benötigt als

⁹¹ Wird 2-EN längere Zeit dem direkten Tages- und Sonnenlicht ausgesetzt, so zeigt sich eine anfangs schwache, dann immer stärker werdene *Gelbfärbung* der Flüssigkeit. Auf welchen physikalischen Prozess oder welche chemische Reaktion dies zurückzuführen ist, konnte leider nicht in Erfahrung gebracht werden. Auf jeden Fall wurden sowohl die Vorratsbehälter als auch die Proben selbst möglichst in Aluminiumfolie verpackt gelagert, und diese nur bei Gebrauch oder bei den Messungen entfernt, um die Verfärbung zu verhindern.

dort. Es mußte also eine neue Kugellinse und aus apparativen Gründen deshalb auch ein neues Probengehäuse konstruiert werden.

Als geeignetste Glassorte wurde das optische Glas SK2 (*Schott*, Mainz) ausgewählt. Dieses Glas weist einen Brechungsindex von $n_{632,8} = 1,60513$ auf, also nur gut 0,4% Unterschied zu 2-EN. Die Temperaturabhängigkeit dn/dT ist im Bereich $T = 20^\circ \text{C} - 25^\circ \text{C}$ vernachlässigbar⁹². Der geforderte Kugelradius beträgt also nach obiger Formel $r = 56,55 \text{ mm}$. Die Kugellinse wurde dann entsprechend als Kugelabschnitt mit einer Mittendicke von 46 mm, einem größten Durchmesser von 111 mm und (aus technischen Gründen) einem Radius von $r = 56,437 \text{ mm}$ von der Fa. *Halle* (Berlin) hergestellt. Die gekrümmte Oberfläche wurde dabei mit einer Genauigkeit besser als $\lambda/2$ poliert. In die Mitte wurde wieder ein zentrales Fenster für die Kleinwinkelstreuung geschliffen, das hier einen Durchmesser von 15 mm (Ebenheit $\lambda/10$) hat. Die Vorderseite der Linse wurde für die Laserwellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ mit Doppelschichten entspiegelt⁹³.

Küvetten

Speziell für diese Versuche wurden Rechteckküvetten mit 5 mm Schichtdicke und aus demselben Glas (SK2) wie die Kugellinse gefertigt (*Hellma*, Müllheim). Dabei tauchten einige Schwierigkeiten auf. Da die ausführende Firma noch keine Erfahrung in der Verarbeitung von SK2 hatte, mußten die erforderlichen Verschmelzungsparameter in Vorversuchen erarbeitet werden. Vier der ersten fertiggestellten Küvetten wiesen starke Auslaugungen auf der Glasoberfläche auf, die beim Polieren und Reinigen der Küvetten entstanden waren. All dies trug in nicht unerheblichem Maße zu einer Verzögerung der Messungen bei. Schließlich konnten jedoch 7 Küvetten aus SK2 geliefert werden.

8.4.2 Neuentwicklung und Justage des Probengehäuses

Von dem ursprünglichen Probengehäuse wurde für das neue lediglich Probenfahrstuhl und das Eintrittsfenster übernommen. Alle anderen Teile wurden neu gefertigt (*Eigenbau Institutswerkstatt*, Abb. 8.8 und Abb. 8.9).

Dabei wurden einige entscheidende Verbesserungen vorgenommen: Die Befestigung der Kugellinse besteht nun nicht mehr aus einem relativ dehnbaren und daher leicht undichten PVC-Ring⁹⁴, sondern aus einem mit Teflon-Band umwickelten Aluminium-Ring, der eine sehr viel sicherere Befestigung der Kugellinse an der Frontseite des Probengehäuses erlaubt; die Abdichtung des Index-Match-Bades erfolgt dabei mit VITON O-Ringen.

⁹² Die absolute Änderung des Brechungsindex $dn_{abs}(632,8 \text{ nm})/dT$ beträgt z.B. bei 25°C $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

⁹³ Die Entspiegelung in den Randbereichen der Linse ist auf Grund der Krümmung nach Angaben der Fa. Halle nicht sehr wirksam; da die BRAGG-Streuung jedoch ohnehin nur bis zu einem Streuwinkel von $\sim 65^\circ$ detektiert wird, ist dies keine wesentliche Einschränkung.

⁹⁴ Darüber hinaus erwies sich PVC als nicht beständig gegenüber 2-EN.

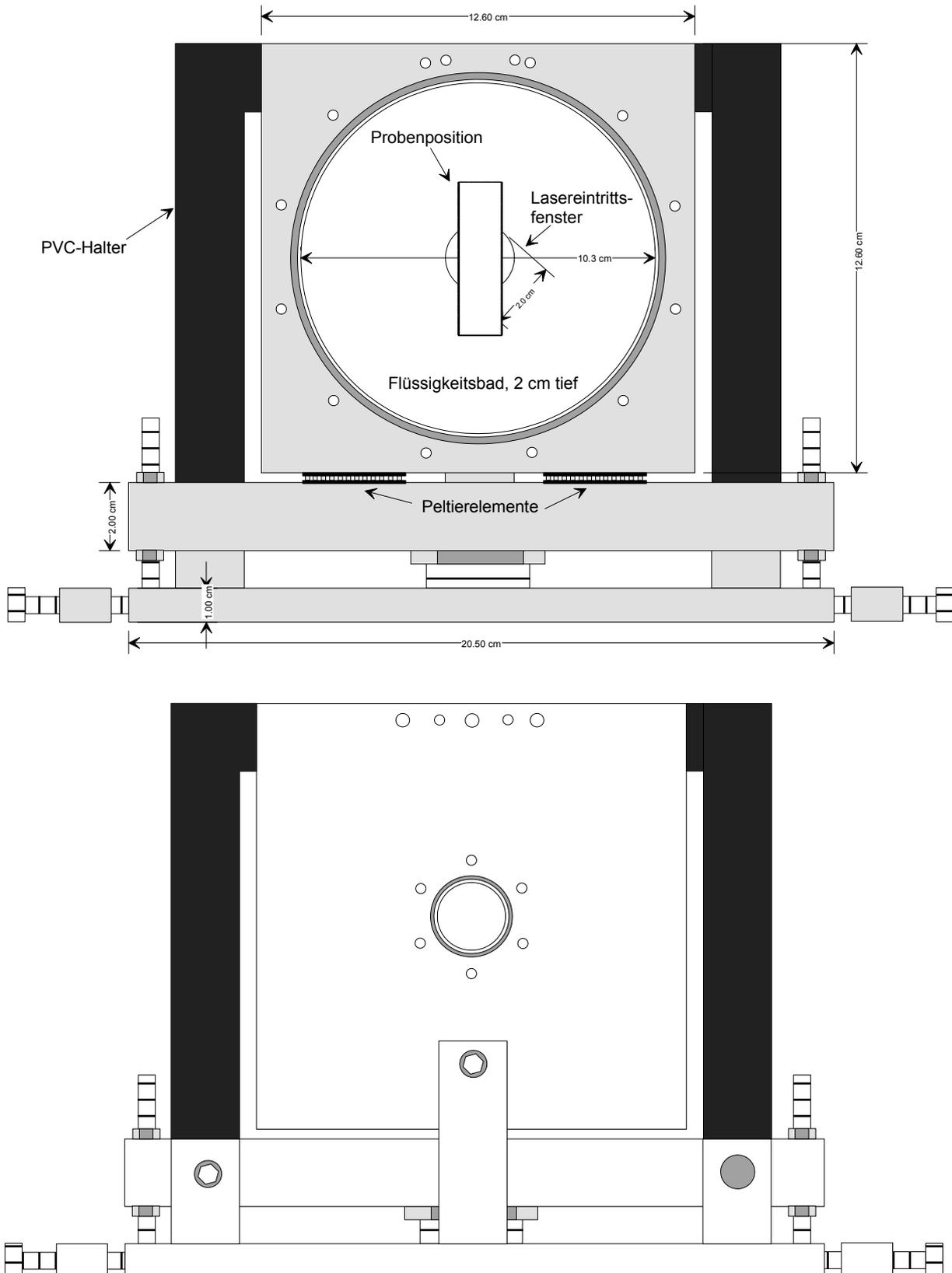


Abb. 8.8: Das neu gefertigte Probengehäuse.

Oben: Ansicht Detektionsseite, mit Bezeichnungen der wichtigsten Bauteile und Maße. Nicht gezeigt sind der Probenfahrstuhl, mit der Küvette in das Lösungsmittel-Bad gefahren werden kann, sowie die dazugehörige Halterung und Abdeckung.

Unten: Ansicht Laserseite.

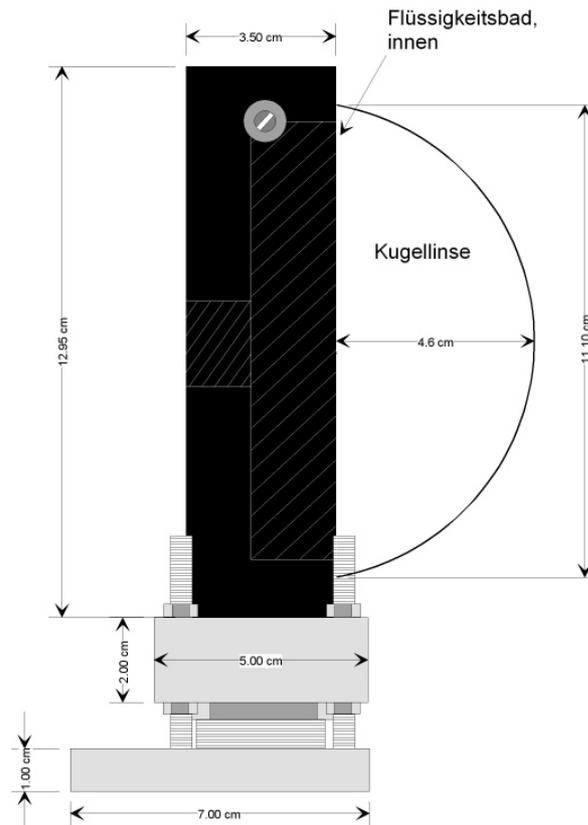


Abb. 8.9: Seitenansicht des Probengehäuses mit installierter Kugellinse.

Das Gehäuse selbst besteht wie das alte Gehäuse aus schwarz eloxiertem Aluminium, die rechten und linken Halterungen aus PVC. Die wichtigste Neuerung ist die nun vorhandene Justiermöglichkeit des Probengehäuses, die vorher fast gar nicht gegeben war: das Probengehäuse kann nun mit Feingewindeschrauben sowohl in zwei Achsen verdreht als auch seitlich verschoben werden; mit einem zentralen, kurzen Messing-Gewindestab, auf dem das gesamte Gehäuse sitzt, ist auch eine Höhenverstellung möglich. Alle diese Neuerungen haben die Justage des Probengehäuses erheblich vereinfacht; diese und der zugehörige Zusammenbau sollen nun kurz beschrieben werden.

Zusammenbau und Justage des neuen Probengehäuses

- Zunächst muß der Laser so eingestellt werden, daß der Laserstrahl genau entlang der Drehachse des Detektors verläuft und damit die optische Achse definiert; dazu benutzt man zwei Justierblenden.
- Danach befestigt man auf einem optischen Reiter, der wiederum auf einem X95-Profil angebracht ist, die Platte zur seitlichen Verstellung anhand von 4 M4-Bohrungen. Links und rechts werden 2 M5x0,35-Feingewindeschrauben zur Feinverstellung angebracht.
- Die Grundplatte aus Aluminium wird mit 4 M4-Gewindeschrauben ebenfalls auf dem optischen Reiter locker verschraubt. Auf dieser Grundplatte müssen vorher von unten jeweils links und rechts 2 lange M5-Gewindeschrauben zur späteren Halterung der Proben-

gehäuse-Grundplatte angebracht werden. Auch zwei Halter für die seitliche Verdrehung links und rechts (je einer für eine Feingewindeschraube M6x0,5 und für eine Druckfeder) sowie eine größere mittige Halterung für die Verkipfung des Gehäuses (Feingewindeschraube M6x0,35) müssen vorher angebracht werden.

- Nach Einschrauben des Gewindestabes M30x1 und der Rändelmutter zur Höhenverstellung wird die Grundplatte für das Probengehäuse aufgesetzt (gehalten durch die vier langen Messing-Gewindeschrauben). In diese sind vorher die zwei PVC-Halter eingeschraubt worden.
- Eintrittsfenster und Kugellinse, die durch den mit Teflonband umwickelten Aluminium-Ring gehalten werden, werden auf das Probengehäuse montiert. Ebenfalls montiert wird ein neuer Aluminium-Aufsatz, auf die die PVC-Abdeckung für den Probenfahrstuhl geschraubt werden kann. Vorher muß die Halterung dafür angebracht werden.
- Das Probengehäuse wird zwischen den PVC-Haltern befestigt, und die Justage-Feingewindeschrauben sowie die Druckfeder werden in den dafür vorgesehenen Haltern angebracht.
- Anhand des durchgehenden Laserstrahles wird zunächst die Höhe des Gehäuses mit der großen Rändelmutter eingestellt; dies kann anhand des Leuchtflecks auf dem zentralen, plan angeschliffenen Fenster der Kugellinse recht genau geschehen.
- Danach erfolgt die seitliche Verstellung anhand der untersten Feingewindeschrauben, so daß der Laserstrahl schließlich exakt mittig durch die Kugellinse hindurchtritt. Die Grundplatte wird fixiert.
- Das Probengehäuse wird nach Rückreflexen solange gedreht und verkippt, bis die optischen Oberflächen genau senkrecht zur optischen Achse stehen; dies schließt die Justage des Eintrittsfensters ein (siehe [sti95]).
- Als letzter Schritt wird sowohl die Probengehäuse-Grundplatte als auch das Probengehäuse selbst fixiert; damit ist die Justage abgeschlossen.
- Die weiteren Schritte (Anbringen von Sendelinse und Modenfilter) sind detailliert beschrieben in [sti95, hey97].

Die Möglichkeit einer Temperierung mit PELTIER-Elementen in Verbindung mit einer neuen Temperaturregelung (*TED 350*, profile GmbH, Karlsfeld) ist ebenfalls vorgesehen. Dies wurde bei den beschriebenen Messungen jedoch nicht mehr angewandt, da diese ohnehin in einem temperierten Labor stattfanden; außerdem ist die Temperatur für Streuversuche an den Mikrogel-Partikeln nicht ein solch kritischer Parameter wie im PMMA/PHSA-System, da die Teilchen sowieso zu einem großen Teil aus Lösungsmittel bestehen, so daß die Brechungsindexanpassung auch bei kleinen Temperaturschwankungen noch sehr gut ist.

8.4.3 Experimentelle Verbesserungen

Optischer Tisch

Aus den Erfahrungen der Messungen am PMMA/PHSA-System heraus wurden einige experimentelle Verbesserungen vorgenommen. An erster Stelle zu nennen ist die Verwendung eines neuen optischen Tisches⁹⁵. Dieser besteht aus einer Marmorplatte mit den Abmessungen 200 cm x 90 cm x 75 cm, die zur Schwingungsdämpfung absolut gerade in einem mit feinkörnigem Split gefüllten Holzkasten gelagert ist. Der Kasten selbst ist - nach einer Styropor-Zwischenschicht - an 5 verschiedenen Punkten auf rechteckigen Gasbeton-Quadern gelagert. Auf diesem Tisch konnte die Versuchsapparatur komplett aufgestellt werden; auch wies er eine wesentlich angenehmere Arbeitshöhe ($\approx 0,95$ m) als der vorherige Tisch auf.

Verschiedenes

Außerdem wurden einige kleinere Verbesserungen an der Apparatur vorgenommen, wie die Konstruktion einer neuen Laserhalterung, oder die Erneuerung mancher Elektronik-Bauteile (u. a. einiger Photodioden). Eine weitere Neuerung, die erwähnt werden soll, ist die Abdeckung des Probenfahrstuhls: diese wurde aus einem Stück PVC so gefertigt, daß sie mit dem Probengehäuse verschraubbar ist und nicht, wie vorher, einfach aufgesetzt wird. So ist das Index-Match-Bad sehr gut abgedichtet; es können keine schädlichen Lösungsmittel-Dämpfe nach außen dringen.

Dagegen wurden die Schrittmotorsteuerung, die BRAGG- und Kleinwinkeldetektoren und die Detektionselektronik übernommen und weiterhin verwendet. Auch der Ablauf der Einzelmessungen und automatischen Meßreihen verläuft so, wie es in Kap. 4 beschrieben ist.

8.4.4 Software-Weiterentwicklungen

Die Programme zur Experiment-Steuerung sind ausschließlich in C++ geschrieben und auf einem PC implementiert. Zahlreiche Verbesserungen und Ergänzungen der ursprünglich von SCHÄTZEL und HEYMANN erstellten Programme wurden im Laufe dieser Arbeit umgesetzt, die hier kurz dokumentiert werden sollen. Da die Programme nicht sehr lang und kompliziert sind, wird auf einen kompletten Abdruck verzichtet.

Das Programm KRISTALL

Dies ist das Hauptprogramm zur Experimentsteuerung, das den Schrittmotor ansteuert, die A/D-Wandlungen ausführt sowie die Messungen abspeichert. Bei der Ansteuerung des Schrittmotors verwendete das Programm in der ursprünglichen Version 6272 Schritte, um die der Detektorarm bei einer Messung gedreht wird. Diese wurden in 32 Gruppen zu je 196 Schritten aufgeteilt und die Daten innerhalb jeder Gruppe addiert; es ergibt sich also eine Winkelauflösung von $360^\circ/32 = 11,25^\circ$. Da man aus der Drehwinkelabhängigkeit der Streu-

⁹⁵ Vorher war die Apparatur auf zwei normalen Tischen aufgestellt (siehe [sti95]). Diese waren zwar verschraubt, aber trotzdem sehr anfällig gegen Schwingungen und Erschütterungen.

ung interessante physikalische Informationen gewinnen kann [hey98], sollte die Winkelauflösung verbessert werden. Dies wurde realisiert durch eine Einteilung in 38 Gruppen (festgelegt durch die Variable `no_sectors`) zu 165 Schritten (festgelegt in der Variablen `no_steps`). Dies ergibt also insgesamt $38 \cdot 165 = 6270$ Schritte, um die gedreht wird. Die Winkelauflösung verbessert sich damit auf $360^\circ/38 = 9,47^\circ$. Eine weitere Erhöhung war aus Speicherplatzgründen und wegen der dann doch zu langen Dauer einer Einzelmessung leider nicht möglich; hier sollte aber in Zukunft ein schnellerer, modernerer Rechner Abhilfe schaffen können.

Das Programm MOPTEST

Das Programm MOPTEST wurde bereits in [sti95] kurz beschrieben. Es dient zur Überprüfung der Photodioden und stellt die durch fortgesetzte A/D-Wandlung gewonnenen Signale (Wertebereich 16 bit) zeitaufgelöst graphisch am Bildschirm dar. Das Programm wird mit der Syntax `moptest safirst sanum brfirst brnum` von der Kommandozeile aus gestartet, wobei die 4 Parameter in der Reihenfolge bedeuten: Nummer des ersten darzustellenden Kleinwinkelkanals, Anzahl darzustellender Kleinwinkelkanäle, Nummer des ersten darzustellenden BRAGG-Kanals, Anzahl darzustellender BRAGG-Kanäle. Danach kann der Benutzer zunächst auswählen, ob die Daten abgespeichert werden und in welchem zeitlichen Abstand die Detektoren jeweils ausgelesen werden sollen; hier hat sich eine zeitliche Differenz von 100 ms bewährt. Im Laufe dieser Arbeit wurde MOPTEST um einige Optionen ergänzt; während einer laufenden Messung ist nun auf Tastendruck folgendes möglich:

- b: Subtraktion einer Messung als Hintergrundmessung von allen folgenden
- c: Wahl eines Kanals, dessen Output als Zahlenwert dargestellt wird.
- d, u: Wahl des nächstunteren (d) bzw. nächsthöheren (u) Kanals
- +, -: Skalierung der graphischem Darstellung

Abb. 8.10 zeigt als Beispiel die graphische Bedienungsfläche von MOPTEST. Die gelben Symbole zeigen jeweils die Intensität eines Kanales an (im Beispiel ist der Output bei allen Null).

Laserüberwachungseinheit

Auch eine Überwachung der Laserintensität allein mit MOPTEST ist möglich (indem man alle obigen Parameter auf 0 setzt). Dazu wurde eine eigene Laserüberwachungseinheit konstruiert, die bei Bedarf das durchgehende Licht des Lasers hinter dem Kleinwinkeldetektor detektieren kann. Auch die Auskopplung eines Teils des einfallenden Lichtes und seitliche Detektion ist möglich.

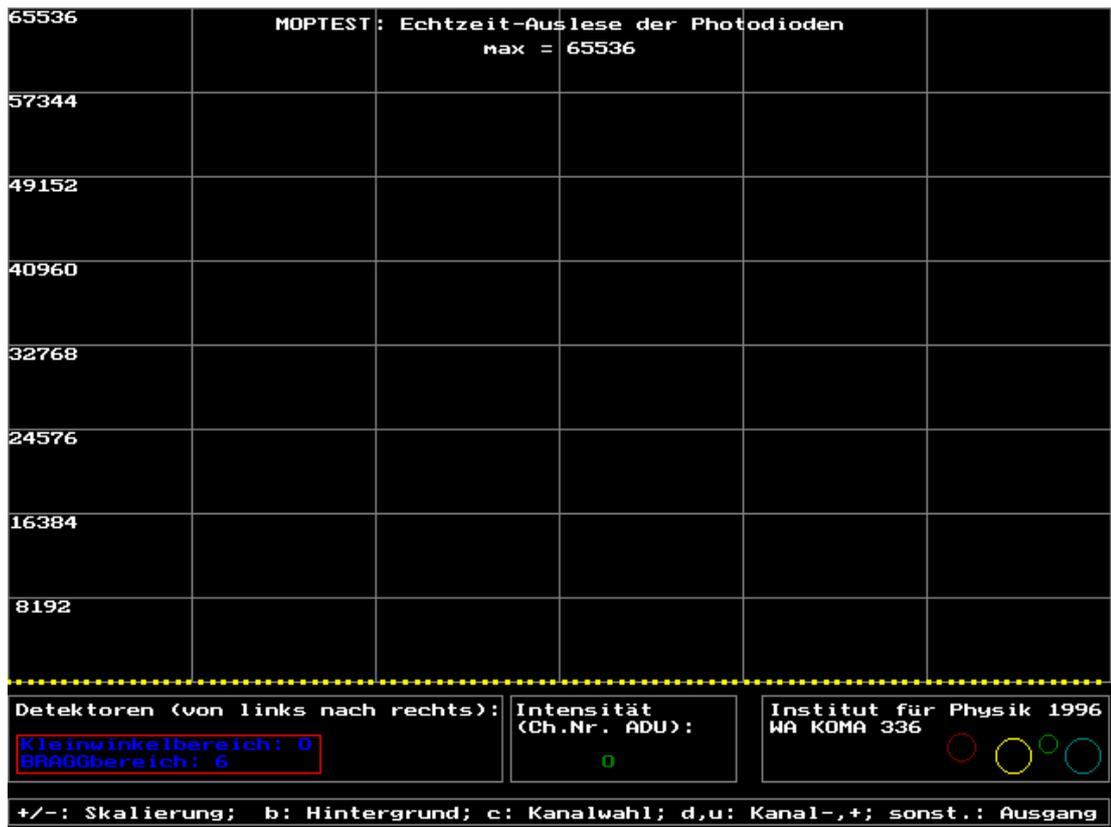


Abb. 8.10: Graphische Benutzeroberfläche des Programmes MOPTEST, mit dem der Output der einzelnen Photodioden zeitaufgelöst dargestellt werden kann. Die einzelnen Optionen sind im Text beschrieben. Die maximale Intensität ist hier in A/D-Wandler-Einheiten angezeigt und beträgt – entsprechend der 16 bit-Auflösung – 65536.

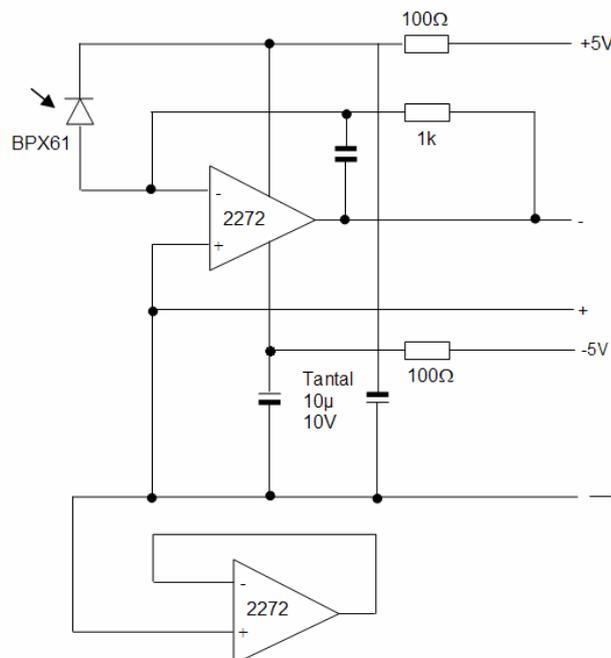


Abb. 8.11: Schaltplan der selbstgebauten Laserüberwachungseinheit. Das komplette Modul kann hinter dem Austrittsfenster des Laserstrahls angebracht und entsprechend justiert werden; damit ist eine Detektion der Intensität des durchgehenden Laserstrahls möglich. Weitere Erläuterungen im Text.

Der entsprechende Schaltplan ist in Abb. 8.11 dargestellt. Zentraler Teil der Einheit, die in einem eigenen Gehäuse untergebracht ist, ist eine schnelle Silizium-PIN-Photodiode BPX61 (*OSRAM Opto Semiconductors*, Regensburg), auf die der Strahl fällt; der erzeugte Photo-Strom wird von einem Dual-Operationsverstärker TLC2272 (*Texas Instruments*, Freising) über eine Differenzverstärker-Schaltung verstärkt und als zusätzliches Signal in den letzten Kanal der AD-Wandler-Einheit eingespeist.

Basierend auf MOPTTEST wurde außerdem noch das Programm JUSTAGE entwickelt. Dieses dient nach vollständigem Aufbau und Justage der Apparatur dazu, die Position der Sendelinse noch einmal genau nachzujustieren, so daß das Kleinwinkelstreusignal symmetrisch zur Drehachse ist. Dazu werden die jeweils 38 Sektoren der ersten Kleinwinkelkanäle drehwinkelabhängig dargestellt, indem eine komplette Einzelmessung mit Rotation des Detektorarmes ausgeführt wird. Auf Grund der senkrechten Polarisierung des He-Ne-Lasers erwartet man Maxima der Streuintensität bei Drehwinkeln von 90° und 270° sowie Minima bei 0° und 180° , wenn 0° die obere Stellung des Detektorarmes bezeichnet. Die verfügbaren Optionen, die auf Tastendruck wirksam werden, sind hier:

m:	Start einer Einzelmessung
v:	Anzeige der vorherigen Messung
a:	Anzeige
k:	Wechsel der Kanäle
s:	Speichern der aktuellen Messung
l:	Löschen der aktuellen Messung
x:	Programm beenden

Die Benutzeroberfläche ist der von MOPTTEST ähnlich und wird hier nicht noch einmal dargestellt.

Je nach angezeigtem Streubild justiert man nun die Sendelinse. Tritt der fokussierte Strahl nicht genau mittig am Kleinwinkeldetektor wieder aus dem Detektorarm aus, so erwartet man ein stark asymmetrisches Streubild, anhand dessen man die Justage dann korrigieren kann. Eine Dejustage in x -Richtung (horizontal) erkennt man an den stark unterschiedlichen Höhen der Maxima (Abb. 8.12). Eine Dejustage in y -Richtung (vertikal) zeigt sich dagegen in unterschiedlichen Höhen der Minima. Abb. 8.13 zeigt im Vergleich dazu das Streubild bei korrigierter Justage für den ersten Kleinwinkelkanal. Das entscheidene Kriterium für die Güte der Justage, die gleiche Höhe der beiden Maxima und Minima, ist in der Abbildung sehr gut erfüllt. Die unterschiedliche Form der Maxima kann von unterschiedlich streuenden, größeren Schmutzpartikeln oder Verunreinigungen auf den optischen Oberflächen oder im Index-Match-Bad herrühren; bei diesen kleinen Streuwinkeln ist ein perfekt symmetrisches Streusignal ohnehin nicht zu erwarten. Man sieht außerdem in der Abbildung, daß die Nullstellung des Detektors gegenüber der Polarisationsrichtung des Lasers etwas (etwa um 10°) verdreht ist.

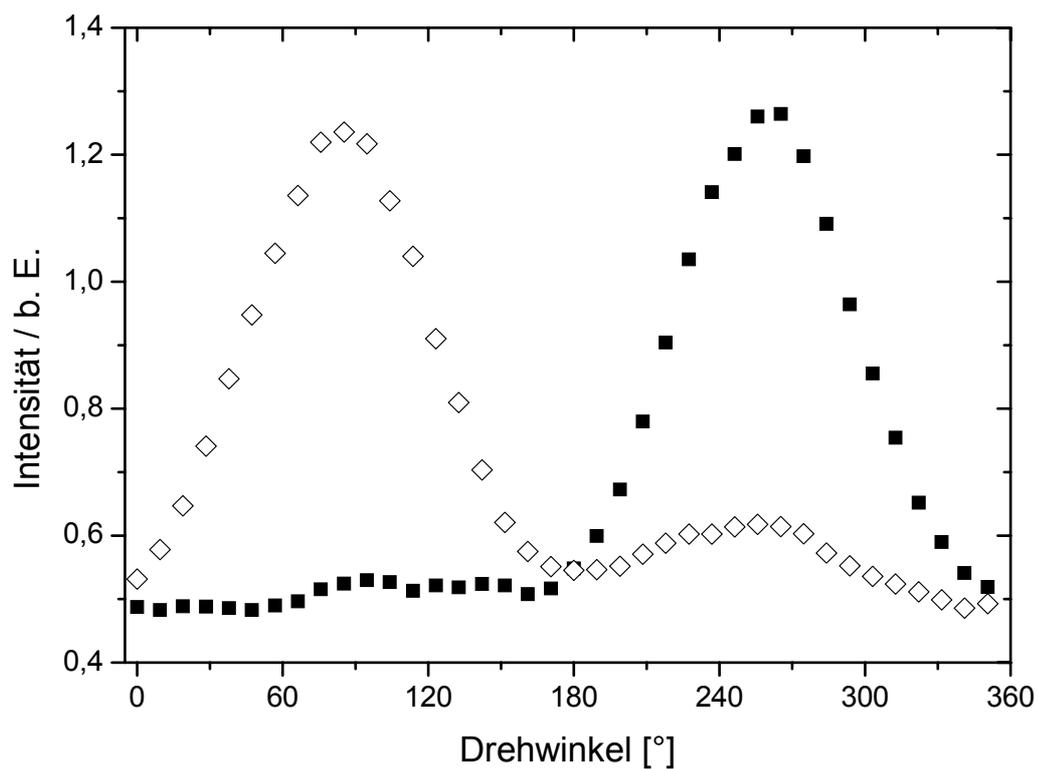


Abb. 8.12: Auswirkungen einer Dejustage der Sendelinse durch Verschiebung um ca. $10\ \mu\text{m}$ nach links (◇) bzw. nach rechts (■) auf die Drehwinkelabhängigkeit des Kleinwinkelstreusignals. Messung des ersten Kleinwinkelkanals bei eingeschaltetem Laser, aber nicht eingesetzter Probe.

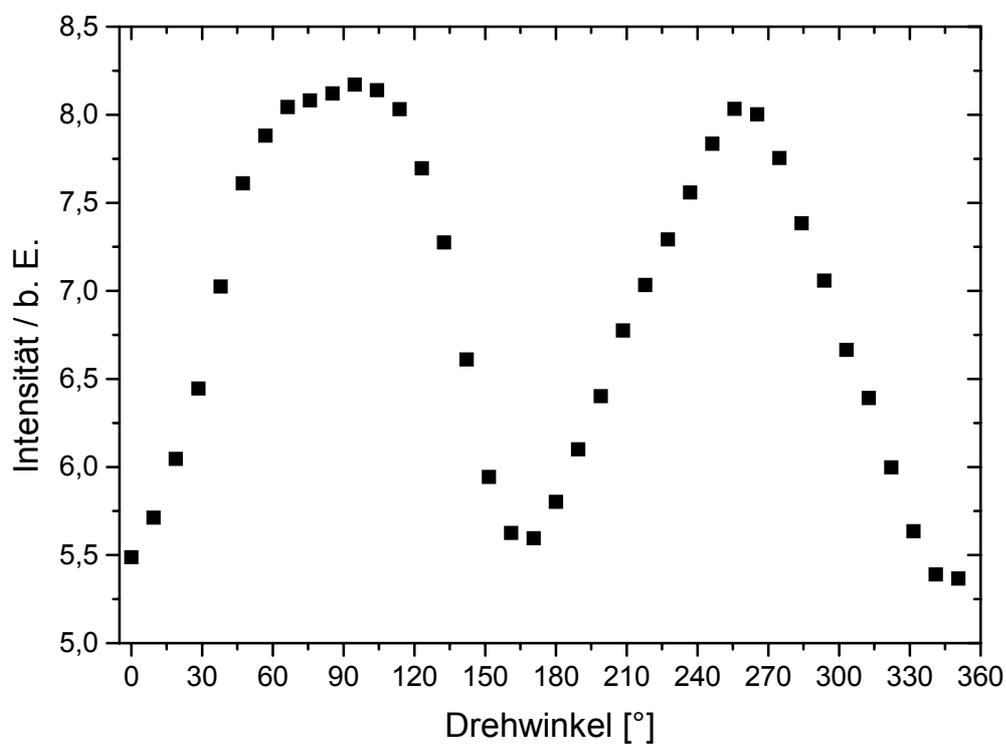


Abb. 8.13: Drehwinkelabhängiges Kleinwinkelstreusignal im ersten KW-Kanal bei korrekter Justage.



Abb. 8.14: Benutzeroberfläche des Programms STEPMOT. Durch Eingabe der Schrittzahl und Angabe des Drehsinns kann der Detektorarm an jede beliebige Position gefahren werden.

Das Programm STEPMOT

Dieses Programm dient zur unabhängigen Kontrolle des Schrittmotors und wurde so ausgebaut, daß jetzt in einer einzigen DOS-Oberfläche, die in Abb. 8.14 dargestellt ist, auf alle Steuerungsfunktionen zugegriffen werden kann; diese waren vorher auf verschiedene kleinere und nur über die Kommandozeile zu bedienende Programme verteilt. Man kann durch Eingabe einer Anzahl von Schritten den Motor um eben diese Anzahl drehen und zu einer bestimmten Position fahren; auch eine Angabe in Grad kann erfolgen. Die Wahl des Drehsinns ist jederzeit möglich, ebenso kann der Motor vom Motorhaltestrom getrennt werden, um z. B. den Detektorarm manuell zu verdrehen. Dieses Programm bewährt sich, wenn, z.B. im Rahmen der Justage, verschiedene Positionen schnell und reproduzierbar hintereinander angefahren werden sollen. Wünschenswert für die Zukunft wäre es, die Programme MOPTEST und STEPMOT in einem einzigen Programm zu vereinen, um gleichzeitig die Detektoren auslesen als auch den Schrittmotor steuern zu können.

Weitere Programme

Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von weiteren Hilfsprogrammen erweitert bzw. erstellt, u.a. zur Bitmap-Generierung aus Kristallisationsdaten, Umwandlung der binären Ausgabedateien von KRISTALL in ORIGIN-lesbare Datendateien, zur Laserintensitätsüberwachung usw. Diese sollen hier nicht im Detail vorgestellt werden.

8.4.5 Neukalibrierung der Kombinations-Lichtstreu-Apparatur

Da zwischen den Messungen am PHSA/PMMA-System und denen an den Mikrogel-Partikeln die Apparatur völlig auseinandergebaut, modifiziert und anschließend wieder aufge-

baut wurde, war auch eine Neukalibrierung der Streuvektorskalen der Detektoren notwendig. Dies erfolgte wieder, wie bei STIPP [sti95] beschrieben, mit Hilfe eines optischen Gitters mit der Gitterkonstanten $10 \mu\text{m}$.

Kleinwinkelbereich

Hier ergab sich (ϑ_{KW} sind die Streuwinkel, die den KW-Kanälen mit der Numerierung i_{KW} zugeordnet werden):

$$\vartheta_{KW} = (0,057^\circ \pm 0,011^\circ) + (0,045^\circ \pm 0,003^\circ) \cdot i_{KW}, \quad i_{KW} = 1 \dots 64.$$

Dies ergibt einen Streuwinkelbereich von

$$\theta_{KW} = 0,10^\circ - 2,94^\circ.$$

Die Streuvektorskala erstreckt sich dadurch von

$$q_{KW} = 0,02 \mu\text{m}^{-1} \text{ für } i_{KW} = 1$$

bis zu

$$q_{KW} = 0,81 \mu\text{m}^{-1} \text{ für } i_{KW} = 64.$$

Dies ist übrigens fast exakt derselbe Bereich, der auch bei der früheren Kalibrierung gefunden wurde.

BRAGG-Bereich

Hier wurde gemessen:

$$\vartheta_{Br} = (18,9^\circ \pm 0,3^\circ) + (0,581^\circ \pm 0,004^\circ) \cdot i_{Br}, \quad i_{Br} = 1 \dots 96$$

Hieraus resultiert ein Streuwinkelbereich von

$$\theta_{Br} = 19,5^\circ - 74,7^\circ,$$

entsprechend einem Streuvektorbereich von

$$q_{Br} = 5,4 \mu\text{m}^{-1} \text{ bis } 19,2 \mu\text{m}^{-1}.$$

Auch dieses Ergebnis ist sehr nahe an dem vorherigen Resultat⁹⁶.

8.5 Brechungsindex- und Viskositätsmessungen

Für die Auswertung der statischen und dynamischen Lichtstremessungen an den PMMA/PHSA- sowie Mikrogel-Systemen ist die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der benutzten Suspensionsflüssigkeiten, insbesondere Brechungsindex und Viskosität, uner-

⁹⁶ Da die Detektorenplatten beim Einbau auf den Detektorarm einen gewissen (begrenzten) Spielraum haben, ist eine perfekte Übereinstimmung mit der vorherigen Kalibrierung nicht zu erwarten.

läßlich. In der Literatur sind dafür, insbesondere auch für Mischungen, nur sehr wenige, unvollständige und widersprüchliche Angaben zu finden⁹⁷.

Deshalb wurden umfangreiche eigene Messungen für Ethylnaphthalin, Dekalin, Tetralin und Di-Brombenzol⁹⁸ durchgeführt, die hier zusammengestellt und erweitert dargestellt werden sollen, um eine spätere Nutzung der Ergebnisse zu vereinfachen. Zu jeder Chemikalie sind zum Vergleich interessierende physikalische Eigenschaften angegeben; Brechungsindex und Viskosität wurden dabei [lan96] und [lan02] entnommen, die Angabe für die Dichte sind Herstellerangaben (Merck, Sigma-Aldrich).

Brechungsindexmessungen

Zur Messung des Brechungsindex $n(\lambda)$ wurde ein ABBE-Refraktometer (*Modell 60/LR*, Bellingham&Stanley, Tunbridge Wells, UK) benutzt. Als Beleuchtung dient eine Kaltlichtquelle (*KL1500*, Zeiss, Oberkochen); die gewünschte Wellenlänge wurde durch Vorschalten von Bandpassfiltern (Bandbreite ~ 10 nm, Laser Components, Olching) ausgewählt. Die Thermostatisierung erfolgt mit Hilfe eines Kompakt-Thermostaten (Lauda, Lauda-Königshofen). Der Fehler ist dabei kleiner als die Symbolgröße in den Plots ($\Delta n \approx \pm 0,0001$).

Viskositätsmessungen

Zur Messung der Viskosität kam ein Kapillarviskosimeter nach OSTWALD (Schott, Mainz) zum Einsatz. Darin wird zur Ermittlung der dynamischen Viskosität η die Zeit bestimmt, in der der Flüssigkeitsspiegel von einer Marke 1 zur Marke 2 absinkt. Es gilt dann

$$\eta = k \cdot \rho \cdot \Delta t, \quad (8.13)$$

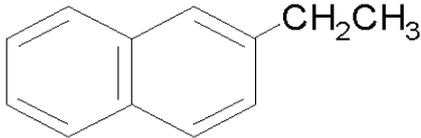
dabei ist ρ die Dichte der Flüssigkeit und k ist eine Apparatekonstante (die bekannt sein oder durch Kalibrierung, z.B. mit H₂O, ermittelt werden muß).

⁹⁷ Im Standardwerk LANDOLT-BÖRNSTEIN findet man z.B. 3 verschiedene Angaben für die dynamische Viskosität von Tetralin bei 20° C (1,968 cP, 2,0032 cP, 2,22 cP) [lan02], die aus jeweils unterschiedlichen Quellen stammen.

⁹⁸ 1,2-Di-Brombenzol soll in Zukunft als mögliches Suspensionsmedium für die Mikro-Gele zum Einsatz kommen. Obwohl dies in der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt wurde, sind die Daten zur späteren Nutzung hier angegeben.

8.5.1 2-Ethyl-naphthalin

Eigenschaften

$C_{10}H_7C_2H_5$		Struktur: 
Brechungsindex n_D^{20}	1,599	
Viskosität η	2,88 cP	
Dichte ρ	0,992 g cm⁻³	
Molekulargewicht	156,23 g mol⁻¹	

Tab. 8.3: Eigenschaften von 2-Ethyl-naphthalin (2-EN, $C_{10}H_7C_2H_5$)*Brechungsindex*

	$\lambda = 488 \text{ nm}$	$\lambda = 515 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 589 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
$T = 20^\circ \text{ C}$	1,61843	1,61179	1,60826	1,599	1,59381
$T = 22^\circ \text{ C}$	1,61746	1,61084	1,60732	1,59806	1,59288
$T = 25^\circ \text{ C}$	1,61606	1,60942	1,6059	1,59665	1,59146
$T = 30^\circ \text{ C}$	1,61365	1,60705	1,60355	1,59434	1,58919
$T = 35^\circ \text{ C}$	1,61127	1,60469	1,60122	1,59205	1,58685
$T = 40^\circ \text{ C}$	1,60893	1,60238	1,5989	1,58977	1,58462
$T = 45^\circ \text{ C}$	1,60653	1,60004	1,59654	1,58745	1,58225
$T = 50^\circ \text{ C}$	1,60419	1,59772	1,59427	1,58518	1,57996
$T = 51^\circ \text{ C}$	1,60864	1,59719	1,59375	1,58471	1,57956

Tab. 8.4: Brechungsindex n von 2-EN für verschiedene Temperaturen und Wellenlängen.

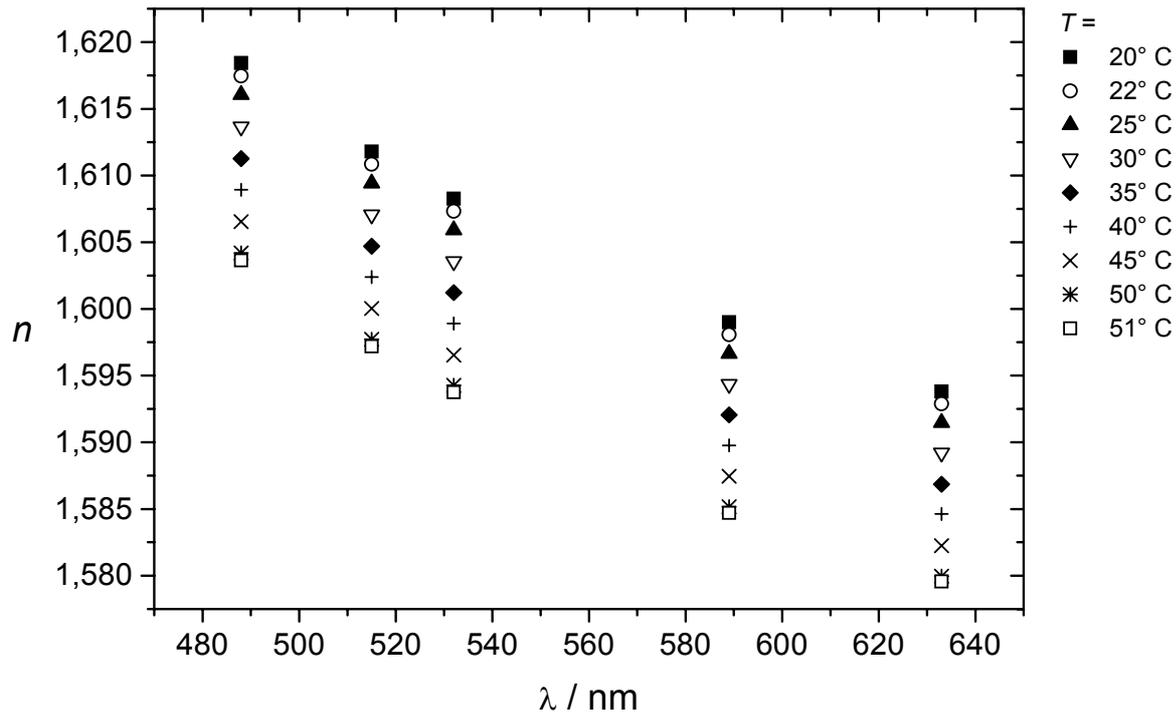


Abb. 8.15: Wellenlängenabhängiger Brechungsindex von 2-EN für verschiedene Temperaturen.

Polynomialer Fit 2. bzw. 1. Ordnung an die Daten für ausgewählte Temperaturen und Wellenlängen:

$$n(T = 20^\circ\text{C}, \lambda) = 1,87336 - 7,9551 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 5,59089 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 22^\circ\text{C}, \lambda) = 1,8714 - 7,92114 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 5,56291 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 25^\circ\text{C}, \lambda) = 1,87032 - 7,93324 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 5,57368 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 30^\circ\text{C}, \lambda) = 1,86705 - 7,90888 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 5,55993 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T, \lambda = 488 \text{ nm}) = 1,62793 - 4,7564 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^\circ\text{C}}$$

$$n(T, \lambda = 515 \text{ nm}) = 1,62116 - 4,69554 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^\circ\text{C}}$$

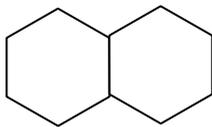
$$n(T, \lambda = 532 \text{ nm}) = 1,61759 - 4,67233 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^\circ\text{C}}$$

$$n(T, \lambda = 589 \text{ nm}) = 1,60818 - 4,60312 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^\circ\text{C}}$$

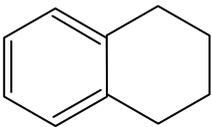
$$n(T, \lambda = 633 \text{ nm}) = 1,603 - 4,60283 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^\circ\text{C}}$$

8.5.2 Dekahydronaphthalin/Tetrahydronaphthalin

Eigenschaften

$C_{10}H_{18}$	Dekalin	Struktur: 
Brechungsindex n_D^{20}	1,4765	
Viskosität η (20° C)	2,374-2,630 cP	
Dichte ρ	0,88 g cm⁻³	
Molekulargewicht	138,25 g mol⁻¹	

Tab. 8.5: Eigenschaften von Dekahydronaphthalin (Dekalin, $C_{10}H_{18}$), Literaturangaben (Quelle: SIGMA-ALDRICH)

$C_{10}H_{12}$	Tetralin	Struktur: 
Brechungsindex n_D^{20}	1,5433	
Viskosität η	1,968-2,22 cP	
Dichte ρ	0,973 g cm⁻³	
Molekulargewicht	132,21 g mol⁻¹	

Tab. 8.6: Eigenschaften von Tetrahydronaphthalin (Tetralin, $C_{10}H_{12}$), Literaturangaben (Quelle: SIGMA-ALDRICH)

Brechungsindex von D/T-Gemischen

	$\lambda = 488 \text{ nm}$	$\lambda = 515 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 589 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
D-Anteil: 1	1,4778	1,4761	1,4747	1,4721	1,4696
0,8	1,4932	1,4908	1,4893	1,4858	1,4832
0,6	1,5073	1,5044	1,5028	1,4989	1,4959
0,4	1,5206	1,5176	1,5158	1,5113	1,5084
0,2	1,5368	1,5334	1,5314	1,5263	1,5231
0	1,5513	1,5479	1,5458	1,5402	1,5368

Tab. 8.7: Brechungsindex n von Dekalin/Tetralin-Gemischen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis (angegeben ist hier der Dekalin-Anteil) für verschiedene Wellenlängen.

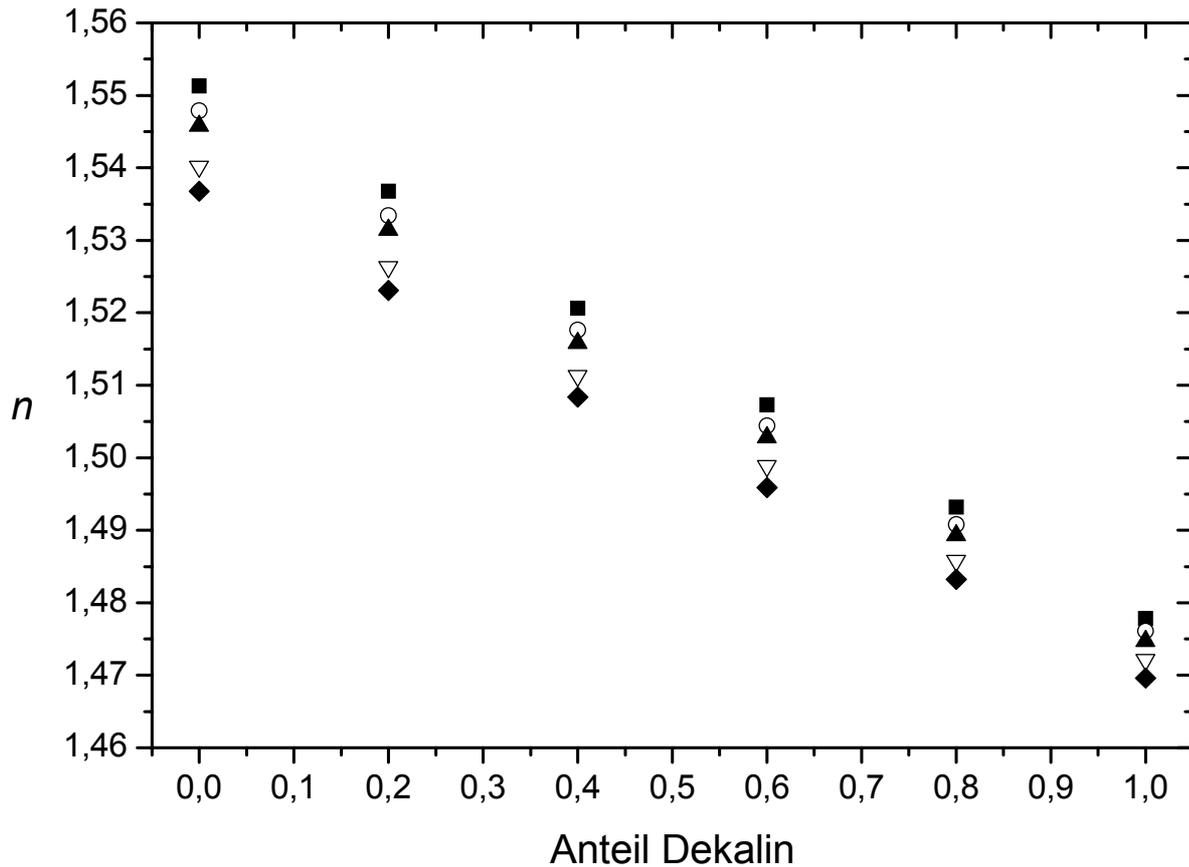


Abb. 8.16: Brechungsindex n von Dekalin-Tetralin-Gemischen, aufgetragen gegen den Anteil Dekalin, für verschiedene Wellenlängen λ . ■: 488 nm, ○: 515 nm, ▲: 532 nm, ▽: 589 nm ◆: 633 nm.

Viskosität von D/T-Gemischen

Anteil Dekalin	η / cP
0	2,17±0,07
0,2	2,11±0,08
0,4	2,08±0,07
0,6	2,14±0,07
0,8	2,2±0,08
1	2,43±0,08

Tab. 8.8: Dynamische Viskosität η von Dekalin/Tetralin-Gemischen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis (angegeben ist hier der Dekalin-Anteil) bei $T = (21,5 \pm 1,5)^\circ \text{C}$.

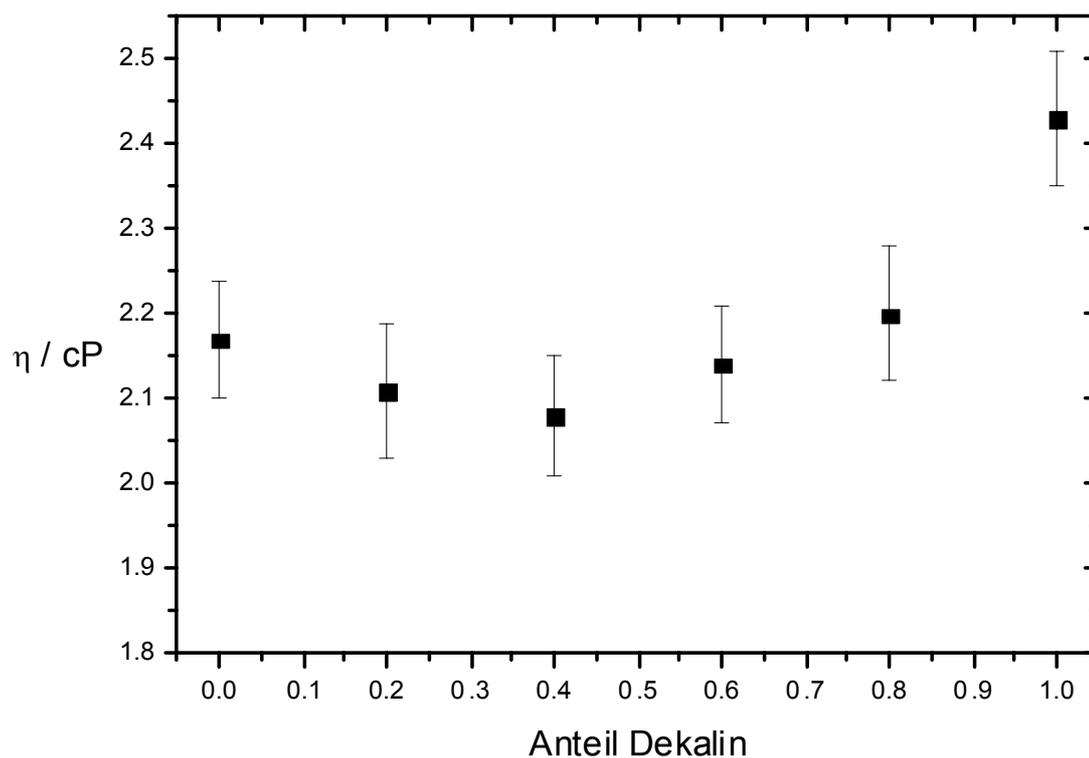
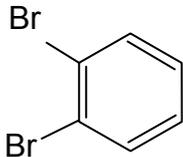


Abb. 8.17: Viskosität η von Dekalin-Tetralin-Gemischen, aufgetragen gegen den Anteil Dekalin.

8.5.3 1,2-Dibrombenzol

Eigenschaften

$C_6H_4Br_2$		Struktur: 
Brechungsindex n_D^{20}	1,60810	
Viskosität η	2,91 cP	
Dichte ρ (g cm⁻³)	1,98 g cm⁻³	
Molekulargewicht	235,92 g mol⁻¹	

Tab. 8.9: Eigenschaften von Dibrombenzol ($C_6H_4Br_2$).

Brechungsindex

	$\lambda = 488 \text{ nm}$	$\lambda = 515 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 589 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
$T = 20^\circ \text{ C}$	1,62714	1,62201	1,61915	1,61187	1,60743
$T = 22^\circ \text{ C}$	1,6261	1,62102	1,61816	1,61088	1,60654
$T = 24^\circ \text{ C}$	1,62517	1,62007	1,61722	1,60992	1,60553
$T = 26^\circ \text{ C}$	1,62418	1,6191	1,61629	1,60899	1,60466
$T = 28^\circ \text{ C}$	1,62326	1,61819	1,61535	1,60808	1,60367
$T = 30^\circ \text{ C}$	1,62233	1,61725	1,6144	1,6071	1,60275

Tab. 8.10: Brechungsindex n von 1,2-Dibrombenzol für verschiedene Temperaturen und Wellenlängen.

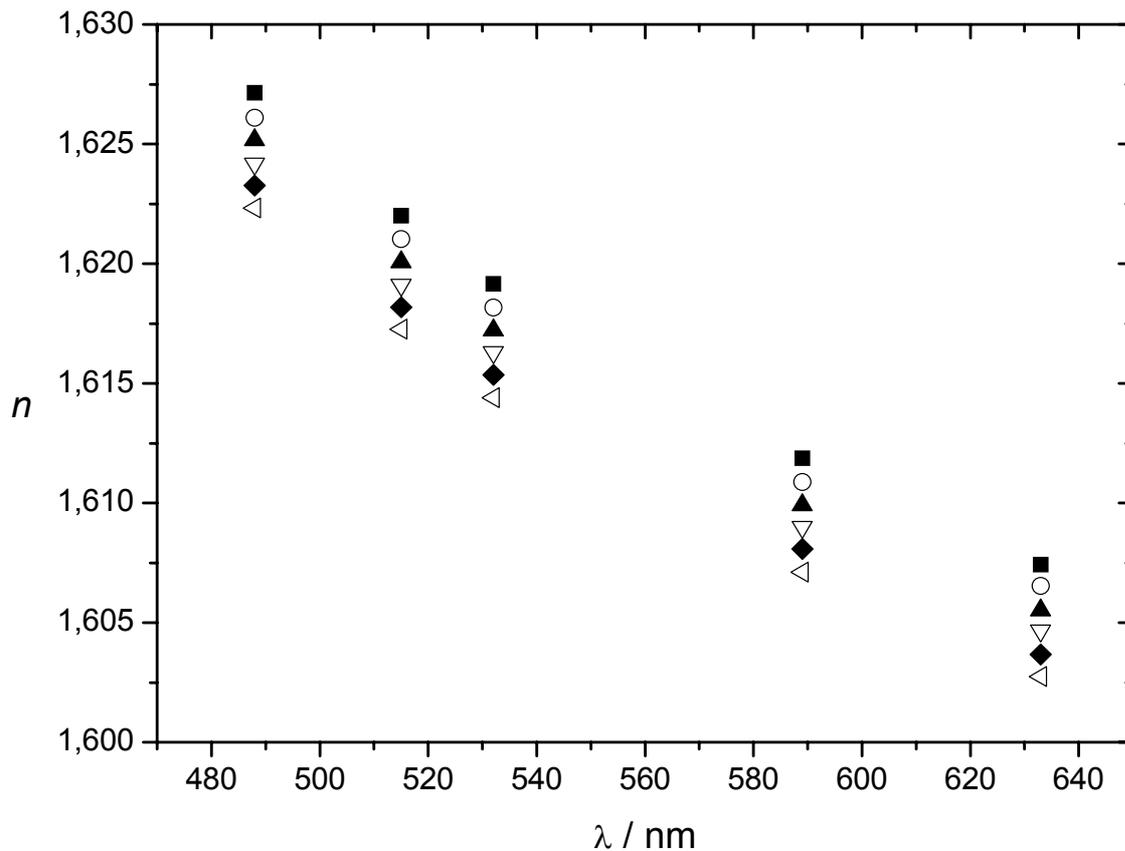


Abb. 8.18: Brechungsindex n von 1,2-Dibrombenzol, aufgetragen gegen die Wellenlänge λ , für verschiedene Temperaturen.

■: 20° C, ○: 22° C, ▲: 24° C, ▽: 26° C, ◆: 28° C, ◁: 30° C.

Polynomialer Fit 2. bzw. 1. Ordnung an die Daten für ausgewählte Temperaturen und Wellenlängen:

$$n(T = 20^{\circ}\text{C}, \lambda) = 1,81716 - 5,86313 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 4,03053 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 22^{\circ}\text{C}, \lambda) = 1,81705 - 5,9027 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 4,07312 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 24^{\circ}\text{C}, \lambda) = 1,81523 - 5,86709 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 4,0328 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 26^{\circ}\text{C}, \lambda) = 1,81716 - 5,86313 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 4,03053 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 28^{\circ}\text{C}, \lambda) = 1,81143 - 5,80132 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 3,98197 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T = 30^{\circ}\text{C}, \lambda) = 1,81337 - 5,90483 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\lambda}{\text{nm}} + 4,07393 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\text{nm}^2} \right)$$

$$n(T, \lambda = 488 \text{ nm}) = 1,63669 - 4,79604 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^{\circ}\text{C}}$$

$$n(T, \lambda = 515 \text{ nm}) = 1,63149 - 4,7464 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^{\circ}\text{C}}$$

$$n(T, \lambda = 532 \text{ nm}) = 1,6286 - 4,73581 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^{\circ}\text{C}}$$

$$n(T, \lambda = 589 \text{ nm}) = 1,62134 - 4,74774 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^{\circ}\text{C}}$$

$$n(T, \lambda = 633 \text{ nm}) = 1,61682 - 4,69057 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T}{^{\circ}\text{C}}$$

9 Literaturverzeichnis

- [aar02] D.G.A.L. Aarts, R. Tuinier, H.N.W. Lekkerkerker: *Phase behaviour of mixtures of colloidal spheres and excluded-volume polymer chains*. J. Phys. Condens. Matter **14**, (7551) 2002
- [aas86] D.J.W. Aastuen, N.A. Clark, L.K. Cotter, B.J. Ackerson: *Nucleation and Growth of Colloidal Crystals*. Phys. Rev. Lett. **57**, 1733 (1986)
Erratum: D.J.W. Aastuen, N.A. Clark, L.K. Cotter, B.J. Ackerson, Phys. Rev. Lett. **57**, 2772 (1986)
- [aas90] D.J.W. Aastuen, N.A. Clark, J.C. Swindal, C.D. Muzny: *Determination of the Colloidal Crystal Nucleation Rate Density*. Phase Transitions **21**, 139 (1990)
- [ack83] B.J. Ackerson, N.A. Clark: *Sheared colloidal suspensions*. Physica **A118**, 221 (1983)
- [ack84] B.J. Ackerson, N.A. Clark: *Shear induced partial translational ordering of a colloidal solid*. Phys. Rev. **A30**, 906 (1984)
- [ack95] B.J. Ackerson, K. Schätzel: *Classical growth of hard sphere colloidal crystals*. Phys. Rev. **E52**, 6448 (1995)
- [ack99] B.J. Ackerson, S.E. Paulin, B. Johnson, W. van Meegen, S. Underwood: *Crystallization by Settling in Suspensions of Hard Spheres*. Phys. Rev. **E59**, 6903 (1999)
- [ale84] S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus: *Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory*. J. Chem. Phys. **80**, 5776 (1984)
- [all79] S.M. Allen, J.W. Cahn: *A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening*. Acta Metall. **27**, 1085 (1979)
- [amo00] R.M. Amos, J.G. Rarity, P.R. Tapster, T.J. Shepherd, S.C. Kitson: *Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment*. Phys. Rev. **E61**, 2929 (2000)
- [ant86] L. Antl, J.W. Goodwin, R.D. Hill, R.H. Ottewill, S.M. Owens, S. Papworth, J.A. Waters: *The preparation of poly(methyl methacrylate) lattices in nonaqueous media*. Colloids Surf. **17**, 67 (1986)
- [and02] V.J. Anderson, H.N.W. Lekkerkerker: *Insights into phase transition kinetics from colloid science*. Nature **416**, 811 (2002)
- [ash66] N.W. Ashcroft, J. Lekner: *Structure and resistivity of liquid metals*. Phys. Rev. **145**, 83 (1966)
- [aue01] S. Auer, D. Frenkel: *Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids*. Nature **409**, 1020 (2001)
- [bal84] H.D. Bale, P.W. Schmitt: *Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties*. Phys. Rev. Lett. **53**, 596 (1984)

- [bar79] G.M. Barrow: *Physikalische Chemie*. Bohmann-Verlag, Wien 1979
- [bar86] J. Barrat, J. Hansen: *On the stability of polydisperse colloidal crystals*. J. Phys. France **47**, 1547 (1986)
- [bar89] J.L. Barrat, W. Götze, A. Latz: *The liquid glass transition of the hard sphere system*. J. Phys. Condens. Matter **1**, 7163 (1989)
- [bar90] P. Bartlett, R.H. Ottewill, P.N. Pusey: *Freezing of binary mixtures of colloidal hard spheres*. J. Chem. Phys. **93**, 1299 (1990)
- [bar92a] E. Bartsch, M. Antonietti, W. Schupp, H. Sillescu: *Dynamic light scattering study of concentrated microgel solutions as mesoscopic model of the glass transition in quasiatonic fluids*. J. Chem. Phys. **97**, 3950 (1992)
- [bar92b] P. Bartlett, R.H. Ottewill, P.N. Pusey: *Superlattice Formation in Binary Mixtures of Hard-Sphere Colloids*. Phys. Rev. Lett. **68**, 3801 (1992).
- [bar93] E. Bartsch, F. Fujara, B. Geil, M. Kiebel, W. Petry, W. Schnauss, H. Sillescu, J. Wuttke: *Signatures of the glass transition in a van der Waals liquid seen by neutrons and NMR*. Physica **A201**, 223 (1993)
- [bar94] P. Bartlett, W. van Meegen: *The Physics of Hard-sphere Colloids*. In: A. Metha (ed.): *Granular Matter*. Springer, New York 1994
- [bar95] E. Bartsch: *Scattering experiments for the microscopic understanding of the glass transition*. J. Non-Cryst. Solids **192**, 384 (1995)
- [bar97] E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Schärtl, H. Sillescu: *The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids. A mode coupling analysis*. J. Chem. Phys. **106**, 3743 (1997)
- [bar96] E. Bartsch: *Streuexperimente zum mikroskopischen Verständnis des Glasübergangs*. Habilitationsschrift, Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1996.
- [bar98a] P. Bartlett: *Fractionated crystallization in a polydisperse mixture of hard spheres*. J. Chem. Phys. **109**, 10970 (1998)
- [bar98b] E. Bartsch, S. Kirsch, P. Lindner, T. Scherer, S. Stölken: *Spherical Microgel Colloids – Hard Spheres from Soft Matter*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102**, 1597 (1998)
- [bar99] P. Bartlett: *Thermodynamic properties of polydisperse hard spheres*. Mol. Physics **97**, 685 (1999)
- [bar02] E. Bartsch, T. Eckert, C. Pies, H. Sillescu: *The effect of free polymer on the glass transition dynamics of microgel colloids*. J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 802 (2002)
- [ban92] G. Banfi, V. Degiorgio, A. R. Rennie, J. G. Barker: *Small-angle Neutron Scattering Study of Crystal Growth in Semiconductor-Doped Glasses*. Phys. Rev. Lett. **69**, 3401 (1992)
- [ben84] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander: *Dynamics of supercooled liquids and the glass transition*. J. Phys. **C17**, 5915 (1984)

- [ber76] B. J. Berne, R. Pecora: *Dynamic Light scattering*. Wiley, New York, 1976
- [bie01] Ralf Biehl: *Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen*. Dissertation, Mainz 2001
- [bit94] F. Bitzer, T. Palberg, H. Löwen, R. Simon, P. Leiderer: *Dynamical test of interaction potentials for colloidal suspensions*. Phys. Rev. **E50**, 2821 (1994)
- [bol96] P. G. Bolhuis, D. A. Kofke: *Monte Carlo study of freezing of polydisperse hard spheres*. Phys. Rev. **E54**, 634 (1996)
- [bor93] W. Borchardt-Ott: *Kristallographie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ⁴1993
- [bra47] L. Bragg, J. F. Nye, Proc. Roy. Soc. (London) A **190**, 474 (1947), zit. nach [luc63]
- [bre90] W. Bremser, M. Antonietti, M. Schmidt: *Microgels – Model polymers for the cross-linked state*. Macromolecules **23**, 3796 (1990)
- [bru95] M.J.P. Brugmans, W.L. Vos: *Competition between vitrification and crystallization of methanol at high pressure*. J. Chem. Phys. **103**, 2661 (1995)
- [bru97] A.D. Bruce, N.B. Wilding, G.J. Ackland: *Free Energy of Crystalline Solids: A Lattice-Switch Monte Carlo Method*. Phys. Rev. Lett. **79**, 3002 (1997)
- [but95] S. Butler, P. Harrowell: *Kinetics of crystallization in a shearing colloidal suspension*. Phys. Rev. **E52**, 6424 (1995)
- [cai76] R.J.R. Cairns, R.H. Ottewill, D.W.S. Osmond, I. Wagstaff: *Studies on the preparation and properties of lattices in nonpolar media*. J. Coll. Interf. Sci. **54**, 45 (1976)
- [car69] N.F. Carnahan, K.E. Starling: *Equation of state for nonattracting rigid spheres*. J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969)
- [car95] M. Carpineti, M. Giglio, V. Degiorgio: *Mass conservation and anticorrelation effects in the colloidal aggregation of dense solutions*. Phys. Rev. **E51**, 590 (1995)
- [che98] Z. Cheng: *Colloidal Hard Sphere Crystallization and Glass Transition*. Thesis, Princeton University, 1998, zitiert nach [aue01]
- [chr84] C. Christiansen: *Untersuchungen über die optischen Eigenschaften von fein vertheilten Körpern*. Ann. Phys. Chem. **23**, 298 (1884); **24**, 493 (1884)
Berichtigung: Ann. Phys. Chem. **24**, 680 (1884)
- [cla95] S.M. Clarke, R.H. Ottewill, A.R. Rennie: *Light scattering studies of dispersions under shear*. Adv. Coll. Interf. Sci. **60**, 95 (1995)
- [coh98] E.G.D. Cohen, R. Verberg, I.M. de Schepper: *Viscosity and diffusion in hard-sphere-like colloidal suspensions*. Physica **A251**, 251 (1998)
- [cot95] X. Cottin, P.A. Monson: *Substitutionally ordered solid solutions of hard spheres*. J. Chem. Physics **102**, 3354 (1995)
- [cot96] X. Cottin, P.A. Monson: *Solid-fluid phase equilibrium for single component and binary Lennard-Jones systems: A cell theory approach*. J. Chem. Phys. **105**, 10022 (1996)

- [cot97] X. Cottin, P.A. Monson: *An application of classical thermodynamics to solid-fluid equilibrium in hard sphere mixtures*. J. Chem. Phys. **107**, 6855 (1997)
- [cou98] T. Coussaert, M. Baus: *Demixing vs freezing of binary hard-sphere mixtures*. J. Chem. Phys. **109**, 6012 (1998)
- [dav98] R.L. Davidchack, B.B. Laird: *Simulation of the hard-sphere crystal-melt interface*. J. Chem. Phys. **108**, 9452 (1998)
- [dav88] K.E. Davis, W.B. Russel: *Sedimentation and crystallization of silica dispersions: Theory and experiment*. Ceramic Trans. **1B**, 693 (1988)
- [daw01] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th. Voigtmann, E. Zaccarelli: *Higher-order glass transition singularities in colloidal systems with attractive interactions*. Phys. Rev. **E63**, 011401 (2001)
- [deg90] V. Degiorgio, G. Banfi, G. Righini, A. Rennie: *Small-angle neutron scattering study of semiconductor microcrystallites in optical glasses*. Appl. Phys. Lett. **57**, 2879 (1990)
- [der97] S. Derber, T. Palberg, K. Schätzel, J. Vogel: *Growth of a colloidal crystallite*. Physica **A235**, 204 (1997)
- [der41] B.V. Derjaguin, L.D. Landau: *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Acta Physicochim. USSR **14**, 633 (1941)
- [dho92] J.K.G. Dhont, C. Smits, H.N.W. Lekkerkerker: *A Time Resolved Static Light Scattering Study on Nucleation and Crystallization in a Colloidal System*. J. Colloid Interface Sci. **152**, 386
- [dho96] J.K.G. Dhont: *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, Amsterdam 1996
- [dic85] E. Dickinson, R. Parker: *Polydispersity and the fluid-crystalline phase transition*. J. Phys. Lett. **46**, L229 (1985)
- [dij98] M. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans: *Phase Behavior and Structure of Binary Hard-Sphere Mixtures*. Phys. Rev. Lett. **81**, 2268 (1998)
- [dij99] M. Dijkstra, R. van Roij, R. Evans: *Direct Simulation of the Phase Behaviour of Binary Hard-Sphere Mixtures: Test of the Depletion Potential Description*. Phys. Rev. Lett. **82**, 117 (1999)
- [din95] A.D. Dinsmore, A.G. Yodh, D.J. Pine: *Phase diagrams of nearly hard-sphere binary colloids*. Phys. Rev. **E52**, 4045 (1995)
- [dix01] N.M. Dixit, C.F. Zukoski: *Kinetics of crystallization in hard-sphere colloidal suspensions*. Phys. Rev. **E64**, 041604 (2001)
- [dui94] J.S. van Duijneveldt: *Phase transitions in colloidal suspensions*, PhD thesis, Utrecht 1994
- [dur00] R.W. Durand, C. Franck: *Surprisingly short-ranged interactions in highly charged colloidal suspensions*. Phys. Rev. **E61**, 6922 (2000)

- [dux97a] C. Dux: *Strukturuntersuchungen an schergeordneten Kolloiddispersionen mittels Lichtstreuung*. Dissertation, RWTH Aachen 1997
- [dux97b] C. Dux, H. Versmold: *Light Diffraction from Shear Ordered Colloidal Dispersions*. Phys. Rev. Lett. **78**, 1811 (1997)
- [ege99] S. Egelhaaf, U. Olsson, P. Schurtenberger, J. Morris, H. Wennerström: *Quantitative measurements of Ostwald ripening using time-resolved small-angle neutron scattering*. Phys. Rev. **E60**, 5681 (1999)
- [ege92] P.A. Egelstaff: *An Introduction to the Liquid state*. Clarendon, Oxford 1992
- [eld95] M.D. Eldridge, P.A. Madden, P.N. Pusey, P. Bartlett: *Binary hard sphere mixtures: a comparison between computer simulation and experiment*. Mol. Phys. **84**, 395 (1995)
- [ell97] M.S. Elliot, B.T.F. Bristol, W.C.K. Poon: *Direct measurement of stacking disorder in hard-sphere colloidal crystals*. Physica **A235**, 216 (1997)
- [ell01a] M.S. Elliot, S.B. Haddon, W.C.K. Poon: *Direct observation of pre-critical nuclei in a metastable hard-sphere fluid*. J. Phys. Condens. Matter **13**, L553 (2001)
- [ell01b] M.S. Elliot, W.C.K. Poon: *Conventional optical microscopy of colloidal suspensions*. Adv. Coll. Interf. Sci. **92**, 133 (2001)
- [eve88] D.H. Everett: *Basic principles of colloid science*. The Royal Society of Chemistry, London 1988
- [eve96] Martin Evers: *Elektrokinetische Charakterisierung kolloidaler Vielteilchensysteme*. Diplomarbeit, Mainz 1996
- [eve98] M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg: *Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres*. Phys. Rev. **E57**, 6774 (1998)
- [eve00] Martin Evers: *geladene Kugeln, Oberflächen, elektrische Felder: Transport und Strukturbildung in kolloidalen Modellsystemen*. Dissertation, Mainz 2000
- [fis67] M.E. Fisher, R.J. Burford: *Theory of Critical-Point Scattering and Correlations. I. The Ising Model*. Phys. Rev. **156**, 583 (1967)
- [fre46] J. Frenkel: *Kinetic theory of liquids*. Oxford University Press, Oxford 1946
- [fre84] D. Frenkel, A.J.C. Ladd: *New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres*. J. Chem. Phys. **81**, 3188 (1984)
- [fre99] D. Frenkel: *Entropy-driven phase transitions*. Physica **A263**, 26 (1999)
- [fuc92] M. Fuchs, I. Hofacker, A. Latz: *Primary Relaxation in a hard-sphere system*. Phys. Rev. **A45**, 898 (1992)
- [fur84] H. Furukawa: *Dynamic-scaling theory for phase separating unmixing mixtures: growth rates of droplets and scaling properties of autocorrelation functions*. Physica **A123**, 497 (1984)

- [fur86] H. Furukawa: *Long-range k^{-d} correlation among droplets in quenched systems in d dimensions*. Phys. Rev. **B33**, 638 (1986)
- [gas01] U. Gasser, E.R. Weeks, A. Schofield, P.N. Pusey, D.A. Weitz: *Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization*. Science **292**, 258 (2001)
- [gas91] A.P. Gast, Y. Monovaukas: *A new growth instability in colloidal crystallization*. Nature **351**, 553 (1991)
- [geb80] W. Gebhardt, U. Krey: *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Vieweg, Braunschweig 1980
- [göt91] W. Götze, in *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, edited by J.-P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin. North-Holland, Amsterdam 1991
- [gra97] L. Gránásy, F. Iglói: *Comparison of experiments and modern theories of crystal nucleation*. J. Chem. Phys. **107**, 3634 (1997)
- [gue90] R. Guenther: *Modern Optics*. John Wiley & Sons, New York 1990
- [hac80] S. Hachisu, S. Yoshimura: *Optical demonstration of crystalline superstructures in binary mixtures of latex globules*. Nature **283**, 188 (1980)
- [här90] W. Härtl, R. Klemp, H. Versmold: *Crystallization and Characterization of Crystallites in Charge Stabilized Suspensions*. Phase Transitions **21**, 229 (1990)
- [hal72] K.R. Hall: *Another hard-sphere equation of state*. J. Chem. Phys. **57**, 2252 (1972)
- [ham97] C. Hammond: *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, Oxford 1997
- [han82] J.P. Hansen, J.B. Hayter: *A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal suspensions*. Mol. Phys. **46**, 651 (1982)
- [han86] J.P. Hansen, I.R. McDonalds: *Theory of simple liquids*. Academic, London 1986
- [han94] H.J. Hanley, G.C. Straty, P. Lindner: *Partial Scattered Intensities from a Binary Suspension of Polystyrene and Silica*. Langmuir **10**, 72 (1994)
- [har95] J.L. Harland, S.J. Henderson, S.M. Underwood, W. van Megen: *Observation of accelerated nucleation in dense colloidal fluids of hard sphere particles*. Phys. Rev. Lett. **75**, 3572 (1995)
- [har97] J.L. Harland, W. van Megen: *Crystallization kinetics of suspensions of hard colloidal spheres*. Phys. Rev. **E55**, 3054 (1997)
- [hay81] J.B. Hayter, J. Penfold: *An analytic structure factor for macroion solutions*. Mol. Phys. **42**, 109 (1981)
- [he96] Y. He, B.J. Ackerson, W. van Megen, S.M. Underwood, K. Schätzel: *Dynamics of crystallization in hard-sphere suspensions*. Phys. Rev. **E54**, 5286 (1996)
- [he97] Y. He, B. Olivier, B.J. Ackerson: *Morphology of Crystals Made of Hard Spheres*. Langmuir **13**, 1408 (1997)
- [hed31] E.S. Hedges: *Colloids*. Edward Arnold, London 1931

- [hel03] L. Helden, R. Roth, G.H. Koenderink, P. Leiderer, C. Bechinger: *Direct Measurement of Entropic Forces Induced by Rigid Rods*. Phys. Rev. Lett. **90**, 048301 (2003)
- [hen96] S.I. Henderson, T.C. Mortensen, S.M. Underwood, W. van Megen: *Effect of particle size distribution on crystallisation and the glass transition of hard sphere colloids*. Physica **A233**, 102 (1996)
- [hen98] S.I. Henderson, W. van Megen: *Metastability and Crystallization in Suspensions of Mixtures of Hard Spheres*. Phys. Rev. Lett. **80**, 877 (1998)
- [hen84] M. Hendrix, A. Leipertz: *Photonenkorrelationsspektroskopie*. Physik in unserer Zeit **15**(3), 68 (1984)
- [hes97] D. Hessinger: *Charakterisierung von Modell-Latex-Suspensionen*. Diplomarbeit, Mainz 1997
- [hes00] D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg: *Independent ion migration in suspensions of strongly interacting charged colloidal spheres*. Phys. Rev. **E61**, 5493 (2000)
- [hey91] A. Heymann: *Mehrfachstreuungsfreie dynamische Lichtstremessungen an wechselwirkenden Kolloiden und deren Auswertung*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität Kiel 1991
- [hey94] A. Heymann, A. Stipp, K. Schätzel: *Scaling in Colloidal Crystallization*. Il nuovo cimento **16D**, 1149 (1994)
- [hey97] A. Heymann: *Statische Lichtstreuung zur Untersuchung von kristallisierenden Hartkugel-Kolloiden*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel 1997
- [hey00] A. Heymann, C. Sinn, T. Palberg: *Particle characterization using multiple scattering decorrelation methods: Hard-sphere model system*. Phys. Rev. **E62**, 813 (2000)
- [hey98] A. Heymann, A. Stipp, C. Sinn, T. Palberg: *Observation of Oriented Close-Packed Lattice Planes in Polycrystalline Hard-Sphere Solids*. J. Colloid Interface Sci. **206**, 119 (1998)
- [hil69] P.A. Hiltner, I.M. Krieger: *Diffraction of light by ordered suspensions*. J. Phys. Chem. **73**, 2386 (1969), zit. nach [wil74]
- [hof00] H.-J. Hoffmann: *Theory for the spectral transmittance of Christiansen filters made of glass beads*. Appl. Phys. **B70**, 853 (2000)
- [hoo68] W.G. Hoover, F.H. Ree: *Melting transition and communal entropy for hard spheres*. J. Chem. Phys. **49**, 3609 (1968)
- [hug95] J.E.Hug, F.Swol, F. Zukoski: *The Freezing of Colloidal Suspensions in Confined Spaces*. Langmuir **11**, 111 (1995)
- [hun99] W.J. Hunt, C.F. Zukoski: *The Equilibrium Properties and Microstructure of Mixtures of Colloidal Particles with Long-Range, Soft Repulsions*. J. Coll. Interf. Sci. **210**, 332 (1999)
- [hun00] N. Hunt, R. Jardine, P. Bartlett: *Superlattice formation in mixtures of hard sphere colloids*. Phys. Rev. **E62**, 900 (2000)

- [ile95] S.M. Illet, A. Orrock, W.C.K. Poon, P.N. Pusey: *Phase behavior of a model colloid-polymer mixture*. Phys. Rev. **E51**, 1344 (1995)
- [imh95] A. Imhof, J.K.G. Dhont: *Experimental Phase Diagram of a Binary Colloidal Hard-Sphere Mixture with a Large Size Ratio*. Phys. Rev. Lett. **75**, 1662 (1995)
- [itc] <http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/it/index.html>
- [kan97] S. Kang, D.E. Day, J.O. Stoffer: *Measurement of the refractive index of glass fibers by the Christiansen-Shelyubskii method*. J. Non-Cryst. Solids **220**, 299 (1997)
- [kas96] A. Kasper, S. Kirsch, F. Renth, E. Bartsch, H. Sillescu: *Development of core-shell colloids to study self-diffusion in highly concentrated dispersions*. Progr. Colloid Polym. Sci. **100**, 151 (1996)
- [kas98] A. Kasper, E. Bartsch, H. Sillescu: *Self-Diffusion in Concentrated Colloid Suspensions Studied by Digital Video Microscopy of Core-Shell Tracer Particles*. Langmuir **14**, 5004 (1998)
- [keg99] W.K. Kegel, H. Reiss, H.N.W. Lekkerkerker: *Freezing Transition in Very Small Systems of Hard Spheres*. Phys. Rev. Lett. **83**, 5298 (1999)
- [kel91] K.F. Kelton: *Crystal Nucleation in Liquids and Glasses*. Solid State Physics **45**, 75 (1991)
- [kir96] S. Kirsch: *Synthese maßgeschneiderter Polymermikronetzwerke zum Studium der Eigenschaften konzentrierter Kolloidsuspensionen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1996
- [kir99] S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, K. Landfester, H.W. Spiess, W. Maechtle: *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 (1999)
- [kön91] P. König: *Rekristallisation von schergeschmolzenen Kolloidsuspensionen*. Diplomarbeit, Universität Konstanz 1991
- [kyr95] A. Kyrilidis, R.A. Brown: *Density-functional theory and atomistic simulation of the hard-sphere melt- solid interface*. Phys. Rev. **E51**, 5832 (1995)
- [lan96]: Landolt Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series III/38: *Optical Constants*. Subvolume B: *Refractive Indices of Organic Liquids*. Springer, Berlin 1996
- [lan02] Landolt Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series IV/18: *Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Subvolume B: *Pure Organic Liquids*. Springer, Berlin 2002
- [lev97] A.C. Levi, M. Kotrla: *Theory and simulation of crystal growth*. J. Phys. Condens. Matter **9**, 299 (1997)

- [lif65] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1963)
- [lin82] H.M. Lindsay, P.M. Chaikin: *Elastic properties of colloidal crystals and glasses*. J. Chem. Phys. **76**, 3774 (1982)
- [liu01] J. Liu, A. Stipp, T. Palberg: *Crystal growth kinetics in deionised two-component colloidal suspensions*. Progr. Colloid Polym. Sci. **118**, 91 (2001)
- [liu02] J. Liu, H.-J. Schöpe, T. Palberg: *Correlations between morphology, phase behaviour and pair interaction in soft sphere solids*. J. Chem. Phys. **116**, 5901 (2002)
- [liu03] J. Liu: *Colloidal Soft Sphere Crystallisation and Phase Behaviour*. Dissertation, Mainz 2003
- [lod98] J.F.M. Lodge, D.M. Heyes: *Structural evolution of phase-separating model colloidal liquids by Brownian dynamics computer simulation*. J. Chem. Phys. **109**, 7567 (1998)
- [loo94] W. Loose, B.J. Ackerson: *Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures*. J. Chem. Phys. **101**, 7211 (1994)
- [löw93] H. Löwen, T. Palberg, R. Simon: *Dynamical Criterion for Freezing of Colloidal Liquids*. Phys. Rev. Lett. **70**, 1557 (1993)
- [löw94] H. Löwen: *Melting, freezing and colloidal suspensions*. Phys. Rep. **237**, 249 (1994)
- [luc63] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau: *Kristallisation übermolekularer Bausteine*. Die Naturwissenschaften **50**, 37 (1963)
- [mar95] D.W.M. Marr: *Toward determining the true hard-sphere interfacial free energy*. J. Chem. Phys. **102**, 8283 (1995)
- [maa97] M.R. Maaroufi: *Mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung kolloidaler Schmelzen*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1997
- [maa98] M.R. Maaroufi, A. Stipp, T. Palberg: *Growth and anisotropic ripening in twinned colloidal crystals*. Prog. Colloid Polym. Sci. **108**, 83 (1998)
- [maa01a] M.R. Maaroufi, A. Stipp, Th. Preis, Th. Palberg: *Bragg-microscopic experiments on solidifying colloidal melts*. Leica Scientific and Technical Information **CDR 5**, 35 (12/2001)
- [maa01b] M.R. Maaroufi, A. Stipp, Th. Preis, Th. Palberg: *Bragg-mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung kolloidaler Schmelzen*. Leica Mitteilungen für Wissenschaft und Technik **CDR 5**, 38 (12/2001)
- [mcr88] R. McRae, A. Haymet: *Freezing of polydisperse hard spheres*. J. Chem. Phys. **88**, 1114 (1988)
- [med03a] M. Medebach, T. Palberg: *Colloidal crystal motion in electric fields*. Colloids Surf. **A222**, 175 (2003)
- [med03b] M. Medebach, T. Palberg: *Phenomenology of colloidal crystal electrophoresis*. J. Chem. Phys. **119**, 3360 (2003)

- [meg91] W. van Megen, P.N. Pusey: *Dynamic light-scattering study of the glass transition in a colloidal suspension*. Phys. Rev. **A43**, 5429 (1991)
- [meg93a] W. van Megen, S. Underwood: *Dynamic-light-scattering study of glasses of hard colloidal spheres*. Phys. Rev. **E47**, 248 (1993)
- [meg93b] W. van Megen, S.M. Underwood: *Change in crystallization mechanism at the glass transition of colloidal spheres*. Nature **362**, 616 (1993)
- [meg94] W. van Megen, S.M. Underwood: *Glass transition in colloidal hard spheres: Measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent intermediate scattering function*. Phys. Rev. **E49**, 4206 (1994)
- [meg98] W. van Megen, T.C. Mortensen, S.R. Williams, J. Müller: *Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition*. Phys. Rev. **E58**, 6073 (1998)
- [meg02] W. van Megen: *Freezing, melting and the glass transition in a suspension of hard spheres*. J. Phys. Condens. Matter **14**, 7699 (2002)
- [mei91] E.J. Meijer, D. Frenkel: *Melting line of Yukawa system by computer simulation*. J. Chem. Phys. **94**, 2269 (1991)
- [mel92] A. Meller, J. Stavans: *Glass Transition and Phase Diagrams of Strongly Interacting Binary Colloidal Mixtures*. Phys. Rev. Lett. **68**, 3646 (1992)
- [mon89] Y. Monovoukas, A.P. Gast: *The experimental phase diagram of charged colloidal suspensions*. J. Colloid Interface Sci. **128**, 533 (1989)
- [mon90] Y. Monovoukas, A. P. Gast: *Microstructure Identification During Crystallization of Charged Colloidal Suspensions*. Phase Transitions **21**, 183 (1990)
- [mor93] I. Moriguchi, K. Kawasaki, T. Kawakatsu: *The effect of size polydispersity in nearly hard sphere colloids*. J. Phys. II (France) **3**, 1179 (1993)
- [mos88] H. O. Moser, O. Fromhein, F. Herrman, H. Versmold: *Multichannel time resolved light scattering from ordered colloidal suspensions*. J. Phys. Chem. **92**, 6723 (1988)
- [mün00] G. Münster, S. Rotsch: *Analytical calculation of the nucleation rate for first order phase transitions beyond the thin wall approximation*. Eur. Phys. J. **C12**, 161 (2000)
- [mur95] M.J. Murray, M.J. Snowden: *The preparation, characterization and applications of colloidal microgels*. Advances in Colloid and Interface Science **54**, 73 (1995)
- [näg96] G. Nägele: *On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions*. Physics Reports **272**, 215 (1996)
- [oko03] K. Okoshi, N. Sano, T. Okumura, A. Tagaya, J. Magoshi, Y. Koike, M. Fujiki, J. Watanabe: *The Christiansen effect of brightly colored colloidal dispersion with an amphiphilic polymer*. J. Coll. Interface Sci. **263**, 473 (2003)
- [oku94] T. Okubo: In: *Macro-ion characterization: from dilute solution to complex fluids*. Schmitz, K.S., Ed.; ACS Symposium Series, 1994, 548, 364

- [oku99a] T. Okubo, A. Tsuchida, T. Okuda, K. Fujitsuna, M. Ishikawa, T. Morita, T. Tada: *Kinetic analyses of colloidal crystallization in microgravity - aircraft experiments*. Colloids and Surfaces **A160**, 311 (1999)
- [oku99b] T. Okubo, A. Tsuchida, T. Kato: *Nucleation and growth processes in the colloidal crystallization of silica spheres in the presence of sodium chloride as studied by reflection spectroscopy*. Colloid Polym. Sci. **277**, 191 (1999)
- [ohn94] R. Ohnesorge, H. Löwen, H. Wagner: *Density functional theory of crystal-fluid interfaces and surface melting*. Phys. Rev. **E50**, 4801 (1994)
- [pal92] T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, E. Simmacher: *Continuous Deionization of Latex Suspensions*. J. Phys. Chem. **96**, 8180 (1992)
- [pal94] T. Palberg, R. Simon, M. Würth, P. Leiderer: *Colloidal suspensions as model liquids and solids*. Progr. Colloid Polym. Sci. **96**, 62 (1994)
- [pal95a] T. Palberg, M. Würth, J. Schwarz, P. Leiderer: *Kinetics of crystal growth in charged colloidal suspensions*. Progr. Colloid Polym. Sci. **98**, 6 (1995)
- [pal95b] T. Palberg, W. Mönch, J. Schwarz, P. Leiderer: *Grain size control in polycrystalline colloidal solids*. J. Chem. Phys. **102**, 5082 (1995)
- [pal95c] T. Palberg, J. Kottal, F. Bitzer, R. Simon, M. Würth, P. Leiderer: *Shear modulus titration in crystalline colloidal suspensions*. J. Colloid Interf. Sci. **168**, 85 (1995)
- [pal95d] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini: *Freezing Transition for Colloids with Adjustable Charge: A Test of Charge Renormalization*. Phys. Rev. Lett. **74**, 4555 (1995)
- [pal97] T. Palberg: *Colloidal Crystallization Dynamics*. Curr. Opinion Colloid Interface Sci. **2**, 607 (1997)
- [pal99] T. Palberg: *Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres*. J. Phys. Condens. Matter **11**, R323 (1999)
- [pat39a] A.L. Patterson: *The Diffraction of X-Rays by Small Crystalline Particles*. Phys. Rev. **56**, 972 (1939)
- [pat39b] A. L. Patterson: *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*. Phys. Rev. **56**, 978 (1939)
- [pau90] S.E. Paulin, B.J. Ackerson: *Observation of a Phase Transition in the Sedimentation Velocity of Hard Spheres*. Phys. Rev. Lett. **64**, 2663 (1990)
- [per58] J.K. Percus, G.Y. Yevick: *Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates*. Phys. Rev. **110**, 1 (1958)
- [pie83] P. Pieranski: *Colloidal crystals*. Contemp. Phys. **24**, 25 (1983)
- [pha96] S.E. Phan, W.B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P.M. Chaikin, J.H. Dunsmuir, R.H. Ottewill: *Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions*. Phys. Rev. **E54**, 6633 (1996)

- [pha98] S. Phan, W.B. Russel, J. Zhu, P.M. Chaikin: *Effects of polydispersity on hard sphere crystals*. J. Chem. Phys. **108**, 9789 (1998)
- [pro99] S. Pronk, D. Frenkel: *Can stacking faults in hard-sphere crystals anneal out spontaneously?* J. Chem. Phys. **110**, 4589 (1999)
- [pus86] P.N. Pusey, W. van Megen: *Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*. Nature **320**, 340 (1986)
- [pus87a] P. N. Pusey, W. van Megen: *Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*. In: S.A. Safran, N.A. Clark (eds.): *Physics of complex and supermolecular fluids*. Wiley, New York 1987
- [pus87b] P. N. Pusey: *The effect of polydispersity on the crystallization of hard spherical colloids*. J. Phys. France **48**, 709 (1987)
- [pus87c] P.N. Pusey, W. van Megen: *Observation of a Glass Transition in Suspensions of Spherical Colloidal Particles*. Phys. Rev. Lett. **59**, 2083 (1987)
- [pus89] P.N. Pusey, W.v. Megen, P. Bartlett, B.J. Ackerson, J.G. Rarity, S.M. Underwood: *Structure of Crystals of Hard Colloidal Spheres*. Phys. Rev. Lett. **63**, 2753 (1989)
- [pus91] P. N. Pusey: *Colloidal suspensions*. In: J.P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin (eds.): *Liquids, Freezing and Glass Transition*. 51st Le Houche Sommer School 1989. Elsevier, Amsterdam 1991, p. 763
- [rob88] M.O. Robbins, K. Kremer, G.S. Grest: *Phase diagram and dynamics of Yukawa systems*. J. Chem. Phys. **88**, 3286 (1988)
- [ren96] F. Renth, E. Bartsch, A. Kasper, S. Kirsch, S. Stölken, H. Sillescu, W. Köhler, R. Schäfer: *The effect of internal architecture of polymer micronetwork colloids on the dynamics in highly concentrated dispersions*. Prog. Colloid Polym. Sci. **100**, 127 (1996)
- [rip96] M.S. Ripoll, C.F. Tejero, M. Baus: *A theoretical estimate of the Wilson-Frenkel kinetics of colloidal crystal growth in charge-stabilized dispersions*. Physica **A234**, 311 (1996)
- [rog84] F.J. Rogers, D.A. Young: *New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids*. Phys. Rev. **A30**, 999 (1984)
- [rot03] Dr. Roland Roth, Institut für theoretische und angewandte Physik, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung
- [rus89] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter: *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge 1989
- [rus90] W. B. Russel: *On the dynamics of the disorder-order transition*. Phase Transitions **21**, 127 (1990)
- [san95] S. Sanyal, A.K. Sood: *Brownian dynamics simulation of dense binary colloidal mixtures. I. Structural evolution and dynamics*. Phys. Rev. **E52**, 4154 (1995)

- [sau99] B.R. Saunders, B. Vincent: *Microgel Particles as model colloids: theory, properties and applications*. Advances in Colloid and Interface Science **80**, 1 (1999)
- [sch92] K. Schätzel, B.J. Ackerson: *Observation of density fluctuations during crystallization*. Phys. Rev. Lett. **68**, 337 (1992)
- [sch93a] K. Schätzel, B.J. Ackerson: *Density fluctuations during crystallization of colloids*. Phys. Rev. **E48**, 3766 (1993)
- [sch93b] K. Schätzel, B. Ackerson: *Crystallization of Hard Sphere Colloids*. Physica Scripta **T49**, 70 (1993)
- [sch96] K. Schätzel: *Kinetics of colloidal crystallization*. In: A.K. Arora (ed.): *Ordering and phase transitions in charged colloids*. VCH Publishers, New York 1996
- [sch00] Hans-Joachim Schöpe: *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*. Dissertation, Mainz 2000
- [sch01] A.B. Schofield: *Binary hard-sphere crystals with the cesium chloride structure*. Phys. Rev. **E64**, 051403-1 (2001)
- [seg95] P.N. Segrè, O.P. Behrend, P.N. Pusey: *Short-time Brownian motion in colloidal suspensions: Experiment and simulation*. Phys. Rev. **E52**, 5070 (1995)
- [sim93] R. Simon, T. Palberg and P. Leiderer: *Structurally determined Brownian dynamics in ordered colloidal suspensions: Self-diffusion in fluid, supercooled, and crystalline phases*. J. Chem Phys. **99**, 3030 (1993)
- [sin01] C. Sinn, A. Heymann, A. Stipp, T. Palberg: *Solidification kinetics of hard-sphere colloidal suspensions*. Progr. Colloid Polym. Sci. **118**, 266 (2001)
- [soo91] A.K. Sood: *Structural Ordering in Colloidal Suspensions*. Solid State Physics **45**, 2 (1991)
- [sog90] I.S. Sogami, T. Yoshiyama: *Kossel Line Analysis On Crystallization In Colloidal Suspensions*. Phase Transitions **21**, 183 (1990)
- [sta71] H.E. Stanley: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, New York 1971
- [sti95] A. Stipp: *Simultane Bragg- und Kleinwinkelllichtstreuung an hartkugelhähnlichen Kolloidsystemen*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1995
- [sti00] A. Stipp, Chr. Sinn, T. Palberg, I. Weber, E. Bartsch: *Crystallizing polystyrene microgel colloids*. Progr. Colloid Polym. Sci. **115**, 59-65 (2000)
- [stö95] S. Stölken, E. Bartsch, H. Sillescu, P. Lindner: *Spherical polymer micronetwork colloids – A small-angle scattering study*. Progr. Colloid Polym. Sci. **98**, 155 (1995)
- [thi63] E. Thiele: *Equation of state for hard spheres*. J. Chem. Phys. **39**, 474 (1963)
- [tri97] E. Trizac, M.D. Eldridge, P.A. Madden: *Stability of the AB crystal for asymmetric binary hard sphere mixtures*. Mol. Phys. **90**, 675 (1997)
- [und94] S.M. Underwood, J.R. Taylor, W. van Megen: *Sterically Stabilized Colloidal Particles as Model Hard Spheres*. Langmuir **10**, 3550 (1994)

- [und95] S.M. Underwood, W. van Meegen, P.N. Pusey: *Observation of colloidal crystals with the cesium chloride structure*. Physica **A221**, 438 (1995)
- [ver00] R. Verberg, I.M. de Schepper, E.G.D. Cohen: *Diffusion of concentrated neutral hard-sphere colloidal suspensions*. Phys. Rev. **E61**, 2967 (2000)
- [ver95] N.A.M. Verhaegh, J.S. van Duijneveldt, A. van Blaaderen, H.N.W. Lekkerkerker: *Direct observation of stacking disorder in a colloidal crystal*. J. Chem. Phys. **102**, 1416 (1995)
- [ver48] E.J.W. Verwey, J.T. Overbeek: *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam 1948
- [voe91] L.P. Voegtli, C.F. Zukoski: *A perturbation treatment of the order/disorder phase transition in colloidal suspensions*. J. Colloid Interface Sci. **141**, 79 (1991)
- [vri76] A. Vrij: *Polymers at interfaces and the interactions in colloidal dispersions*. Pure Appl. Chem. **48**, 471 (1976)
- [web02] I. Weber, Institut für physikalische Chemie, Universität Mainz, persönliche Mitteilung.
- [wer63] M.S. Wertheim: *Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres*. Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963)
- [wet00] Patrick Wette: *Eigenschaften kolloidaler Festkörper: Nanokristalle, Mischkristalle, Gläser*. Diplomarbeit, Mainz 2000
- [wet01] P. Wette, H.J. Schöpe, R. Biehl, T. Palberg: *Conductivity of deionised two-component colloidal suspensions*. J. Chem. Phys. **114**, 7556 (2001)
- [wet02] P. Wette, Persönliche Mitteilung, Universität Mainz 2002
- [wet03] P. Wette, H.J. Schöpe, Th. Palberg: *Experimental determination of effective charges in aqueous suspensions of colloidal spheres*. Colloids Surf. **A222**, 311 (2003)
- [wil74] R. Williams, R.S. Crandall: *The structure of crystallized suspensions of polystyrene spheres*. Physics Letters **48A**, 225 (1974)
- [woo81] L.V. Woodcock: *Glass transition in the hard-sphere model and Kauzmann's paradox*. Ann. N.Y. Acad. Sci. **371**, 274 (1981)
- [woo97] L.V. Woodcock: *Entropy difference between the face-centered cubic and hexagonal close-packed crystal structures*. Nature **385**, 141 (1997)
- [wür95a] M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, T. Palberg: *Growth kinetics of body centered cubic colloidal crystals*. Phys. Rev. **E52**, 6415 (1995)
- [wür95b] M. Würth: *Untersuchungen zum Erstarrungs- und Fließverhalten metastabiler kolloidaler Schmelzen*. Dissertation, Universität Konstanz 1995
- [you79] D.A. Young, B.J. Alder: *Studies in molecular dynamics. XVII. Phase diagrams for "step" potentials in two and three dimensions*. J. Chem. Phys. **70**, 473 (1979)
- [zan00] R. Zangi, S.A. Rice: *Hexagonal to square lattice conversion in bilayer systems*. Phys. Rev. **E61**, 671 (2000)

-
- [zhu97] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W.B. Russel, P.M. Chaikin: *Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity*. Nature **387**, 883 (1997)