

**Optische Mikroskopie an kolloidalen
Suspensionen unter
Nichtgleichgewichtsbedingungen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Ralf Biehl

Mainz, Oktober 2001

Termin der mündlichen Prüfung 18.2.2002

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	5
2	KOLLOIDALE SUSPENSIONEN: BEGRIFFSBESTIMMUNG, BEOBACHTUNGSMETHODEN, PRÄPARATION	9
2.1	DEFINITION, STABILISIERUNG, POTENTIALE	9
2.2	LICHTSTREUUNG: FORM- UND STRUKTURUNTERSUCHUNG	15
2.3	LICHTMIKROSKOPISCHE GRUNDLAGEN.....	23
2.3.1	<i>Grundbegriffe der Mikroskop-Optik</i>	23
2.3.2	<i>Kontrastmechanismen</i>	29
2.4	PRÄPARATION DER KOLLOIDALEN SUSPENSIONEN	33
3	STAND DER FORSCHUNG	41
3.1	SUSPENSIONEN IM THERMODYNAMISCHEN GLEICHGEWICHT	41
3.2	SUSPENSIONEN UNTER SCHERUNG	44
3.2.1	<i>Viskoelastizität von Suspensionen</i>	44
3.2.2	<i>Rheometerbauarten</i>	47
3.2.3	<i>Strukturen und Schermechanismen</i>	49
3.2.4	<i>Strukturfaktoren unter Scherung</i>	55
4	MIKROSKOPIE AN SPEZIELLEN KOLLOIDALEN SYSTEMEN	63
4.1	PHASENKONTRAST- UND DIFFERENTIELLE INTERFERENZKONTRAST-MIKROSKOPIE AN MIKRONETZTEILCHEN: KORNGRENZEN.....	63
4.2	DURCHLICHT-MIKROSKOPIE AN EINGETROCKNETEN LAGENSTRUKTUREN: EINGESCHRÄNKTE GEOMETRIE	70
4.3	POLARISATIONS-MIKROSKOPIE AN KOLLOIDALEN KRISTALLEN: SALZKONZENTRATIONSGRADIENTEN	77
4.4	BRAGG-MIKROSKOPIE: KRISTALLISATION NACH SCHERSCHMELZEN.....	84
5	FOURIER- UND ULTRAMIKROSKOPIE AN GESCHERTEN SUSPENSIONEN	87
5.1	APARATIVER AUFBAU UND BILDENTSTEHUNG	87
5.1.1	<i>Das Platte-Platte Rheometer</i>	87
5.1.2	<i>Realisierung der inversen Ultramikroskopie</i>	96
5.1.3	<i>Realisierung der Fourier-Mikroskopie</i>	105
5.2	FOURIER-MIKROSKOPIE	111
5.2.1	<i>Statische Lichtstreuung zur Strukturbestimmung</i>	111

5.2.2	<i>Dynamische Aspekte</i>	113
5.2.3	<i>Experimentelle Besonderheiten</i>	116
5.3	ULTRAMIKROSKOPIE	117
5.3.1	<i>Teilchenidentifikation und Ensemblebetrachtung</i>	117
5.3.2	<i>Lokale Bewegungsmechanismen</i>	128
5.3.3	<i>Strukturelle Betrachtungen</i>	134
5.3.4	<i>Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm</i>	140
6	MORPHOLOGIE UND ENTWICKLUNG DER GLEICHGEWICHTSPHASE	
	NACH SCHERUNG	147
6.1	MORPHOLOGIE UNTER SCHERUNG.....	147
6.2	MORPHOLOGIE NACH SCHERUNG	149
7	RESÜMEE UND AUSBLICK	159
8	KURZZUSAMMENFASSUNG	165
9	ANHANG	167
10	LITERATUR	180

1 Einleitung

Gleichgewichtszustände nehmen in der wissenschaftlichen Modellbildung eine ausgezeichnete Stellung ein, da abgeschlossene physikalische Systeme immer einem langzeitstabilen Gleichgewicht zustreben. Die physikalischen Größen sind in Gleichgewichtszuständen geeignet definiert, durch die Präparation der experimentellen Bedingungen im Experiment gezielt beeinflussbar und durch Messung zugänglich. Unter speziellen Bedingungen können auch metastabile Gleichgewichtszustände präpariert und untersucht werden. In Theorie und Experiment sind diese Zustände elementar zu analysieren und erlauben einen Einblick in die Wirkungszusammenhänge der physikalischen Prinzipien. Vor dem Erreichen der langzeitstabilen Gleichgewichtszustände durchlaufen die physikalischen Systeme eine Phase, in der die Versuchsbedingungen nicht konstant und zum Teil unbestimmt sind. Ein solcher Zustand unterliegt einer ständigen Veränderung der physikalischen Parameter, der diesen Nichtgleichgewichtszustand charakterisiert.

Nichtgleichgewichtsbedingungen sind allerdings nicht nur als Weg ins Gleichgewicht zu verstehen. So eröffnen zeitlich begrenzte Störungen den Zugang zu Relaxationsprozessen, wie z. B. der Kristallisationskinetik. Die Beeinflussung eines Systems durch eine kontinuierliche äußere Störung kann die Relaxation in den Gleichgewichtszustand permanent verhindern. Eine solche Störung kann als zusätzliches Potential in der Zustandssumme der Thermodynamik berücksichtigt werden [1]. Die Folge ist eine Veränderung des ursprünglichen Gleichgewichtszustandes zu einem neuen durch das äußere Feld bestimmten langzeitstabilen Zustand als gehemmtes Gleichgewicht. Äußere Felder können z. B. elektrischer (Elektrophorese), mechanischer (Scherung) oder auch geometrischer (Wand, eingeschränktes Volumen) Natur sein, wie sie derzeit z. B. im neuen Transregio Sonderforschungsbereich „Colloidal soft matter under external control“ untersucht werden. Die dynamischen und strukturellen Reaktionen eines Systems auf derartige Störung sind von besonderem Interesse, um Erkenntnisse über die dynamischen Prozesse zu erlangen. Diese Erkenntnisse können zur gezielten Veränderung der Struktur kolloidaler Systeme ausgenutzt werden.

Kolloidale Systeme sind in diesem Zusammenhang als Modellsystem und als eigene Materialklasse von besonderem Interesse, da die relevanten Zeit- und Längenskalen in einem experimentell leicht zugänglichen Bereich angesiedelt sind. Die Partikelgrößen liegen im Bereich

von einigen Nanometern bis Mikrometern. Die Packungsdichte der Partikel eines Kolloids kann von der dichten Packung mit Kontakt der Partikel bis zu einzelnen Partikeln in stark verdünnten Dispersionen variiert werden. Die kolloidalen Strukturen liegen dadurch typisch auf Längenskalen, welche sich mit sichtbarem Licht beobachten lassen. Die relevanten Zeitskalen lassen sich in einem weiten Bereich verändern. Durch Variation der Partikelgröße lässt sich die Selbstdiffusion der Partikel z. B. um mehrere Größenordnungen variieren. Interessant ist auch die Möglichkeit die Wechselwirkung der Partikel untereinander von z. B. einer kurzreichweitigen Harte-Kugel-Wechselwirkung zu einer langreichweitigen Wechselwirkung, wie der elektrostatischen Wechselwirkung geladener Kugeln, zu verändern. An kolloidalen Systemen lassen sich somit Vorgänge beobachten, welche in atomaren Systemen zu schnell ablaufen, um sie zeitaufgelöst zu untersuchen (z. B. Kristallisation). Auch geometrische Einschränkungen sind bei Partikelabständen im Mikrometerbereich gezielt präparierbar und dadurch für Untersuchungen zugänglich.

Die optische Mikroskopie stellt für kolloidale Systeme eine herausragende Untersuchungsmethode dar. Direkt abbildende Verfahren wie die Elektronenmikroskopie oder die Rasterkraftmikroskopie können hochauflösende Abbildungen erzeugen, jedoch ist die Dynamik präparationsbedingt nur schwer zugänglich. Streumethoden liefern Information über große Ensemble (Neutronenstreuung, Kleinwinkel-Röntgenstreuung) und können auch Informationen über die Dynamik liefern (dynamische Lichtstreuung), jedoch erfolgt die Beobachtung im reziproken Raum. Die optische Mikroskopie ermöglicht die zeitaufgelöste Beobachtung makroskopischer Strukturen ebenso, wie die Beobachtung von einzelnen Partikeln. Die Fourier-Mikroskopie kann analog zu den Streumethoden den reziproken Raum abbilden. Die mikroskopische Abbildung kann durch die Verwendung unterschiedlicher Kontrastmechanismen verschiedene Bereiche hervorheben. Interessiert z. B. die Kristallstruktur, so kann die Polarisationsmikroskopie unter geeigneten Bedingungen die lokale Orientierung abbilden oder bei gleichbleibender Orientierung eine Veränderung der Gitterkonstante aufzeigen. Phasenkontrast und DIC-Mikroskopie bilden Inhomogenitäten wie z. B. die Korngrenzen ab. Zeitaufgelöste Beobachtungen können die Umwandlung in den Gleichgewichtszustand (Kristallisation) direkt lokal abbilden und Beobachtungen im Gleichgewicht können die Veränderungen durch eine äußere Störung aufzeigen. Die hochauflösende Mikroskopie kann die lokale Reaktion einzelner Teilchen des Gesamtsystems oder die Struktur eines ganzen Ensembles von Teilchen zugänglich machen. Systeme, deren Nichtgleichgewichtszustand durch räumliche Inhomogenität ausgezeichnet sind, können in ihrer Morphologie lokal abgebildet werden.

In der vorliegenden Arbeit werden kolloidale Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen untersucht. Die verschiedenen Kontrastverfahren und Mikroskopiermethoden sollen hier verwendet werden, um unterschiedliche Aspekte der Struktur und Strukturveränderung in Abhängigkeit von den äußeren Einflüssen sichtbar zu machen, welche das Nichtgleichgewicht verursachen. Hier wird im Besonderen auf die Methoden zur Kontrastierung und die dadurch erzielbare Information eingegangen. Mit phasensensitiven Kontrastierverfahren werden die Korngrenzen zwischen Kristalliten nach der Kristallisation analysiert, um den Streumechanismus der Kleinwinkelstreuung an Mikronetzteilchen zu identifizieren. Die Wirkung einer eingeschränkten Geometrie nach Eintrocknung einer Suspension inklusive der besonders interessierenden inneren Struktur einzelner Bereiche wird mit Hilfe der Durchlichtmikroskopie untersucht. Mittels der Polarisationsmikroskopie wird die Veränderung der kristallinen Struktur im Bereich eines Salzkonzentrationsgradienten erfasst.

Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf der Struktur unter und nach Scherung. Hierzu wurde eine optische Scherzelle konstruiert, welche die fourier-mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchungen der Struktur unter konstanter Scherung erlaubt. Es existieren hinsichtlich des Schermechanismus hexagonaler Lagen nur einfache aus Streuexperimenten resultierende Modellvorstellungen, die hier mit der hochauflösenden Mikroskopie überprüft und einer direkten Untersuchung unterzogen werden sollen. Der Einfluss der beschränkenden Zellgeometrie ist bislang unzureichend untersucht. Es werden die ersten direkten Beobachtungen des Gleitmechanismus verscherter Ebenen auch in Abhängigkeit von Suspensionsparametern präsentiert. Unklar ist bisher auch der Relaxationsmechanismus von der metastabilen hexagonalen Lagenphase nach Scherung in die stabile bcc Phase.

Im folgenden Kapitel erfolgt eine allgemeine Einführung zum Thema Kolloide (Definition und Abgrenzung) mit den wichtigsten Untersuchungsmethoden (Streuung und Mikroskopie) und Präparationsmethoden (Präparation im Umpumpkreislauf mit Charakterisierung). Anschließend wird in Kapitel 3 das Gleichgewichtsverhalten und die bisherigen hier besonders interessierenden Erkenntnisse über die Strukturen unter Scherung im Vergleich mit der Theorie sowie die Untersuchungsmethoden erläutert. Kapitel 4 zeigt spezielle kolloidale Systeme, um die Leistungsfähigkeit der optischen Mikroskopie zur Strukturuntersuchung im Nichtgleichgewicht zu demonstrieren. Als besonderer Punkt erfolgt in Kapitel 5 die Untersuchungen der kolloidalen Suspension unter Scherung. Die Morphologie der Suspension unter Scherung und nach Scherung wird in Kapitel 6 mittels der Bragg-Mikroskopie untersucht. Im Anschluss folgt nach einem Resümee eine Kurzzusammenfassung.

2 Kolloidale Suspensionen: Begriffsbestimmung, Beobachtungsmethoden, Präparation

2.1 Definition, Stabilisierung, Potentiale

Kolloide

Kolloide sind ein fester Bestandteil unserer alltäglichen Umgebung und werden täglich von uns benutzt, ohne dass sie als solche wahrgenommen werden. Dies liegt an der allgemeinen Unkenntnis, was Kolloide sind. Generell steht der Begriff Kolloide für Mischungen unterschiedlicher Phasen ineinander, typisch bestehend aus einer kontinuierlichen Phase, dem Dispersionsmedium, und einer dispergierten Phase. Die Größe der Partikel der dispergierten Phase reicht von 1 nm bis zu 10 μm . Limitiert wird der Größenbereich einerseits durch die Forderung einer Mindestgröße, um die kontinuierliche Phase als einfaches Kontinuum zu beschreiben, und andererseits durch eine maximale Größe, bei welcher noch eine Brownsche Bewegung der dispergierten Phase zustande kommt [2, 3]. Damit sind die Kolloide zwischen den Mischungen auf molekularer Ebene (z. B. echte Lösungen, Gasgemische und Legierungen), deren Eigenschaften durch die Molekülstruktur der beteiligten Substanzen bestimmt sind, und den makroskopischen oder korpuskulardispersen Gemischen, deren Verhalten durch die Volumeneigenschaften der Bestandteile geprägt sind, einzuordnen. Dieser Bereich wird auch oft als mesoskopisch bezeichnet. Eine Klassifizierung der Kolloide erfolgt nach den Aggregatzuständen der beteiligten Phasen. In Tabelle 1 sind einige Kolloide entsprechend eingeordnet.

kontinuierliche Phase	dispergierte Phase		
	fest	flüssig	gasförmig
fest	Keramik	Gele	Schaumstoffe
flüssig	Suspensionen Blut, Tinte, Zahnpasta	Emulsionen, Margarine, Milch, Creme	flüssiger Schaum, Rasierschaum
gasförmig	Aerosole Rauch	Aerosole, Nebel	

Tabelle 1: Klassifizierung der Kolloide nach den beteiligten Phasen mit häufig vorkommenden Beispielen

Im weiteren soll hier nur noch auf Suspensionen, speziell sphärische, feste Partikel dispergiert in einem flüssigen Medium, eingegangen werden. Es existieren viele unterschiedliche kolloidale Modellsysteme aus Metallen, wie Gold und Silber, oder Nichtmetallen wie Kohlenstoff oder Selen. Die meistbenutzten sphärischen Partikelarten sind z. B. Silicat-Partikel, PMMA-Partikel (poly-[methacrylat]=Plexiglas) und Polystyrolpartikel, welche in dieser Arbeit verwendet werden. Herstellungsverfahren sind z. B. die Emulsionspolymerisation bei PMMA- und Polystyrolpartikeln [4] oder die Stöber-Synthese bei Silicatpartikeln [5, 6]. Der Zusammenhalt der partikelbildenden Stoffe kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden. Silikat Partikel bestehen z. B. aus kovalent gebundenen Siliziumoxidverbindungen, welche in dem amorphen Netzwerk den Zusammenhalt vermitteln. Im Gegensatz dazu werden PMMA-Partikel in Wasser durch die resultierende Kraft aus der Minimierung der Grenzfläche zwischen beiden Stoffen zusammengehalten, was auf der geringen Löslichkeit von PMMA in Wasser beruht. Der gleiche Stoff PMMA quillt in einem guten apolaren Lösungsmittel, wie Benzol, zu einer weichen und deformierbaren Kugel. Um ein vollständiges Auseinanderfallen der Partikel zu verhindern, müssen im letzten Fall die einzelnen Polymerketten miteinander vernetzt werden. In jüngster Zeit wurden die Herstellungsverfahren in unterschiedlicher Weise modifiziert um die Kolloideigenschaften zu verändern. Als Beispiel seien Kolloide mit Kern-Schale Struktur [7], temperaturabhängiger Größe [8] und variabler Oberflächenladung [9] genannt.

Welche Kräfte spielen in diesen Größenbereichen eine Rolle?

Die thermische Energie kann als eine Brownsche Kraft mit der Größenordnung $O(kT/a)$ angenommen werden, mit a als einer relevanten Längeskala, k als Boltzmann-Konstante und T als Temperatur. Die Polarisierbarkeit der benutzten Materialien ist durch die induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verantwortlich für die Van-der-Waals-Wechselwirkung, welche für makroskopische Körper von der Ordnung $O(A_H/a)$ ist, mit A_H als der Hamaker-Konstante. Die Hamaker-Konstante A_H ist abhängig von der Geometrie der wechselwirkenden Partikel und der Polarisierbarkeit der Materialien. Es gilt für die relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_M und ϵ_P von Medium und Partikel:

$$A_H \propto \left(\frac{\epsilon_P - \epsilon_M}{\epsilon_P + \epsilon_M} \right)^2 \quad \text{F 1}$$

Dies ermöglicht durch eine Brechungsindexanpassung von Partikel und Medium die Reduzierung der Van-der-Waals-Wechselwirkung. Elektrostatische Kräfte zwischen den Partikeln werden durch Ionen im Medium abgeschwächt und sind von der Größenordnung $O(\epsilon\epsilon_0\zeta^2)$ mit

ζ als elektrostatischem Potential der Partikel und der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon\epsilon_0$ des Mediums. Auf diese wird später noch näher eingegangen. Viskose Kräfte sind von der Ordnung $O(\mu aU)$ mit μ als Viskosität des Mediums und U als Geschwindigkeit. Trägheitskräfte sind von der Ordnung $O(a^2\rho U)$. Die Schwerkraft aufgrund des Unterschiedes zwischen Partikeldichte und Mediumsdichte $\Delta\rho$ hat die Ordnung $(a^3\Delta\rho g)$. Tabelle 2 zeigt typische Werte für die bestimmenden Parameter und vergleicht die relevanten Kräfte.

$\frac{\text{elektrostatische Kraft}}{\text{Brownsche - Kraft}}$	$\frac{\epsilon\epsilon_0\zeta^2}{kT}$	$\approx 10^8$
$\frac{\text{van - der - Waals - Kraft}}{\text{Brownsche - Kraft}}$	$\frac{A_H}{kT}$	≈ 1
$\frac{\text{elektrostatische Kraft}}{\text{Viskose - Kraft}}$	$\frac{kT}{\mu U a^2}$	≈ 1
$\frac{\text{Schwerkraft}}{\text{Viskose - Kraft}}$	$\frac{a^3\Delta\rho g}{\mu U a}$	≈ 0.1
$\frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Viskose - Kraft}}$	$\frac{\rho a^2 U^2}{\mu U a}$	$\approx 10^{-12}$

Tabelle 2: Größenverhältnis der relevanten Kräfte kolloidaler Partikel; $a=1\mu\text{m}$, $\mu=10^{-3}\text{ kg/ms}$, $U=10^{-6}\text{ m/s}$, $\rho=10^3\text{ kg/m}^3$, $\Delta\rho/\rho=10^{-2}$, $g=10\text{ m/s}^2$, $A_H=10^{-20}\text{ Nm}$, $\zeta=50\text{ mV}$, $\epsilon=100$ [10]. Die angegebenen Werte entsprechen etwa den Größen bei Polystyrol Partikeln.

Es zeigt sich im Vergleich der Größenverhältnisse, dass die abstoßenden Kräfte dominieren. Die Trägheitskraft spielt offensichtlich keine Rolle. Die Schwerkraft ist hier von untergeordneter Bedeutung, doch kann sie bei anderer Wahl der Parameter z. B. $\Delta\rho/\rho=1$ für Silikat-Partikel oder wesentlich größere Längenskala a von Bedeutung sein. Dies wird in diesen Fällen als Sedimentation beobachtet und kann durch Erhöhung von g in Zentrifugen ausgenutzt werden. Viskose-Kräfte und Brownsche-Kräfte haben die gleiche Stärke doch die elektrostatische Kraft scheint zu überwiegen.

Unter den obigen Bedingungen sollten die Partikel also eine abstoßende Kraft aufeinander ausüben und nicht koagulieren, ein Sachverhalt den ein Kolloid als stabil kennzeichnet. Hier wurde noch nicht auf die unterschiedlichen Reichweiten der Kräfte eingegangen. So ist die elektrostatische Kraft von der Ladung abhängig und kann in ihrer Reichweite durch die Zugabe von Salz variiert werden, wodurch sich die Kräfteverhältnisse verändern. Damit können die Partikeleigenschaften gezielt verändert werden um die Veränderung der Kolloideigenschaften zu untersuchen.

Stabilisierung und Potentialverlauf

Das einfachste Modell um ein Kolloidteilchen zu beschreiben besteht aus einer massiven Kugel mit Radius R . Die Wechselwirkung dieser Kugeln miteinander wird beschrieben durch ein Harte-Kugel-Potential zusammen mit einer attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung. Das Harte-Kugel-Potential ist unendlich für Abstände kleiner als der Partikeldurchmesser und Null sonst. Ursache dafür ist die Bornsche-Abstoßung der Elektronenhüllen, welche auch wie im Lenard-Jones-Potential durch einen abstoßenden r^{-12} Term beschrieben werden kann. Die anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkung hat nur eine geringe Reichweite, typisch für Dipol-Dipol Wechselwirkungen, welche der reziproken 3. Potenz des Abstandes folgen. Um eine Destabilisierung der Suspension, also Koagulation, zu verhindern müssen die Partikel daran gehindert werden in diesen Bereich einzudringen. Es existieren hier 2 Konzepte um dies zu erreichen:

- Sterische/entropische Stabilisierung

Hier werden kurze Polymerketten (z. B. Seifen) an der Oberfläche des Partikels entweder chemisch gebunden oder adsorbiert. Ist das Medium ein gutes Lösungsmittel für die Polymerketten, so stellen sich diese an der Oberfläche auf. Aufgrund der Verringerung der Entropie bei Annäherung der Partikeloberflächen entsteht eine kurzreichweitige, repulsive Wechselwirkung.

- Ladungsstabilisierung

Sie basiert auf der abstoßenden Wirkung gleichartig geladener Oberflächen. Die Ladung kann durch Zugabe von Salzen aufgebracht werden, deren Ionen eine unterschiedliche Adsorption an der Oberfläche aufweisen. Eine andere Möglichkeit besteht in der chemischen Bindung von Säure- oder Basegruppen an die Oberfläche. Durch Dissoziation entstehen die Ladungen an der Oberfläche deren Gegenionen in der Nähe der Oberfläche zu finden sind und bei sehr großen Abständen für Ladungsneutralität sorgen. Detailliertere Mechanismen sind z. B. von Hunter [11] beschrieben worden.

Die sterisch stabilisierten Partikel können, wegen der kurzen Reichweite der Polymerketten, idealisiert als Harte-Kugeln betrachtet werden. Die Verwendung langer Polymerketten führt hier zu einer Aufweichung des Harte-Kugel-Verhaltens.

Die Beschreibung von ladungsstabilisierten Partikeln ist wegen der Berücksichtigung der umgebenden Gegenionen und der größeren Reichweite komplexer. Ein Bild der Ladungsverteilung um ein Partikel inklusive der Entwicklung bis zum heutigen Stand liefert z. B. Hunter [12]. An eine geladene Oberfläche mit echten Oberflächenladungen grenzt eine Schicht von fest angelagerten Gegenionen, welche zusammen die sogenannte Sternschicht bilden. Die

folgende Scherschicht besteht aus mobilen Ionen, deren Gesamtheit aber in der direkten Umgebung der Oberfläche bleibt. Ein Austausch der einzelnen Ionen dieser Schicht mit der Umgebung ist möglich. Der folgende Bereich wird aus Ionen gebildet, die sich frei mit ihrer Volumenmobilität bewegen können. Dieser Bereich inklusive der Scherschicht wird diffuse Doppelschicht genannt und durch das Gouy-Chapman Model beschrieben [13, 14]. Gouy und Chapman schlugen unabhängig voneinander vor, dass die Ionen im elektrischen Feld der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht sind. Somit werden Potential und Konzentrationsverteilung durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung bestimmt. Für diese gilt

$$\Delta\Psi(r) = -\frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i n_i q_i \exp\left(-\frac{q_i e \Psi(r)}{k_B T}\right) \quad \text{F 2}$$

mit der Elementarladung e , der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon\epsilon_0$, $k_B T$ als thermischer Energie und $n_i q_i$ als Produkt von Anzahldichte n und Ladung q der Ionensorte i . Dies ist insoweit für beliebige Oberflächen gültig, jedoch ergibt sich für das eindimensionale Problem (ebene Oberfläche) eine analytische Lösung, welche auch von Gouy und Chapman bereits verwandt wurde. Eine detailliertere Beschreibung, mitsamt der nötigen Kritik (z. B. Punktladung, keine Wechselwirkung der Ionen untereinander) an diesem doch sehr erfolgreich angewandten Model, ist ebenfalls bei Hunter [12] zu finden.

Insgesamt ergibt sich das Potential einer geladenen Oberfläche als DLVO-Potential [15] entsprechend der Addition von Harte-Kugel-Potential, Van-der-Waals-Attraktion und einer Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung zu

$$\Psi(r)_{DLVO} = \begin{cases} \infty & \text{für } r < 2R \\ \Psi(r) + V_{vdW} & \text{für } r > 2R \end{cases} \quad \text{F 3}$$

Dieses Potential beschreibt den Einfluss von Van-der-Waals-Attraktion und repulsiver Elektrostik, wodurch Stabilität und Koagulation kolloidaler Suspensionen erklärt werden konnten. Für ein Paar sphärische Partikel ist in Abbildung 1 die potentielle Energie mit den verschiedenen Anteilen, welche aus dem DLVO-Potential resultieren, gegeben.

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung ist im dreidimensionalen Fall sphärischer Partikel leider nicht geschlossen lösbar, so dass nur numerische Lösungen der Gleichung gefunden werden können. Um eine handhabbare Beschreibung des Partikelpotentials für sphärische Partikel zu erhalten wird die Poisson-Boltzmann-Gleichung linearisiert (Debye-Hückel-Näherung). Für $q_e \Psi(r)/k_B T < 1$, also Feldenergien kleiner als die thermische Energie $k_B T$, ergibt unter Ausnutzung der Ladungsneutralität $0 = \sum_i n_i q_i$

$$\Delta\Psi(r) = \kappa^2 \cdot \Psi(r) \quad \text{F 4}$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} (n \cdot Z + c_s \cdot 2 \cdot N_A + c_0) \quad \text{F 5}$$

mit κ als reziproker Debyescher Abschirmlänge, Z als Ladungszahl der Partikel mit Konzentration n , c_s als Konzentration zusätzlichen Salzes, N_A als Avogadro-Konstante und c_0 als Konzentration der dissoziierten H^+ und OH^- der Wasserautoprotolyse. Als Lösung ergibt sich für den Gültigkeitsbereich der Näherung das sogenannte Debye-Hückel-Potential

$$\Psi_{DH}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{e^{\kappa r}}{(1 + \kappa R)} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{F 6}$$

Potentiale der Art $e^{-\kappa r}/r$ werden auch Yukawa-Potentiale genannt und entsprechend Partikel, die vorwiegend durch diese Wechselwirkung beeinflusst sind, synonym Yukawa-Partikel. Die potentielle Energie zwischen zwei gleichartigen Partikeln (fälschlicherweise oft Paarpotential genannt) erhält man aus dem Debye-Hückel-Potential durch Multiplikation mit eZ als Partikelladung des zweiten Partikels und dem Volumenausschlusssterm $e^{\kappa R}/(1 + \kappa R)$.

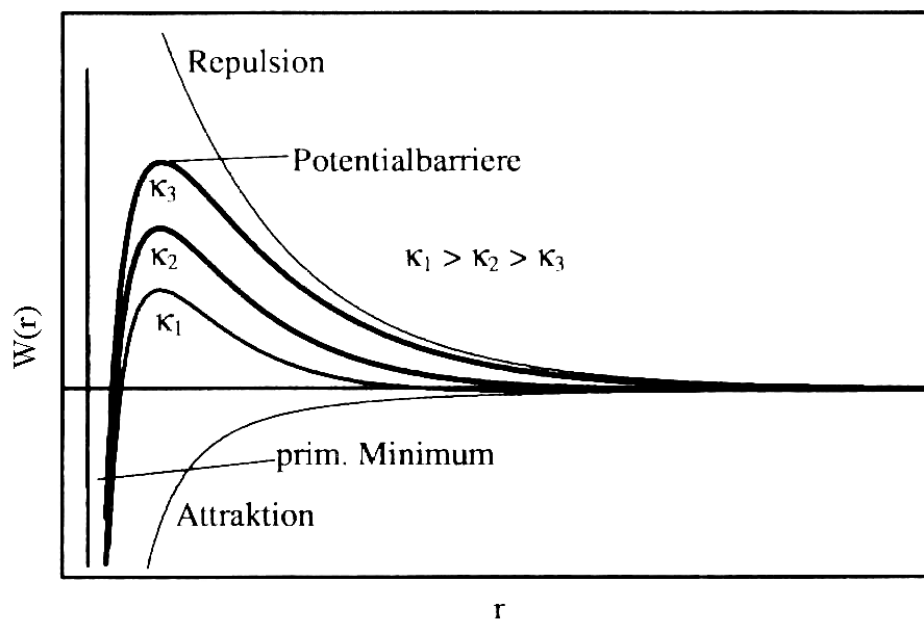


Abbildung 1: Potentielle Energie $W(r)$ zweier Partikel für verschiedene Abschirmparameter κ . Eingezeichnet sind eine Attraktion entsprechend der Van-der-Waals-Wechselwirkung, die elektrostatische Repulsion des DLVO Potentials für 2 Partikel und für kleine r die Harte-Kugel-Wechselwirkung.[16]

Eine Abschätzung des Gültigkeitsbereichs der Debye-Hückel-Näherung lässt sich durch Gleichsetzen des DH-Potentials mit $k_B T/2e$ ermitteln. Für Partikel mit einem Partikelradius

von $R=0.15 \mu\text{m}$, einer Ladungszahl von $Z=1800$, bei einer Temperatur von $T=293 \text{ K}$ und einer Partikelzahldichte von $n=1 \mu\text{m}^{-3}$ ergibt sich ohne zusätzliches Salz ein Abstand von ca. $0.45 \mu\text{m}$. Zum Vergleich ist der Partikelabstand etwa $1 \mu\text{m}$ und die DH-Paarenergie in diesem Abstand etwa 50 mal größer als $k_{\text{B}}T$. Mit den gleichen Parametern erhält man für eine Ladungszahl von $Z=130$ ein Oberflächenpotential, welches die Linearisierungsbedingung im gesamten Bereich bis zur Partikeloberfläche erfüllt. Dies zeigt, dass für schwach geladene Partikel die verwendete Näherung eine gute Beschreibung für alle Abstände liefert. Für hochgeladene Partikel kann das Potential nur in einiger Entfernung von der Oberfläche beschrieben werden. Somit ist für hochgeladene Partikel die Bedeutung der Ladung Z zunächst unklar. Zunächst kann also festgestellt werden, dass im Nahbereich der Oberfläche die Oberflächenladungen in der einige Ångström dicken Sternschicht stark abgeschirmt werden und dieser Bereich nur qualitativ zu beschreiben ist. Der folgende Bereich mit potentiellen Energien größer als $k_{\text{B}}T$ kann durch numerische Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung unter Berücksichtigung der Oberflächenchemie beschrieben werden [17]. Im Außenbereich existiert mit dem Debye-Hückel-Potential eine linearisierte, analytische Lösung. Alexander et al. [18] haben ausführlich dargelegt, dass ein Yukawa-Potential mit einer renormalisierten Ladung Z^* auch für Potentialbereiche mit Werten größer als kT/e eine adäquate Lösung darstellt. Die Parameter κ und Z^* müssen allerdings an numerische Ergebnisse der Poisson-Boltzmann-Gleichung angepasst werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit die linearisierte Lösung als Ausgangsbasis für weitere Berechnungen zu nutzen und an experimentelle Daten anzupassen wie z. B. Schermodulmessungen [19, 20], Strukturfaktormessungen [21] oder Leitfähigkeitsmessungen und Elektrophorese [22]. Der Vergleich der erhaltenen Ladungszahlen Z liefert eine qualitative Übereinstimmung, aber auch systematische Abweichungen im Vergleich untereinander.

2.2 Lichtstreuung: Form- und Strukturuntersuchung

Die Streuung ist die wichtigste Methode zur Untersuchung der kolloidalen Suspensionen und soll hier aus diesem Grunde erläutert werden um die Prinzipien darzulegen. Im wesentlichen folgt die Darstellung Dhont [23], wo auch einige nicht explizit ausgeführte Berechnungen zu finden sind. Einige Punkte sind abweichend von Dhont dargestellt um mehr Transparenz zu erreichen.

Ausgangsbasis ist eine Geometrie entsprechend Abbildung 2 mit einer ebenen Welle

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\{i\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - i\omega t\} \quad \text{F 7}$$

die auf ein Volumen V in einer Probe trifft in dem sie gestreut wird. \mathbf{E}_0 ist der Amplitudenvektor, dessen Richtung die Polarisation repräsentiert und k_0 ist der Wellenvektor.

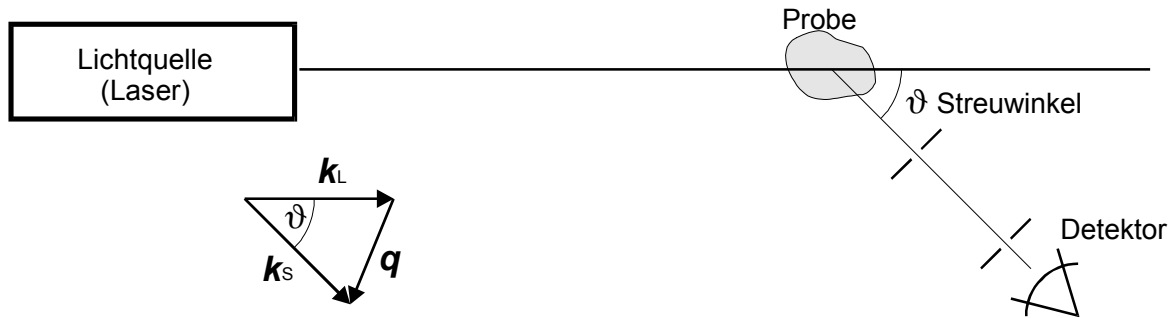


Abbildung 2: Geometrie eines Standard-Streuexperimentes

Die Feldverteilung muss den Maxwellgleichungen ohne Quelltherme

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) &= -\partial/\partial t \mathbf{B}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \\ \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) &= -\mu_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \partial/\partial t \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t})\end{aligned}\quad \text{F 8}$$

genügen. Hier wurde angenommen, dass das Material der Partikel und des Mediums die konstante und isotrope magnetische Permeabilität des Vakuums μ_0 aufweisen und keine die Streuung beeinflussende magnetischen Effekte aufweisen. Weiterhin wird die dielektrische Funktion $\varepsilon(\mathbf{r})$ für beide Materialien als jeweils konstant und isotrop betrachtet. Die Ortsabhängigkeit der dielektrischen Funktion beschränkt sich damit auf die räumliche Verteilung der hier sphärischen Partikel mit ε_p und des Mediums mit ε_f . Effekte, welche aus dem eigentlich vorliegenden tensoriellen Charakter der dielektrischen Funktion oder zeitlichen Fluktuationen resultieren, werden ebenfalls ausgeschlossen.

Bildung der Rotation der oberen Gleichung in F8 und einsetzen der unteren ergibt unter Berücksichtigung der Rechenregeln des Nabla-Kalküls

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t})) - \nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = -\mu_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \partial^2/\partial t^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \quad \text{F 9}$$

sowie unter der Annahme der instantanen Rückantwort des Materials, d. h. die Zeitableitung wirkt nur auf $e^{i\omega t}$, und anschließende Division durch $e^{i\omega t}$

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})) - \nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \varepsilon(\mathbf{r}) \omega^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad \text{F 10}$$

Zur Lösung dieser zeitunabhängigen Differentialgleichung zweiter Ordnung wird die Fouriertransformierte gebildet ($\nabla \rightarrow i\mathbf{k}$)

$$[\mathbf{k}^2 \hat{\mathbf{I}} - \mathbf{k}\mathbf{k}] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}) = \mu_0 \omega^2 \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{F 11}$$

mit $\mathbf{E}(\mathbf{k}) = \int \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ als die Fouriertransformierte der elektrische Feldstärke. Durch den Vergleich mit der homogenen Lösung erhält man die Beziehungen

$$k_0 = \sqrt{\mu_0 \omega^2 \epsilon_f} \quad \text{und} \quad c_f = \omega/k_0 \quad \text{F 12}$$

mit c_f als Lichtgeschwindigkeit im Medium und \mathbf{k}_0 als Wellenvektor der einfallenden, ebenen Welle. Um die Integralgleichung F 11, hinsichtlich des Brechungsindexunterschiedes zu lösen, wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit $k^2 \mathbf{E}(\mathbf{k})$ subtrahiert und anschließend durch k^2 dividiert. Wir erhalten so

$$\left[\left(\frac{k^2}{k_0^2} - 1 \right) \cdot \hat{\mathbf{I}} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k_0^2} \right] \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}) = \int_V \frac{\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_f}{\epsilon_f} \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{F 13}$$

Um eine Gleichung für $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ zu erhalten muss die Matrix vor $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ invertiert werden. Als Ergebnis der Inversion erhält man

$$\left[\left(\frac{k^2}{k_0^2} - 1 \right) \cdot \hat{\mathbf{I}} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k_0^2} \right]^{-1} = k_0^2 \left[\hat{\mathbf{I}} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k_0^2} \right] / \left[k^2 - (k_0 + i\alpha)^2 \right] \quad \text{F 14}$$

unter Berücksichtigung und Umgehung der Nullstelle in der Determinante. Die Umgehung erfolgt durch Annahme einer kleinen Absorption α , welche später durch den Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$ wieder zurückgenommen wird. Um im Integranden in F 13 die Ortsabhängigkeit in $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ zu umgehen ersetzen wir noch $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ durch die Rücktransformierte $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3} \int \mathbf{E}(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} d\mathbf{k}'$ und vertauschen die $d\mathbf{k}'$ und $d\mathbf{r}$ Integration, so dass nun gilt

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = (2\pi)^3 \mathbf{E}_0 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + \frac{k_0^2}{(2\pi)^3} \frac{\left[\hat{\mathbf{I}} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k_0^2} \right]}{k^2 - (k_0 + i\alpha)^2} \int \mathbf{E}(\mathbf{k}') \left[\int_V \frac{\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_f}{\epsilon_f} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] d\mathbf{k}' \quad \text{F 15}$$

Hier wurde aus Gründen der Vollständigkeit der Lösung die homogene Lösung der Differentialgleichung im ersten Summanden addiert. Die homogene Lösung entspricht einer ebenen Welle und repräsentiert die einfallende Welle in unserem Streuproblem. Bis zu diesem Punkt haben wir nun eine vollständige und eindeutige Lösung der Differentialgleichung F 10, problematisch ist noch die Rücktransformation. Da Integralgleichungen dieser Art nicht geschlossen integrierbar sind, muss ein Näherungsverfahren benutzt werden. Die in der Quantenmechanik als Bornsche-Reihe bekannte Näherung sieht als eine erste („Nullte“) Näherung die homogene Lösung im Integranden vor. Iterativ wird nach Integration die neue Lösung als nächste Näherung im Integranden verwendet. Um eine schnelle Konvergenz der Reihe zu gewährleisten darf die Veränderung der Feldverteilung durch das gestreute Feld nicht zu groß werden. Anders ausgedrückt, der rechte Summand in F 15 muss klein gegenüber der Feldstärke der einfallenden ebenen Welle sein. Dies ist realisiert für eine kleine Differenz zwischen den dielektrischen Konstanten von Medium und Partikel. Die Herleitung berücksichtigt hier kein mehrfach gestreutes Licht, d. h. gestreutes Licht gelangt direkt zu einem etwaigen Detek-

tor, ohne das weitere Streuung auftritt. Dies ist erfüllt, wenn die mittlere freie Weglänge der Streuung groß gegenüber den Abmessungen des Streusystems ist. Nach dem Einsetzen der ebenen Welle als erste Näherung liefert die Rücktransformation, ausgeführt mit Hilfe des Residuenthorems in dessen Rahmen der Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$ vollzogen wird,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) = \mathbf{E}_0 e^{ik_0 r} + \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{e^{ik_0 r}}{r} \left(\hat{\mathbf{I}} - \frac{\mathbf{k}_s \mathbf{k}_s}{k_0^2} \right) \cdot \mathbf{E}_0 \int_V \frac{\varepsilon(\mathbf{r}') - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad \text{F 16}$$

Hier geht die Annahme ein, dass die Detektorentfernung r vom Streuvolumen V groß gegenüber der Lichtwellenlänge und der Ausdehnung des Streuvolumens V ist und rechtfertigt somit die Fernfeldnäherung des Problems. Die Feldstärke hängt direkt vom Ort r und von der Orientierung des Ortes bezüglich der einfallenden Welle mit \mathbf{k}_0 und dem Streuvolumen V ab, hier ausgedrückt in der expliziten Angabe von $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s$. Der Term $e^{ik_0 r}/r$ beschreibt eine am Volumen V gestreute auslaufende Kugelwelle, deren Polarisation durch die Wirkung der Matrix $(\hat{\mathbf{I}} - \mathbf{k}_s \mathbf{k}_s / k_0^2)$ auf \mathbf{E}_0 beschrieben wird. Die Matrix ist der Projektionsoperator der ursprünglichen Polarisation $\hat{\mathbf{n}}_0 = \mathbf{E}_0 / E_0$ auf die Ebene senkrecht zu \mathbf{k}_s . Auswahl einer Polarisationsrichtung \mathbf{n}_s in dieser Ebene durch einen Polarisationsfilter vor dem Detektor ergibt die Komponente der gestreuten Welle in Richtung $\hat{\mathbf{n}}_s$. Für diese Komponente gilt

$$\hat{\mathbf{n}}_s \cdot \left(\hat{\mathbf{I}} - \mathbf{k}_s \mathbf{k}_s / k_0^2 \right) \cdot \hat{\mathbf{n}}_0 = \hat{\mathbf{n}}_s \cdot \hat{\mathbf{n}}_0 \quad \text{F 17}$$

Der Integralterm am Ende von F 16 stellt die Abhängigkeit der gestreuten Feldstärke von der Verteilung der Streuer im Streuvolumen V dar. Explizit ist es eine Fouriertransformation der Ortsverteilung der Streuer nach der Variablen $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s$ dar. Als neue Variable sei darum der Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s$ eingeführt, für welchen gilt

$$q = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s| = \frac{4\pi n_f}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad \text{F 18}$$

mit dem Brechungsindex n_f des Mediums und Θ als Streuwinkel zwischen \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_s . Für identische Partikel kann die Integrationsvariable $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}''$ mit den Partikelpositionen \mathbf{r}_j eingeführt werden. Die Integration über das gesamte Volumen wird durch die Summe der N Integrationen über alle Partikelumgebungen mit \mathbf{r}'' als Variable ersetzt. Somit folgt für die gestreute Welle \mathbf{E}_s mit der Polarisation $\hat{\mathbf{n}}_s$

$$E_s(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{e^{ik_0 r}}{r} (\hat{\mathbf{n}}_s \cdot \hat{\mathbf{n}}_0) E_0 \int_V \frac{\varepsilon(\mathbf{r}'') - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}''} d\mathbf{r}'' \sum_N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad \text{F 19}$$

Da der Integrand für alle Summanden gleich ist, kann er vor die Summation gezogen werden. Für sphärische Partikel mit Radius R liefert die Transformation zu Kugelkoordinaten und benutzen der Relation $\sin(x) = (e^{ix} - e^{-ix})/2i$ im Integranden

$$E_s(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{e^{ik_0 r}}{r} (\hat{\mathbf{n}}_s \cdot \hat{\mathbf{n}}_0) E_0 \int_0^R \frac{\varepsilon(r'') - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \frac{\sin(qr'')}{qr''} r''^2 dr'' \sum_N e^{iqr_j} \quad \text{F 20}$$

Aus experimenteller Sicht kann in erster Linie die Intensität gemessen werden. Sie ist mit der Feldstärke über

$$I(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_f}{\mu_0}} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \quad \text{F 21}$$

verknüpft. Bis hierher wurde die Streuung an einer unveränderlichen Verteilung $\varepsilon(\mathbf{r})$ vollzogen. Da die zu untersuchenden Partikel der Brownschen-Bewegung unterliegen verändert sich die Position der Teilchen und damit $\varepsilon(\mathbf{r})$. Durch die vorangegangene Variabelentransformation wirkt sich dies jedoch nur auf die Summation aus. Die Fluktuationen der Verteilung sollen hier langsam gegenüber Zeiten ablaufen in denen die Streuprozesse stattfinden, so dass die bisherige Ableitung nicht verändert wird. Die gemessene Intensität ist entsprechend zeitabhängig $I(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$. Diese Zeitabhängigkeit wird in der dynamischen Lichtstreuung ausgenutzt um z. B. die Diffusion der Partikel zu beobachten. Hier soll im weiteren nur die statische Lichtstreuung behandelt werden. Dies heißt, dass eine zeitliche Mittelung über einen Zeitraum erfolgen muss, der lang gegenüber den Fluktuationen ist. In diesem Fall erfolgt die Mittelung als Zeitmittelung, die hier einer Ensemblemittelung entspricht mit $I(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \langle I(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t) \rangle_t$. Unter Berücksichtigung dieser Betrachtungen ergibt sich für die gemessene Intensität mit der Polarisation \mathbf{n}_s am Detektor

$$I(\mathbf{r}, q)_s = I_0 \frac{k_0^4}{(4\pi)} \frac{(\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{n}_0)^2}{r^2} \left(\int_0^R \frac{\varepsilon(r'') - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \frac{\sin(qr'')}{qr''} r''^2 dr'' \right)^2 \left\langle \sum_{i,j=0}^N e^{iq(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle_t \quad \text{F 22}$$

Wesentlichen Charakteristika sind die k^4 Abhängigkeit, die Veränderung der Polarisation und die mit r^{-2} abfallende Intensität der Kugelwelle. Die k^4 -Abhängigkeit wurde von Rayleigh [24, 25] zur Erklärung der blauen Himmelsfarbe benutzt und spiegelt die stärkere Streuung von kurzwelligem Licht wieder. Dies wird im Zusammenhang mit der Bornschen-Näherung problematisch, da die gestreute Feldstärke eventuell nicht mehr als klein gegenüber der Feldstärke der einfallenden Welle betrachtet werden kann.

Auffallend ist noch die Trennung in einen vom einzelnen Partikel abhängigen Anteil und einen partikelpositionsabhängigen Anteil. Dies gibt Anlass zur Definition eines Strukturfaktors $S(\mathbf{q})$ und eines Formfaktors $P(\mathbf{q})$ für sphärische, identische Partikel mit

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=0}^N e^{iq(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle_t \quad \text{F 23}$$

$$P(q) = \left(\frac{\int_0^R \frac{\varepsilon(r'') - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \frac{\sin(qr'')}{qr''} r''^2 dr''}{\int_0^R \frac{\varepsilon(r'') - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} r''^2 dr''} \right)^2 \quad \text{F 24}$$

Der Vorfaktor $1/N$ in F 23 normiert den Strukturfaktor für statistisch verteilte Partikel auf 1. In diesem Fall liefern nur die N Beiträge mit $i=j$ in der Summe einen Beitrag und alle anderen ergeben im Mittel Null. Dies gilt für Partikel ohne gegenseitige Wechselwirkung und ist für hochverdünnte Suspensionen gut erfüllt.

Die Integration im Nenner von F 24 stellt die Normierung des Formfaktors für $P(0)=1$ dar. Für konstante dielektrische Funktion ε_p des Partikels kann der Bruch vor die Integration gestellt werden. Die Integration liefert somit das Volumen des Partikels V_p . Mit $\rho=N/V$ erhalten wir somit

$$I(\mathbf{r}, q)_s = I_0 V_s \rho \frac{k_0^4}{(4\pi)^2} \frac{(\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{n}_0)^2}{r^2} \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_f}{\varepsilon_f} \right)^2 V_p^2 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad \text{F 25}$$

Dies gilt für die gestreute Intensität eines Ensembles identischer, sphärischer Partikel mit konstanter dielektrischer Funktion und geringem Brechungsindexunterschied zum Suspensionsmedium¹.

Je nach vorliegender Struktur wird der Strukturfaktor unterschiedlich behandelt. Für kristalline Strukturen mit einer Fernordnung können die Partikelpositionen durch $\mathbf{r}_n = \mathbf{a}n_1 + \mathbf{b}n_2 + \mathbf{c}n_3$ mit ganzzahligen Indizes n_1, n_2, n_3 und den Basisvektoren des dreidimensionalen Gitters \mathbf{a}, \mathbf{b} und \mathbf{c} beschrieben werden. Dies kann als Matrix ausgedrückt werden $\mathbf{r}_n = \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}$ mit den Basisvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ als Spalten der Matrix \mathbf{A} und $\mathbf{n}=(n_1, n_2, n_3)^T$. Im Strukturfaktor ergeben sich nur noch Beiträge für Streuvektoren \mathbf{q} die den Exponenten zu einem Vielfachen von 2π machen, so das gilt $2\pi = \mathbf{h} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}$ mit $\mathbf{B}=2\pi\mathbf{A}^{-1}$ und $\mathbf{h}=(h_1, h_2, h_3)$ als Millersche-Indizes des reziproken Gitters mit den Basisvektoren $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ als Spaltenvektoren der Matrix \mathbf{B} . Der Strukturfaktor ist somit für Streuvektoren mit $\mathbf{q} = \mathbf{h} \cdot \mathbf{B} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$ von Null verschieden. Die Vektoren \mathbf{b}_i spannen im reziproken Raum das reziproke Gitter auf. Ein Vektor

¹ Die in realen Suspensionen vorliegende Polydispersität wird durch die Verwendung von geeigneten Mittelungsverfahren berücksichtigt. Bei asphärischen Partikeln (z. B. Stäbchen) muss die Orientierung der Stäbchen bezüglich der Polarisation des einfallenden Lichts und relativ zueinander berücksichtigt werden. Es resultiert eine ähnliche Beschreibung wie in F25, doch wird im Formfaktor die Orientierungsverteilung berücksichtigt und der Strukturfaktor enthält komplexe Ensemblemittel, welche die Polarisation und die anisotrope Dielektrische Funktion der asphärischen Partikel beschreiben. Hier sei für weiteres wieder auf Dhont verwiesen [23].

dieses Gitters steht senkrecht auf einer Netzebenenschar des Ortsraums, die entsprechend durch die drei Indices h_i (meist wie im folgenden auch mit h, k, l bezeichnet) gekennzeichnet wird. Für den Abstand der Netzebenenschar (hkl) kann aus obiger Bedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad \text{F 26}$$

abgeleitet werden, was als die Braggsche Reflexionsbedingung bekannt ist.

Abbildung 3b zeigt einen typischen kristallinen Strukturfaktor, wie er mit dem Debye-Scherrer-Verfahren gemessen wird. Zwischen den Bragg-Reflexen hoher Intensität fällt die Intensität fast auf Null ab.

Für ungeordnete Systeme wird der Strukturfaktor mit der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ verknüpft. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an in der Position r von einem Partikel aus betrachtet einen zweiten Partikel zu finden. Es gilt für homogene Systeme ($q \neq 0$)

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad \text{F 27}$$

Die Paarkorrelationsfunktion ist wiederum stark von der Wechselwirkung der Partikel beeinflusst. Abbildung 3 a zeigt dies für verschiedene Volumenbrüche an Yukawa-Partikeln. Mit steigendem Volumenbruch und damit sinkendem Partikelabstand verschiebt sich die gesamte Lage der Funktion. Anschaulich ist, dass die direkte Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn z. B. eine kovalente Bindung mit fester Bindungslänge diese Funktion beeinflusst. Für die hier betrachteten Yukawa-Partikel bewirkt eine Salzzugabe eine geringere Reichweite des Potentials, da κ^{-1} verringert wird. Daraus folgt eine größere Annäherung der Partikel aber auch eine Verringerung der Maxima analog zur Abstandsvergrößerung in Abbildung 3 a.

Der Formfaktor $P(q)$ lässt sich für die hier betrachteten Partikel mit konstanter dielektrischer Konstante berechnen, sofern die Annahmen für die Bornsche-Näherung gerechtfertigt sind. Die Integration liefert nach Vorziehen des Bruchs die sogenannte Rayleigh-Debye-Gans-Näherung für den Formfaktor. Das Ergebnis der RDG-Näherung mit den charakteristischen Minima ist in Abbildung 4 entsprechend F 28 gezeigt.

$$P(q) = \left[3 \frac{qR \cos(qR) - \sin(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad \text{F 28}$$

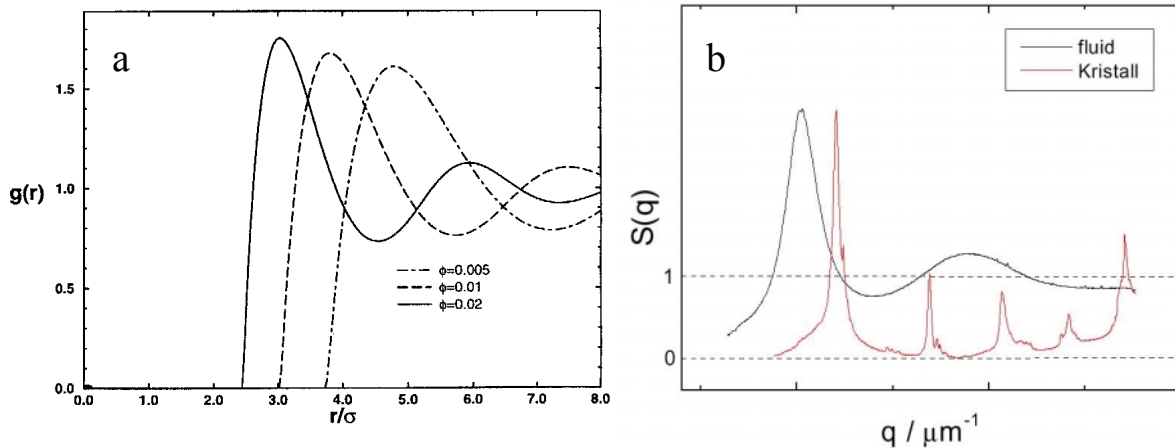


Abbildung 3: a: Paarkorrelationsfunktion für Yukawa-Partikel mit unterschiedlichen Volumenbrüchen Φ aus [26]. Der Unterschied zu Partikeln mit Harte-Kugel-Wechselwirkung ist dort ebenfalls diskutiert. b: Gemessener fluider Strukturfaktor der mit F 27 eine Paarkorrelation entsprechend Abbildung a liefern würde (obere Kurve, PS85, $n=6,1 \mu\text{m}^{-3}$, $c_s=0$). Ebenfalls dargestellt ist ein kristalliner Strukturfaktor mit ausgeprägten Bragg-Reflexen (untere Kurve, PS90, $n=7,5 \mu\text{m}^{-3}$, $c_s=0$) [27]. Die Darstellung ist nicht maßstäblich. Das Bragg-Reflex Maximum ist wesentlich größer als das fluide Strukturformmaximum.

Abschließend sei bemerkt das für Partikel, die klein gegenüber der Wellenlänge des gestreuten Lichtes sind, der Formfaktor konstant gleich eins wird. Dies ist der Grenzübergang zur reinen Dipolstreuung, wie er auch in Abbildung 4 für $qa \rightarrow 0$ zu erkennen ist. Für Partikel, welche die Forderung nach einem geringen Brechungsindexunterschied nicht erfüllen, kann die Integralgleichung in F 15 nicht durch die Bornsche-Reihe angenähert werden. In diesem Fall ist eine genauere Theorie erforderlich, wie sie von Mie [28] geliefert wurde.

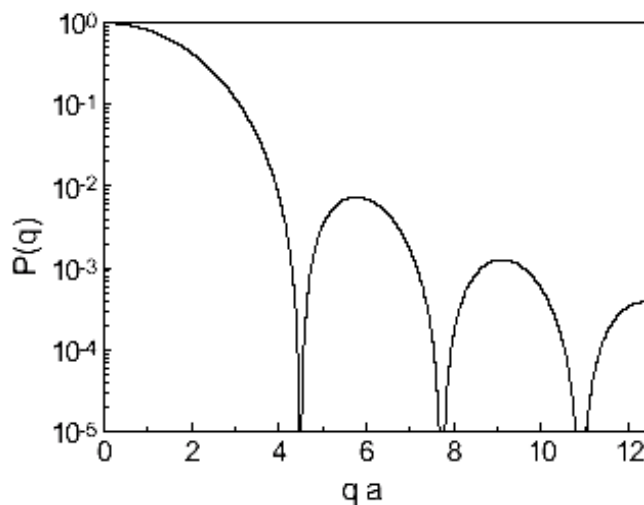


Abbildung 4: RDG-Formfaktor nach F 28 für monodisperse Teilchen mit Radius $R=a$.

2.3 Lichtmikroskopische Grundlagen

2.3.1 Grundbegriffe der Mikroskop-Optik

Ein Mikroskop ist ein optisches System zur Beobachtung kleiner Objekte. Die von einem Objekt ausgehenden Lichtstrahlen werden an den Grenzflächen des optischen Systems gebrochen. Nach Snellius gilt für die Brechung eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche $n \cdot \sin(\alpha) = \text{konst.}$ mit α als Einfallswinkel auf einer Grenzflächenseite mit Brechungsindex n . Mit zwei gekrümmten Grenzflächen wie z. B. Kugelflächen erhalten wir Linsen mit einer Brennweite f , die alle Strahlen eines Objektpunktes im Abstand g von der Linse in einen Bildpunkt mit Abstand b abbilden. Es gilt für die Abbildung

$$\frac{1}{g} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad \text{F 29}$$

Im weiteren sei von den Linsenfehlern wie sphärischer-, chromatischer Abberation, Astigmatismus, Koma oder Bildfeldwölbung abgesehen, da moderne Hochleistungsobjektive von diesen Fehlern weitgehend korrigiert sind. Die Korrektur, sowie die Anpassung an besondere Anforderungen, erfolgt durch die Kombination verschiedener Linsen respektive Grenzflächen. Die Gesamtwirkung eines solchen komplexen Systems von Grenzflächen, wie es in modernen Objektiven realisiert ist, kann wie in F 29 durch eine resultierende Brennweite des Gesamtsystems beschrieben werden. Ein ideal abbildendes optisches System bildet also die Objektpunkte aus der Objektebene als Bildpunkte in die Bildebene ab und wird abberationsfrei genannt. Ort und Vergrößerung des Bildes können durch die bekannten Gesetze der geometrischen Optik berechnet werden und sind im Detail in den bekannten Lehrbüchern der Optik, wie z. B. bei Haferkorn *Optik* [29], beschrieben.

Die geometrische Optik ist als Grenzübergang der Wellenoptik für verschwindende Wellenlängen zu sehen [30], in der nur die geradlinige Ausbreitung als Strahl, sowie Reflexion und Brechung berücksichtigt werden. Sie tut ihren Dienst zur Beschreibung der Lichtausbreitung im freien Raum bis Licht auf ein Hindernis trifft, welches nach der geometrischen Optik einen scharfen Schatten hervorruft. Die Beobachtung eines Schattenrandes zeigt allerdings Abweichungen in Form von hellen und dunklen Bändern am Schattenrand, welche als Beugungerscheinung beschrieben werden.

Um die Beugung an Öffnungen oder Kanten eines Objekts zu berücksichtigen ist der Wellencharakter des Lichts einzubeziehen. Eine vollständige Behandlung geht von den Maxwellgleichungen der Elektrodynamik mitsamt den Randbedingungen des Hindernisses aus. Eine einfachere Behandlung als skalare Theorie, welche auf dem Huygensschen Prinzip (skalare Huy-

genssche Elementarwellen) basiert liefert das Huygens-Fresnelsche Integral. Approximative Lösungen werden durch die Fraunhofersche Beugung oder die Fresnel Beugung geliefert. Im ersten Fall ist der Aufpunkt weit vom beugendem System entfernt und im zweiten Fall ist er in der Nähe des beugenden Systems. Die Dimensionen des beugenden Systems sind in beiden Fällen groß gegenüber der Lichtwellenlänge.

Die Beugung wurde mathematisch eingehend von Kirchhof beschrieben und später von Rayleigh und Sommerfeld [31, 32] modifiziert um Inkonsistenzen in der Beschreibung zu beseitigen. Die Anwendung auf die Mikroskopie geht auf Abbe [33] und Lord Rayleigh [34] zurück. Eine moderne Darstellung in Form der Fourier-Optik als Bestandteil einer linearen Systemtheorie geht auf Duffieux [35] zurück. Eine vollständige Darstellung ist z. B. bei Guenther *Modern Optics* zu finden [30].

Die wellenoptische Betrachtungsweise geht von einem parallel und kohärent beleuchteten Objekt aus, von dessen Punkten skalare Huygenssche Kugelwellen auslaufen. Die parallele Beleuchtung erzeugt Fraunhofersche Beugung am Objekt, deren Interferenzmuster ohne Linse im Unendlichen liegt. Die Parallelstrahlen werden, wie in Abbildung 5 dargestellt, durch die Linse leicht konvergent und interferieren in der Fokalebene der Linse wodurch dort das Interferenzbild entsteht. Die Lichterregung² ϕ mit den Koordinaten a, b in der Fokalebene ist nach der Fraunhoferschen Beugung proportional zu

$$\phi(a, b) \propto \iint f\left(\frac{l'}{l}x, \frac{l'}{l}y\right) e^{-ik(ax+by)} dx dy \quad \text{F 30}$$

mit dem Vergrößerungsverhältnis l'/l und den Koordinaten x, y der Objektebene. Dieses Integral zeigt die Form einer Fouriertransformation der Objektstruktur $f(x, y)$ unter der Vergrößerung l'/l . $f(x, y)$ ist die Objektfunktion und stellt die Transmission des Objekts σ und eine eventuelle Phasenverschiebung δ des Lichts in der Form $f(x, y) = \sigma(x, y) \cdot e^{i\delta(x, y)}$ dar. Die Lichterregung in der Fokalebene $\phi(a, b)$ ist wieder Ausgangspunkt von Huygenschen Elementarwellen, die in der Bildebene interferieren. Die Intensität in der Bildebene

$$I(x', y') = F(x', y') \cdot F^*(x', y') \quad \text{F 31}$$

ergibt sich aus der Integration der im Bildpunkt x', y' auftreffenden Elementarwellen nach

$$F(x', y') \propto \iint \phi(a, b) e^{-ik(ax'+by')} da db \quad \text{F 32}$$

Die Voraussetzung für das Auftreten von Fraunhofer Beugung ist, dass die einfallenden Wellen in den beugenden Ebenen als ebene Wellen anzusehen sind. Dies bedeutet für die Kugel-

² Die komplexe Amplitude der skalaren Huygensschen Wellen wird in der Theorie der Beugung üblicherweise als Lichterregung bezeichnet.

wellen, dass die Entfernung vom Ausgangspunkt zur beugenden Ebene groß gegenüber der Öffnung der Ebene sein muss. Für eine Kugelwelle mit e^{ikr}/r wird der Nenner somit innerhalb der kleinen Blenden als konstant angenommen. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt muss die Fresnelsche Beugungstheorie herangezogen werden, in welcher die Krümmung der Wellenfronten berücksichtigt wird. Ebenso wurde in der dargestellten skalaren Theorie der Vektorcharakter der Wellen vernachlässigt und auf die Vorfaktoren der Übersichtlichkeit halber verzichtet. Dies soll hier nicht weiter verfolgt werden.

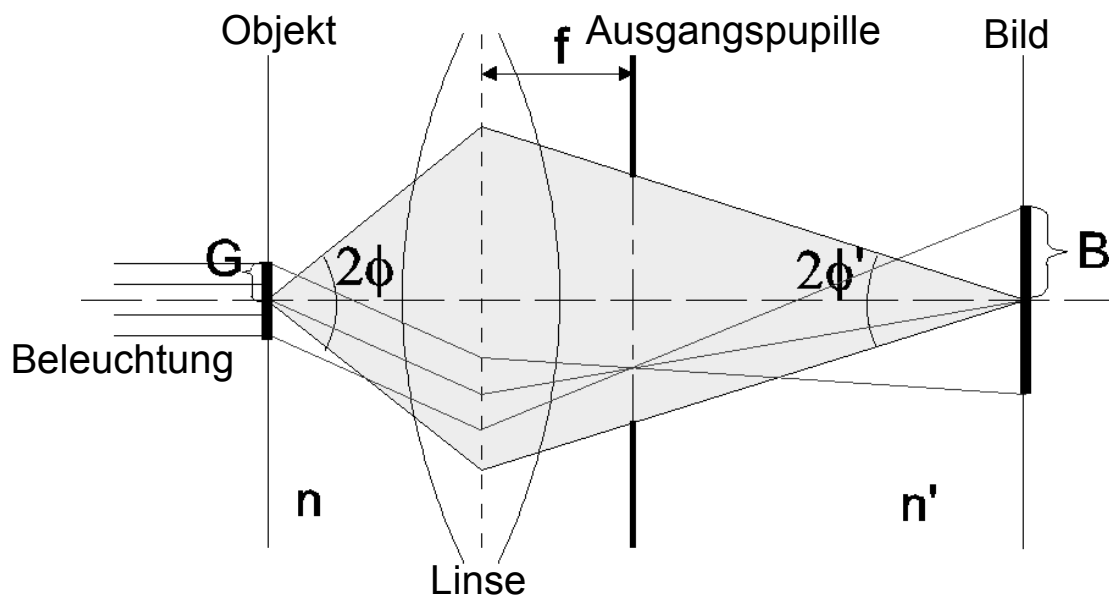


Abbildung 5: Ein Bündel parallel vom Objekt G gebeugter Strahlen wird von der Linse in der Fokalebene mit dem Abstand f zur Linse fokussiert und trägt in der Bildebene zum Bild B bei. Die Ausgangspupille begrenzt die an der Bildentstehung beteiligten Strahlbündel auf einen Lichtkegel von 2Φ (grau). Die Brechungsindizes sind n auf Objektseite und n' auf der Bildseite.

Einsetzen von F 30 in F 31 liefert mit dem Fourierschen Lehrsatz $F(x',y')=f(-l'/l x, -l'/l y)$ als umgekehrtes, vergrößertes Bild. Die Abbildung kann also als skalierte Hintereinanderschaltung von zwei Fouriertransformationen betrachtet werden [36]. Die geometrische Optik liefert in dieser Form die Lage von Fokalebene und Bildebene aus den die Optik beschreibenden Daten. Für ein aberrationsfreies System bedeutet dies die Interferenz aller Teilstrahlen im Bildpunkt zu einer Deltafunktion als Punktobjekt. Betrachtet man nun die begrenzte Größe der optischen Elemente so tritt eine Abschattung der Kugelwellen durch die Blenden ein und es nimmt nur ein Teil des am Objekt gebeugten Lichts an der Abbildung teil. Die Begrenzungen der Lichtstrahlen erzeugen in der Fokalebene ein Bild der Begrenzungen, welches als Ausgangspupille bezeichnet wird. Es ist ausreichend für die Betrachtung der Blendenwirkung aller Blenden diese Blende zu betrachten. In F 32 kann die Integration nun nicht mehr über

die ganze Fokalebene ausgeführt werden, sondern nur über die Blendenöffnung. Dies kann durch eine zusätzliche entsprechende Blendenfunktion $B(a,b)$ erreicht werden, für die $B(a,b)=1$ in der Blendenöffnung und $B(a,b)=0$ außerhalb gilt. Auch komplexere Eingriffe in der Fokalebene können mit einer komplexwertigen Blendenfunktion beschrieben werden.

Die Wirkung des optischen Systems auf eine beliebige Objektfunktion wird nach der linearen Systemtheorie durch die Faltung der Objektfunktion mit der Punktbildfunktion beschrieben. Die Punktbildfunktion ist definiert als die Antwort des optischen Systems auf eine Deltafunktion entsprechend einem Punktobjekt als Objektfunktion [30]. Diesem folgend soll zur Ableitung der grundlegenden Begriffe das Bild eines Punktobjekts berechnet werden.

Die Fouriertransformierte eines Punktobjektes nach F 30, dargestellt als Deltafunktion, ist eine konstante Funktion. Anschaulich ist, dass die von jedem Objektpunkt auslaufenden Huygensschen Kugelwellen bei Gültigkeit der Fraunhoferschen Beugung wegen des großen Abstandes in der Blendenöffnung ebene Wellen darstellen. Die zweite Fouriertransformation in F 32 beinhaltet neben der konstanten Lichterregung $\phi(a,b)$ nun die Blendenfunktion als Kreisblende mit Radius R . Die Transformation wird in Zylinderkoordinaten durchgeführt und liefert als Ergebnis in der Bildebene $F(r',\varphi') \propto J_1(v)/v$ mit der Besselfunktion 1. Ordnung J_1 und $v=2\pi r'R/\lambda f$. Dies ist die Punktbildfunktion eines aberrationsfreien optischen Systems wie oben beschrieben. Die Intensität des Bildes ergibt sich gemäß F 31 zu $I(r',\varphi') \propto (J_1(v)/v)^2$ was der Intensitätsverteilung von Airy-Scheibchen als Bild eines Punktobjekts entspricht. Die erste Nullstelle der Bessel-Funktion liegt bei $v \approx 0,61$ und liefert für den Radius des ersten Minimums im Bild $r' = 0,61\lambda/\sin \Phi'$ unter der auf der Bildseite gültigen Näherung $R/f = \tan \Phi' \approx \sin \Phi'$. Einsetzen der Sinusbedingung nach Abbe

$$n \cdot G \cdot \sin(\Phi) = n' \cdot B \cdot \sin(\Phi') \quad \text{F 33}$$

mit der Gegenstandsgröße G , der Bildgröße B und den bildseitigen und objektseitigen Öffnungswinkeln Φ bzw. Φ' nach Abbildung 5 ergibt mit $n'=1$ das bekannte Auflösungsvermögen einer Optik als minimalen in der Objektebene auflösbaren Abstand

$$r_A = 0,61\lambda/A \quad \text{F 34}$$

A bezeichnet die objektseitige Apertur des Objektivs

$$A = n \cdot \sin(\Phi) \quad \text{F 35}$$

mit dem objektseitigem Öffnungswinkel Φ , der an der Abbildung beteiligten Strahlbündel. Liegen zwei inkohärent strahlende oder selbstleuchtende Objektpunkte vor, so kann die Intensitätsverteilung addiert werden. Im Abstand r_A befindliche Punkte weisen ein Minimum der Intensität von 37% auf der Verbindungslinie auf wodurch sie noch als getrennt wahrgenom-

men werden können. Die Vergrößerung M eines optischen Systems ist definiert als das Verhältnis von Bildgröße B und Gegenstandsgröße G in der Objektebene für das aus F 33

$$M = \frac{B}{G} = \frac{n \cdot \sin(\Phi)}{n' \cdot \sin(\Phi')} \quad \text{F 36}$$

folgt. Betrachtet man die Intensitätsverteilung auf der optischen Achse so tritt infolge der Verschiebung z gegenüber der Bildebene eine zusätzliche Phasenverschiebung δ der beteiligten Wellen gegenüber dem Bildpunkt der geometrischen Optik auf. Diese ergibt sich, mit einigen Näherungen, nach Haferkorn [29] zu $\delta(z,r) = -\pi z r / \lambda f$ mit r als Zylinderkoordinate des Kugelwellenausgangspunktes in der Blendenöffnung. Einführen des zusätzlichen Phasenfaktors $e^{-i\delta(z,r)}$ in F 32 und Integration liefert für die Lichtverteilung entlang der optischen Achse [29]

$$I(0,0,z) \propto \left(\sin\left(\frac{\pi z R^2}{2 \lambda f^2}\right) / \frac{\pi z R^2}{2 \lambda f^2} \right) \quad \text{F 37}$$

Die ersten Nullstellen von $\sin(x)/x$ liegen bei $\pm\pi$. Die wellenoptische Abbildungstiefe ergibt sich mit F 33 und F 35 zu

$$b_A = n \lambda / 2 A^2 \quad \text{F 38}$$

Abbildung 6 zeigt links den Strahlengang eines zusammengesetzten Mikroskops mit Beleuchtung, Objektiv und Okular. Die Beleuchtung hat zum Ziel das Objekt mit parallelem Licht hoher Leuchtdichte auszuleuchten.

Die sogenannte Köhlersche Beleuchtung erfüllt die Forderungen an ein mikroskopisches Beleuchtungssystem:

- $A_{\text{Beleuchtung}} \leq A_{\text{Objektiv}}$
- gleichmäßige, parallele Ausleuchtung des Objekts
- Möglichkeit zur Anpassung der Beleuchtungsapertur an Objektivapertur
- Möglichkeit zur Anpassung des beleuchteten Objektbereichs

Das Beleuchtungssystem wird gebildet aus Lichtquelle, Kollektorlinse und Kondensorlinse. Der Kollektor bildet die Lichtquelle in die Fokalebene des Kondensors ab. In der Objektebene ist das Licht aus der Fokalebene des Kondensors wie gefordert parallel. In der Fokalebene des Kondensors befindet sich eine Irisblende, die den Öffnungswinkel der Beleuchtungsapertur bestimmt und als Öffnungsblende bezeichnet wird. Im durch den Kondensor entstehenden beleuchtungsseitigen Bild der Objektebene ist die Leuchtfeldblende angebracht. Mit der Leuchtfeldblende wird der in der Objektebene beleuchtete Bereich bestimmt. Die Justage der Köhlerschen Beleuchtung erfolgt im ersten Schritt durch Verschieben der Beleuchtungsoptik bis die Leuchtfeldblende scharf abgebildet und nur der abzubildende Bereich erleuchtet ist. Im

zweiten Schritt wird mit der Bertrandlinse die Beleuchtungsapertur in der Fokalebene betrachtet und durch die Öffnungsblende so eingestellt, dass sie etwas kleiner als die abbildende Apertur des Objektivs ist.

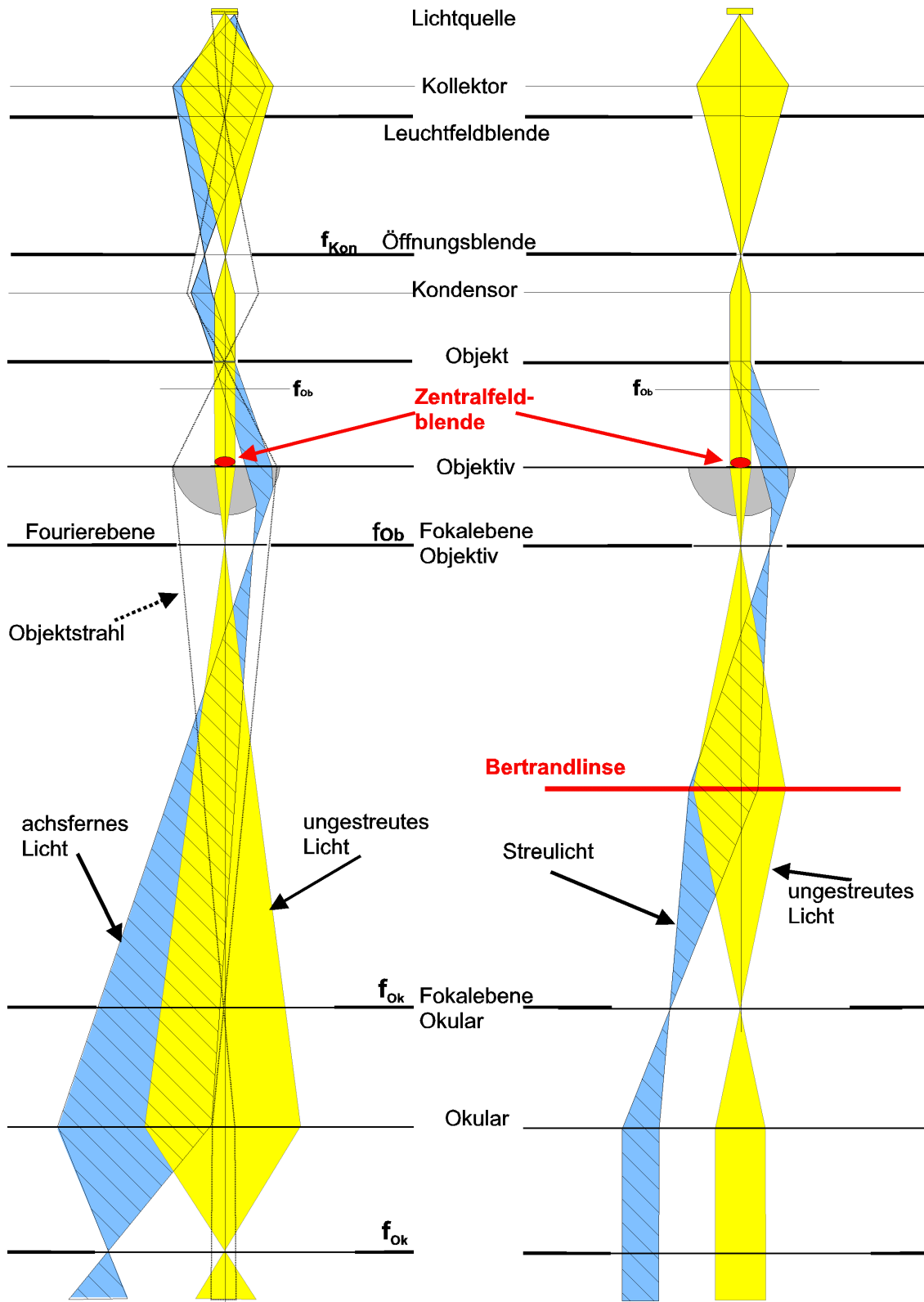


Abbildung 6: Strahlengang des zusammengesetzten Mikroskops: Links Ortsraumabbildung, rechts Fourier-Mikroskopie mit Bertrandlinse. Eingezeichnet sind Objektstrahlengang (gestrichelt) und Beleuchtungsstrahlengang (gelb, blau).

Im gesamten optischen System von Beleuchtung und abbildender Optik existieren zwei Ebenenfolgen. Zueinandergehörige Ebenen werden durch die einzelnen Optikelemente aufeinander abgebildet und als konjugierte Ebenen bezeichnet. Dies sind einerseits Lichtquellenebene, Öffnungsblende und Ausgangspupille, andererseits Feldblende, Objektebene und Bildebene. Beide Ebenenfolgen sind miteinander wie die Objektebene und die Fokalebene verknüpft. Abbildung 6 zeigt links den Objektstrahlengang (gestrichelt) und den Beleuchtungsstrahlengang (grün) für ungestreutes Licht. Der Beleuchtungsstrahlengang ist auch für einen weiteren Einfallswinkel gezeigt (blau), der nach der Objektebene dem Weg des gebeugten Lichts entspricht. In der Abbildung ist als weiteres Element das Okular eingezeichnet. Das Okular dient zur vergrößerten Betrachtung des Bildes in der Bildebene. Durch die nachträgliche Vergrößerung ist eine bessere Abstimmung des Objektivs zur Verbesserung der Abbildungseigenschaften bei gleichzeitig hoher Gesamtvergrößerung von Objektiv und Okular möglich. Der Strahlverlauf zeigt den Objektstrahl am betrachterseitigen Ende parallel. Die nachfolgende Augenlinse kann so in entspanntem Zustand das Bild auf der Netzhaut entwerfen.

In Abbildung 6 liegt das vom Objektiv erzeugte Bild im Endlichen, das heißt dass die Abbildung mit endlicher Bildweite erfolgt. Der Strahlverlauf ist dadurch auf der bildseitigen Objektivseite immer leicht konvergent und das Bild entsteht in einem fest definierten Abstand zum Objektiv. Optische Elemente, wie z. B. eine planparallele Platte, erzeugen in diesem Bereich einen Strahlversatz, der vom Winkel zur optischen Achse abhängig ist. Das Bild wird durch diesen Effekt unscharf. Zur Abbildung mit unendlicher Bildweite wird durch eine zusätzliche Zerstreuungslinse hinter dem Objektiv der Strahlengang parallelisiert und mit einer Sammellinse, der Tubuslinse, das Bild erzeugt. Im Bereich zwischen den Linsen können nun im parallelen Strahlengang optische Elemente eingefügt werden, ohne die Abbildungseigenschaften zu verändern. Die Position der Tubuslinse und damit auch die Entfernung des Bildes vom Objektiv ist dadurch frei wählbar.

Um das Fourierbild des Objekts zu betrachten kann im Strahlengang hinter dem Objektiv eine Linse angebracht werden, welche die Austrittspupille des Objektivs in die Bildebene abbildet. Diese Linse wird Bertrand-Linse genannt. In Abbildung 6 ist rechts der entsprechende Strahlengang für die Fourier-Mikroskopie dargestellt.

2.3.2 Kontrastmechanismen

Um eine Objektstruktur wahrnehmen zu können, ist ein ausgeprägter Kontrast des Bildes wichtig. Unterschiedliche Beleuchtungsarten und Kontrastierungsverfahren werden verwendet, um den Kontrast K

$$K = \frac{I_{\text{Maximum}} - I_{\text{Minimum}}}{I_{\text{Maximum}} + I_{\text{Minimum}}} \quad \text{F 39}$$

als relative Intensitätsvariation der Intensität I im Bild zu verbessern. Im vorherigen Kapitel wurde die Intensitätsverteilung im Bild eines Punktobjekts aus dem gestreuten Licht berechnet. Nicht am Objekt gebeugtes Licht wurde nicht in die Berechnung mit einbezogen. Dies liefert für selbstleuchtende Objekte die korrekte Intensitätsverteilung. Für nichtselbstleuchtende Objekte muss zusätzlich die Interferenz mit dem Beleuchtungslicht berücksichtigt werden.

Die Kontrastierverfahren greifen mit dem Ziel den Kontrast zu maximieren auf strukturkorrelierte physikalische Eigenschaften der Objekte zurück. Unterschieden wird zwischen Amplitudenobjekten und Phasenobjekten, je nachdem ob die Objektfunktion $f(x,y)=\sigma(x,y)\cdot e^{i\delta(x,y)}$ vom Transmissionsanteil σ oder vom Phasenanteil δ dominiert wird.

Bei den Beleuchtungsarten unterscheidet man zwischen Auflichtbeleuchtung und Durchlichtbeleuchtung, sowie zwischen Hellfeld und Dunkelfeldbeleuchtung.

- Auflicht- und Durchlichtbeleuchtung

Die Auflichtbeleuchtung wird bei Objekten mit geringer Transmission verwendet. Die Beleuchtung wird in diesem Fall seitlich oder durch das Objektiv hindurch erfolgen. An der Bildentstehung nimmt dann am Objekt reflektiertes Licht teil. Die Beleuchtung durch das Objektiv kann mittels eines halbdurchlässigen Spiegels auf der Bildseite des Objektivs als Hellfeldbeleuchtung oder einem Spiegel mit zusätzlicher Blende, welche das reflektierte Licht des Objekts ausblendet, als Dunkelfeldbeleuchtung erfolgen. Im Gegensatz dazu wird bei ausreichender Transmission die Durchlichtbeleuchtung verwendet. Es nimmt durch das Objekt transmittiertes Licht an der Abbildung teil.

- Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung

Bei der Hellfeldbeleuchtung gelangt ungestreutes und ungebeugtes Licht als transmittiertes oder reflektiertes Licht ins Objektiv und nimmt an der Bildentstehung teil. Als Dunkelfeldbeleuchtung bezeichnet man jene Beleuchtungsarten, deren ungestreutes und ungebeugtes Licht nicht in das Objektiv gelangt und auch nicht an der Abbildung teilnimmt. Erreicht werden die unterschiedlichen Beleuchtungsarten durch unterschiedliche Einfallswinkel des beleuchtenden Lichts oder Blenden, die das ungebeugte Licht ausblenden. Makroskopische Objekte erscheinen bei Hellfeldbeleuchtung dunkel und bei Dunkelfeldbeleuchtung hell.

Diese Beleuchtungsarten sind bei Amplitudenobjekten am effektivsten anzuwenden. Phasenobjekte mit konstanter Transmission oder Reflektion zeigen jedoch mit diesen Verfahren nur

einen geringen Kontrast. Durch Färbung können Phasenobjekte wie Amplitudenobjekte untersucht werden. Dabei werden die interessierenden Objektmerkmale mit Farbstoffen eingefärbt. Bei der Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen kann mit einer selektiven Beleuchtung durch ein Anregungsspektrum (Erregerlicht) das schwache Fluoreszenzlicht detektiert werden. Wegen der geringen Fluoreszenzausbeute wird hier mit Hilfe eines Sperrfilters das kurzwelligere Erregerspektrum auf der Beleuchtungsseite vom langwelligeren Fluoreszenzlicht im Beobachtungsstrahlengang getrennt.

Die explizite Ausnutzung der Phasenverschiebung δ am Objekt ermöglicht die Beobachtung von reinen Phasenobjekten. Dazu muss die normalerweise unbestimmte Phasenlage des Beleuchtungslichts definiert und die Phasenverschiebung durch das Objekt δ auf der Beobachtungsseite in eine Amplitudeninformation umgewandelt werden. Die Phasenkontrastmikroskopie wandelt dazu die Phasenverschiebung des gestreuten Lichts gegenüber dem ungestreuten Beleuchtungslicht in eine Amplitudeninformation um. Beim Interferenzkontrast wird die Phasenverschiebung gegenüber einer Referenzwelle verwendet.

Doppelbrechung und optische Aktivität können mittels Polarisationsmikroskopie beobachtet werden. Dabei wird die Drehung der Polarisationsrichtung durch das Objekt in eine Amplitudeninformation umgewandelt. Ein weiteres Verfahren, welches speziell bei kolloidalen Kristallen verwendet werden kann, ist die Bragg-Mikroskopie. Dabei wird bei schiefer Beleuchtung von der Seite eine Dunkelfeldbeleuchtung realisiert. In das Objektiv gelangt nur Licht, welches unter der Bragg-Bedingung am Kristall gestreut wurde.

Beispiel: Hellfeldmikroskopie mit Partikelauflösung

Abbildung 7 zeigt durchlichtmikroskopische Aufnahmen von Polystyrolpartikeln unter Hellfeldbeleuchtung mit einer Objektivapertur von 1,4 und einer Beleuchtungsapertur von 0,53. Die Abbildung erfolgte mit einem Ölimersions-Objektiv mit einer 100fachen Vergrößerung [100] und einer 1,6fachen Nachvergrößerung durch die Tubusoptik. Die Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 653 nm [96] und 301 nm [118] wurden auf ein Deckglas der Dicke 0,17 mm als stark verdünnte Suspension aufgetropft und eingetrocknet. Die Position der Fokalebene wurde gegenüber der Partikellage auf der Deckglasoberfläche um 2 μm verschoben. In der oberen Bildsequenz sind 300 nm große Partikel zu sehen [118]. Die beiden mittleren Bilder entsprechen jeweils Positionen etwas unter und etwas über der Lage der Partikel. Hier wird ersichtlich, dass die Abbildung realer Partikel nicht nur ein starkes Intensitätsmaximum an der Partikelposition liefert, wie es für ein ideales Punktobjekt berechnet wurde, sondern auch ein Intensitätsminimum. Als Ursache kann die streuwinkelabhängige Streuung

der Partikel in der Objektebene angesehen werden, sowie die Interferenz mit dem ungestreuten Licht der Beleuchtung und die Beugung des Lichts an der Austrittspupille. Das Punktojekt in Kapitel 2.3.1 hat eine winkelunabhängige Streuintensität, welche nun durch den streuwinkelabhängigen Partikelformfaktor ersetzt werden muss. Auf eine detaillierte und nichttriviale Rechnung wird hier verzichtet. Defokussierung um jeweils $2\ \mu\text{m}$ nach oben und unten zeigt in den Bildern links und rechts die Ausbildung von starken Nebenmaxima. Diese zeigen in den Überschneidungsbereichen Interferenz. Fokussierung unterhalb der Partikelebene liefert ein helles Zentrum, wohingegen Fokussierung nach oben ein dunkles Zentrum liefert. Bei Übereinstimmung von Fokalebene und Partikelebene findet gerade der Übergang von dunklem zu hellem Zentrum statt [37]. Die Intensitätsverteilung im Bild ist stark von der jeweiligen Lage der Fokalebene zur Partikelposition abhängig und zeigt nicht das erwartete Verhalten von makroskopischen Objekten. Wie schon angesprochen muss in die Berechnung der Bildintensitäten der Partikelformfaktor einbezogen werden. Dies liefert für verschiedene Aperturwinkel unterschiedliche Intensitäten in der entsprechenden Position der Fokalebene. Finden in der Fokalebene Manipulationen des Streulichts statt (siehe Phasenkontrastmikroskopie oder DIC-Mikroskopie), so muss dies ebenso berücksichtigt werden. Eine detaillierte Untersuchung dieser Effekte an kolloidalen Partikeln ist bei Elliot zu finden [37].

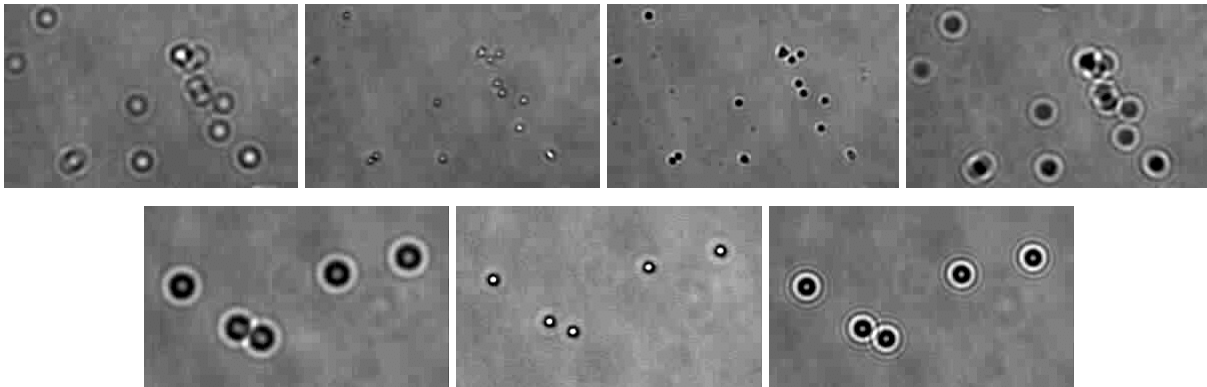


Abbildung 7: Mikroskopische Aufnahmen von Polystyrolpartikeln mit 1600facher Vergrößerung und Apertur $A=1,4$: obere Reihe Durchmesser $2R=301\ \text{nm}$: Fokusslage von links nach rechts: $-2\ \mu\text{m}$, $-0,3\ \mu\text{m}$, $0,3\ \mu\text{m}$ und $+2\ \mu\text{m}$, untere Reihe $2R=653\ \text{nm}$: $-2\ \mu\text{m}$, $-0,3\ \mu\text{m}$ und $+2\ \mu\text{m}$ (Bildbreite jeweils $15\ \mu\text{m}$).

Abbildung 7 zeigt in der unteren Zeile äquivalente Bilder für Partikel mit einem Durchmesser von $653\ \text{nm}$ in denen die gleichen Effekte zu beobachten sind. Im rechten Bild ist allerdings wieder ein helles Zentrum erkennbar. Liegen die Minima des Partikelformfaktors für größere Partikel im Winkelbereich der Apertur so kann, je nach Partikelgröße, ein mehrmaliger hell-dunkel Wechsel bei Veränderung der Lage der Fokalebene erfolgen. Um aus den mikroskopischen Bildern einzelner Teilchen den Durchmesser der Teilchen zu bestimmen reicht ein einzelnes Bild demnach nicht aus. Stattdessen müsste das dreidimensionale Bild des Partikels um

die Bildebene betrachtet werden.

Auf eine spezielle Realisierung der Dunkelfeldmikroskopie mit entsprechenden Bildern wird in späteren Kapiteln eingegangen.

2.4 Präparation der kolloidalen Suspensionen

Die hier ausschließlich verwendeten kommerziell erhältlichen Suspensionen bestehen aus Polystyrolpartikeln dispergiert in Wasser. Polystyrol hat bei einer Temperatur von 20° C eine Dichte von 1,055 g/cm³, einen Brechungsindex von 1.59 im Vergleich zum umgebenden Medium Wasser von 1,333. An der Oberfläche sind Sulfatgruppen (-HSO₄) gebunden, die durch Dissoziation von H⁺ eine negative Oberflächenladung zurücklassen. Die Stammsuspensionen vom Hersteller enthalten typischerweise Feststoffanteile im Bereich von 8-10%. Sie werden vor der eigentlichen Präparation in Erstkontakt mit Mischbettionentauscher [97] gebracht. Dadurch werden noch vorhandene Reste von ionischen Tensiden und Salzen aus der Herstellung entfernt und die Ionenkonzentration der Suspensionen wird erniedrigt.

Der Umpumpkreislauf

Die eigentliche Präparation erfolgt in einem ursprünglich von Palberg [38] eingeführten Umpumpkreislauf, der hier jedoch in modifizierter Form verwendet wird. Abbildung 8 zeigt den vollständig geschlossenen Kreislauf mit Vorratsgefäß, peristaltischer Pumpe, Leitfähigkeitsmesszelle und das über eine Bypasseinrichtung zuschaltbare Ionentauschergefäß. Zur Verbindung der Einzelteile wird ein thermoplastischer, chemisch beständiger Schlauch aus FEP[®] (Dupont, Bezug von Bohlender, Lauda-Königshofen) benutzt, der durch eine spezielle Verbindungstechnik („bördeln“) mit Gewindehohlschrauben gewährleistet, dass nur dieses Material und das Gefäßmaterial mit der Suspension in Kontakt kommt. Die eigentliche Messzelle wird ebenfalls durch die Schläuche mit dem Kreislauf verbunden.

Die peristaltische Pumpe wälzt mit 6 Rollen einen flexiblen Schlauch (Tygon[®], Norton USA), wodurch die Suspension durch den Kreislauf gepumpt wird. Die Leitfähigkeitsmesszelle besteht aus einem Duranglasgefäß mit eingeschobener Leitfähigkeitsmesszelle LR325/01 (WTW, Weilheim). Abbildung 9 zeigt das Hauptbestandteil des modifizierten Kreislaufs, den Kopf des Vorratsgefäßes aus Plexiglas, in den das Bypassventil integriert wurde. In den früheren Versionen des Umpumpkreislaufs wurden 3-Wegehähne aus Teflon zur Realisierung des Bypass benutzt. Diese weisen den für Teflon typischen Nachteil des „fließens“ vor allem in den Gewindeverbindungen auf. Dies führte zu Schwierigkeiten mit der Dichtigkeit der Kreisläufe durch das selbständige Aufdrehen der Hohlschrauben, sowie zu einem relativ großen

Volumen im Bypass durch die Verbindung der 3-Wegehähne. Das Bypassvolumen ist nicht an der Entionisierung beteiligt und führt zu einem Einschwingverhalten der Salzkonzentration nach Umgehung des Ionentauschers durch die Zumischung des Bypassvolumens.

Ein weiteres Problem stellten die vorwiegend benutzten Plexiglasgefäße dar, die wegen der herstellungsbedingten Oberflächenbeschaffenheit eine aufwendige Reinigung erfordern (Durchschnittsdauer ca. 36 Stunden). Die neu entwickelte Bypasseinrichtung im Kopf des Vorratsgefäßes ermöglicht, bei ca. zwanzigfacher Verringerung des Bypassvolumens, den Ersatz der Plexiglasgefäße durch Standardlaborgefäße aus Duranglas mit der hydrolytischen Klasse 1, sowie eine fortwährende Dichtigkeit der Schlauchverbindungen. Das neu entwickelte Ionentauschergefäß besteht aus genannten Gründen ebenfalls aus Duranglas und säureresistentem Stahl. Es enthält einen Mischbettionentauscher (Laboratoires Chauny, Frankreich) zur Entsalzung der Suspension. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Reinigung der Duranglasgefäße (Dauer ca. 20 Minuten). Detaillierte Bauzeichnungen sind in Anhang A gegeben.

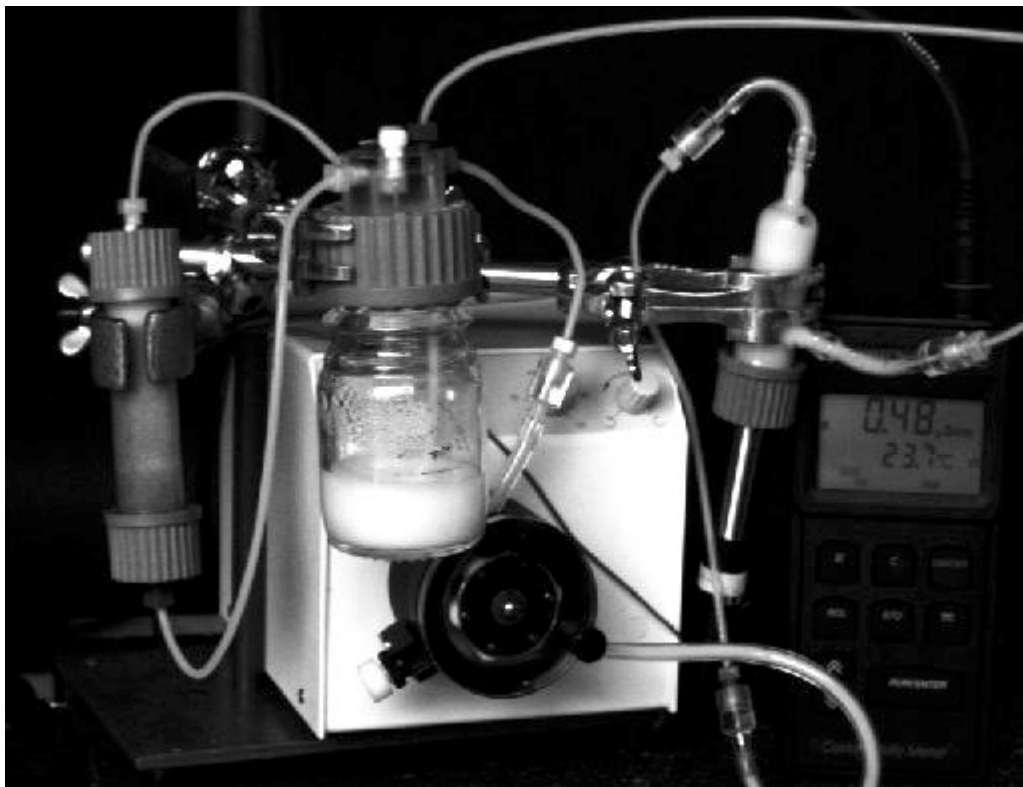


Abbildung 8: Neuer Kreislauf mit Ionentauschergefäß (links), Pumpe (mitte unten), Leitfähigkeitszelle mit Messgerät (rechts) und Vorratsgefäß mit Ventilkopf (mitte oben). Die Messzelle kann rechts an die Schläuche angeschlossen werden.

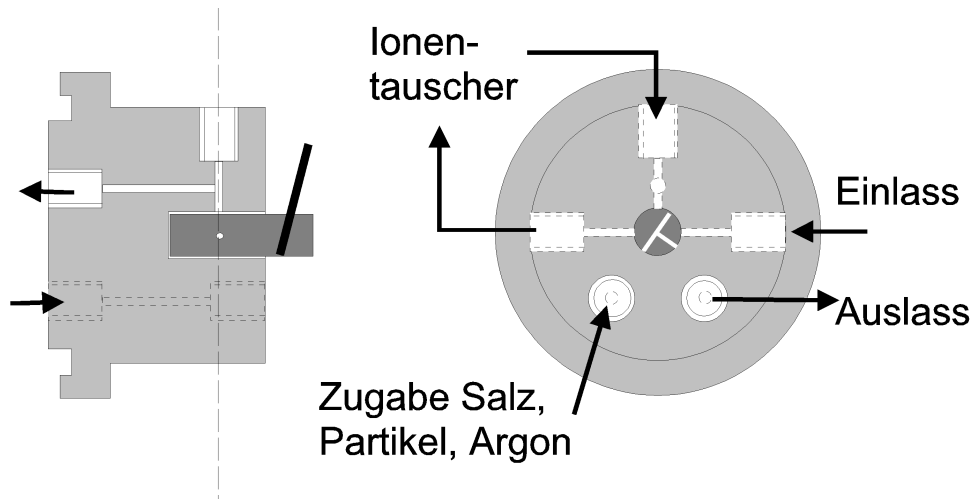


Abbildung 9: Funktionsweise des Vorratsgefäßkopfes mit integriertem Bypassventil: Links ist die Seitenansicht mit Ein- und Ausfluss in das Vorratsgefäß gezeigt, rechts die Aufsicht mit den verschiedenen notwendigen Öffnungen für die Salz- und Partikelzugabe und den Anschluss des Kreislaufs. Zentral ist das eigentliche Bypassventil zu sehen (dunkelgrau), wodurch der Ionentauscherkreis abgekoppelt werden kann und die Suspension direkt in das Vorratsgefäß gepumpt wird.

Versuchsbedingungen

Die Präparation im beschriebenen Kreislauf bietet die Möglichkeit Partikel und Salz in definierten Mengen zuzugeben und die entscheidenden Parameter Partikelzahldichte n und Salzkonzentration c_s genau zu bestimmen. Durch Kontamination mit Fremdsalzen kann der Parameter Salzkonzentration verfälscht werden. Die Kontamination kann im wesentlichen zwei Ursachen haben. Zum einen kann durch Undichtigkeiten im Kreislauf Kohlendioxid im Wasser als H_2CO_3 gelöst werden und so die Fremdsalzkonzentration erhöhen. Um dies zu verhindern wird z. B. auch das Leervolumen des Vorratsgefäßes mit Argon befüllt. Zum anderen können Verunreinigungen der verwendeten Kreislaufmaterialien in das Wasser eindiffundieren. Um beide Fehlerquellen abzuschätzen, wurden mit dem modifizierten Kreislauf Eintragsmessungen durchgeführt.

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse einer typischen Messung der Kontamination mit Fremdionen, welche die Leitfähigkeit langsam ansteigen lassen. Die Messungen erfolgen einerseits unter Umgehung des Ionentauschers durch den Bypass bei weiterlaufender Pumpe, so dass durch die Vermischung des Kreislaufinhaltes im Vorratsgefäß eine Art Gesamtkontamination für den Kreislauf ermittelt wird. Dieser beläuft sich für einen dichten Kreislauf typisch auf Werte im Bereich von $3\text{-}4 \text{ nScm}^{-1}/\text{min}$ gemessen als Mittelwert der ersten 30 Minuten nach Abtrennen des Ionentauschers. Andererseits ergibt das Abstellen der Pumpe, also mit stehender Suspension, eine Situation, die der normalen Messsituation entspricht und so einer Ab-

schätzung des Leitfähigkeitsanstiegs in einer Messzelle, hier der Leitfähigkeitsmesszelle, entspricht. Die so erhaltenen Werte im Bereich von etwa $0,3 \text{ nScm}^{-1}/\text{min}$ ergeben eine Unsicherheit von 10 nScm^{-1} in 30 min. Dies entspricht dem Auflösungsvermögen der normalerweise verwendeten Messgeräte. In Abbildung 10 ist die obere Messkurve unter Pumpen mit einer Genauigkeit von 1 nScm^{-1} aufgenommen und zeigt eine etwa gleichgroße statistische Schwankung für Messungen mit einer erhöhten Genauigkeit.

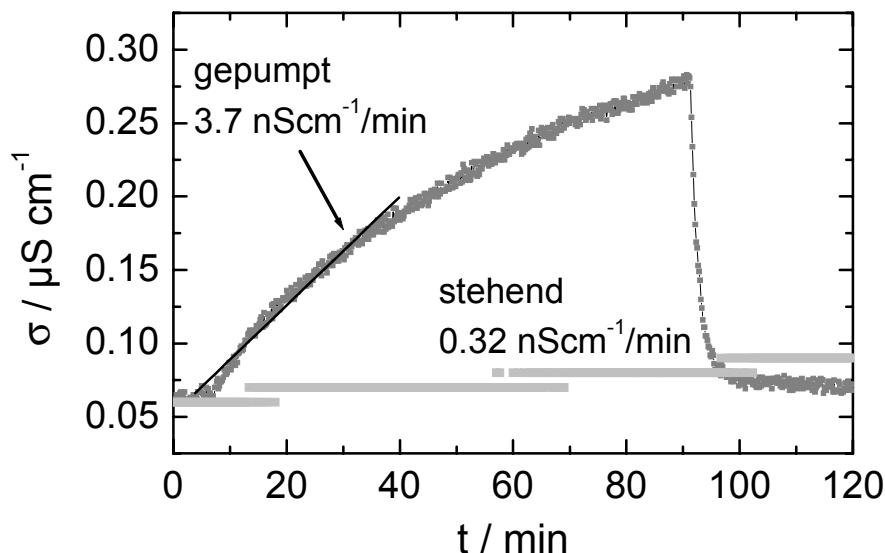


Abbildung 10: Eintragsmessungen mit Reinstwasser am modifizierten Kreislauf entsprechend einem Eintrag von $3,7 \text{ nScm}^{-1}/\text{min}$ mit laufender Pumpe und $0,32 \text{ nScm}^{-1}/\text{min}$ für die stehende Suspension. Im Anschluss an die gepumpte Messung ist die Verringerung der Leitfähigkeit durch Zuschalten des Ionentauschers zu sehen.

Erwähnt werden sollte, dass das Arbeiten mit Messzellen aus Quarzglas die Kontamination weiter senken kann, da dieses Glas keine Ionen enthält und somit auch keine Kontamination verursacht.

Die Eintragsmessungen wurden exemplarisch mit dem gesamten Kreislauf in einer Argonatmosphäre vorgenommen, was keinen signifikanten Unterschied zu den vorherigen Messungen ergab. Daraus lässt sich schließen, dass diese Kontamination nicht auf Undichtigkeiten und Kontamination durch die umgebende Atmosphäre zurückzuführen ist. Die Kontamination wird eher durch das Ausdiffundieren von ionischen Bestandteilen aus dem Kreislaufmaterial, wie z. B. Na-Ionen aus den Glasbestandteilen hervorgerufen. Die Ursache der Kontamination kann auch in Kohlendioxid zu suchen sein, welches sich aufgrund der Kohlendioxiddurchlässigkeit im Kreislaufmaterial befindet (FEP^{\circledR} Dupont $25,9 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{24hbar})$ bei einer $25 \text{ }\mu\text{m}$ Dicken Folie, DIN 53380). Die aus der Gasdurchlässigkeit des Materials berechnete Zeit, die das Gas benötigt um durch die Schlauchdicke zu diffundieren liegt im Bereich von einigen tausend Stunden. Dies bedeutet, dass im Material befindliches Kohlendioxid ausdiffundiert

und die Suspension kontaminiert, auch wenn in der umgebenden Atmosphäre kein Kohlendioxid ist.

Die Bestimmung der Salzkonzentration in der Suspension ist von zentraler Bedeutung um die Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu bestimmen. Die gemessene Leitfähigkeit ist von der Fremdsalzkonzentration und von der Partikelkonzentration abhängig und ergibt sich nach dem Modell von Hessinger [39] aus

$$\sigma = neZ_{\sigma}^*(\bar{\mu}^+ + \mu_p) + neM(\bar{\mu}^+ + \bar{\mu}^-) + \sigma_B + \sigma_0 \quad \text{F 40}$$

Der Partikelbeitrag zur Gesamtleitfähigkeit ergibt sich aus dem Produkt von Partikelzahldichte n , Elementarladung e , effektiver Leitfähigkeitsladung Z^* mit der Summe der Partikelmobilität μ_p und der Mobilität der Partikelgegenionen $\bar{\mu}^+$. Zusätzliches Salz ergibt einen Beitrag gemäß dem Produkt von Partikelzahldichte n , Elementarladung e , Anzahldichte der pro Partikel zugegebenen Ionen M und der Summe der Ionenmobilitäten $\bar{\mu}^+$ und $\bar{\mu}^-$ für Ionen der Wertigkeit 1. M wird aus der zusätzlichen Salzkonzentration c_s , der Partikelzahldichte und der Avogadro-Konstante N_A nach $M=1000 \cdot c_s \cdot N_A/n$ berechnet. Hier werden mittlere Mobilitäten $\bar{\mu}^{\pm} = \sum \mu_i M_i^{\pm} / \sum M_i^{\pm}$ der vorhandenen Ionen i verwendet um dem Austausch von Salzionen und H^+ Ionen in der Doppelschicht Rechnung zu tragen. Weitere Beiträge sind die Untergrundleitfähigkeit σ_B durch eventuelle Kontamination und die Leitfähigkeit von Reinstwasser σ_0 durch H^+ und OH^- Ionen aus der Wasserautoprotolyse. Unter vollentsalzten Bedingungen, d. h. ohne Zugabe von Salz und ohne Fremdionenkontamination, kann die Leitfähigkeitsladung Z^* bei bekannter Partikelzahldichte aus der stark vereinfachten Gleichung F 29 als $Z^* = (\sigma - \sigma_0) / ne(\mu_{H^+} + \mu_p)$ direkt berechnet werden. Diese Bedingungen sind mit einem einwandfreien Kreislauf unter Zuschalten des ~~Zusätzlichen Salzes~~ **Zusätzlicher Salzes** ~~Veränderung~~ der Partikelwechselwirkung kann durch Zugabe einer Salzlösung beigefügt werden, wodurch aber der Wasseranteil im Kreislauf ebenfalls verändert wird. Eine hier erstmals praktizierte Alternative ist die gezielte Kontamination mit Kohlendioxid aus der Luft unter Kontrolle der Leitfähigkeit. Ein Bruchteil des gelösten Kohlendioxids dissoziiert schnell zu H^+ und HCO_3^- [40], welche zur Abschirmung beitragen und mit der Leitfähigkeitsmessung nachgewiesen werden können. Das Gleichgewichtskonzentrationsverhältnis von etwa 0,2 % ist nach etwa 0,1 s erreicht³. Bei Erreichen einer definierten Leitfähigkeit wird das Vorratsgefäß wieder mit Argon gefüllt. Nach einigen Minuten ist eine konstante

³ Auf eine exakte Beschreibung der Gleichgewichtseigenschaften, Reaktionsraten und Reaktionswege sei hier auf die Literatur verwiesen [40].

Leitfähigkeit nur durch das in der Suspension dissoziierte Kohlendioxid erreicht. Das Umschalten des Ionentauschers verringert die Salzkonzentration wieder bis das gelöste Kohlendioxid vollständig dissoziiert und ausgetauscht wurde. Ein weiterer Vorteil der Methode ist, dass die Materialkontamination ebenfalls durch im Material eindiffundiertes Kohlendioxid erfolgt und somit vorwiegend eine zusätzliche Salzsorte in der Suspension vorliegt. Leitfähigkeiten, welche mit Hilfe der Kohlendioxidkontamination erreicht werden können, liegen im Bereich von 7-9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die zusätzliche Salzkonzentration c_s durch Kohlendioxidkontamination ergibt sich aus der zusätzlichen Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ mit $c_s = \Delta\sigma / (0,394 \text{ Scm}^{-1}/\text{mol}^{-1})$ [41].

Weithin unbeachtet blieb in bisherigen Untersuchungen der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit des Reinstwassers σ_0 , der Fremdionen und des Partikelbeitrags. Abbildung 11 zeigt die Reinstwasserleitfähigkeit nach einer empirischen Formel des Herstellers des Leitfähigkeitsmessgerätes LR325/001 im Vergleich zu einer Messung im Kreislauf. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Wärmebades eingestellt und innerhalb von ca. 12 h kontinuierlich erniedrigt. Eine Erniedrigung der Temperatur ist erforderlich, da bei steigender Temperatur die Löslichkeit von Gasen in Wasser sinkt und Gasblasen entstehen. Gasblasen in der Leitfähigkeitszelle würden die Messungen aber verfälschen. Die Messung folgt dem typischen Verlauf, wie er sich für die meisten Salze darstellt. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur nichtlinear zu. Für vollständig gelöste Salze liegt die Ursache in der veränderten Mobilität der Ionen. Als Grund kann u. a. die Abhängigkeit der Mobilität von der Viskosität des Wassers angenommen werden, welche mit steigender Temperatur sinkt. Bei Reinstwasser wird die sinkende Mobilität der Ionen durch die mit der Temperatur steigende Dissoziation überkompensiert und führt zum gezeigten Anstieg der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeitsmessgeräte bieten die Möglichkeit diese Abhängigkeit zu kompensieren und eine auf 25°C normierte Leitfähigkeit anzugeben. Die lineare Kompensation erfolgt bei 25°C z. B. für Reinstwasser mit einem Wert von etwa $\alpha = 0,053 \text{ K}^{-1}$, für eine $0,5 \cdot 10^{-6}$ normale NaCl-Lösungen mit $\alpha = 0.033 \text{ K}^{-1}$ und für natürliche Wässer mit einem Wert von $\alpha = 0.02 \text{ K}^{-1}$.

Die Messungen im Kreislauf stellen sich als adäquate Vergleichsgröße zur Referenzmessung dar, wodurch der Fehler der Messungen abschätzbar ist. Ein systematischer Fehler der Messung im Kreislauf ist auf die ständige neue Kontamination im Kreislauf zurückzuführen, gegen welche der Ionentauscher mit einer beschränkten Kapazität angeht. Bei der daraus folgenden geringen Fremdionenkonzentration wird ein Gleichgewicht zwischen Entsalzung und Kontamination erreicht. Die Kreislaufmessungen sollten also auch eher zu große Leitfähigkeitswerte liefern. Der Messfehler beträgt in weiteren Messungen als absoluter Fehler ca. 2 nS/cm. Zusätzlich ist ein messzellenbedingter relativer Fehler von 1%-2% zu berücksichtigen.

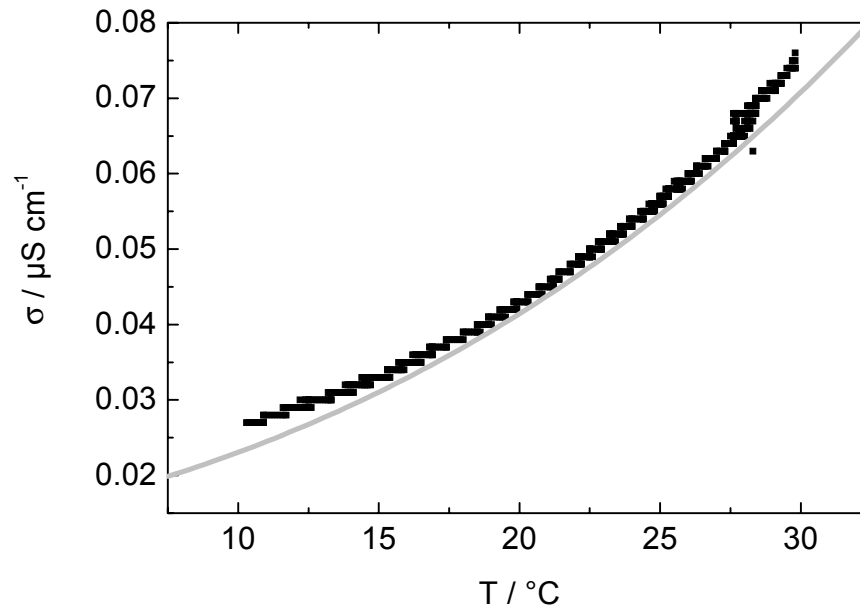


Abbildung 11: Vergleich der gemessenen Reinstwasserleitfähigkeit (schwarz) mit Literaturangaben (grau) [42].

Um den Einfluss der Temperatur auf die Partikelleitfähigkeit zu messen, wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen verschiedene Partikel unterschiedlicher Konzentration präpariert. Die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Partikel sind in Abbildung 12 dargestellt. Es ergibt sich für alle gemessenen Suspensionen eine über den gesamten Bereich lineare Zunahme der Leitfähigkeit mit einem Wert von etwa $\alpha=0,015 \text{ K}^{-1}$. Dieser Wert liegt deutlich unter den Werten von Reinstwasser oder verdünnten NaCl-Lösungen. Der lineare Zusammenhang ergibt sich im untersuchten Temperaturbereich auch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten der Faktoren in F 29 [43]. Für vollentsalzte Suspensionen vereinfacht sich F 29 zu $\sigma_{\text{red}}=neZ^*(\mu_{H^+}+\mu_P)$ unter Vernachlässigung der additiven Reinstwasserleitfähigkeit σ_0 für hohe Leitfähigkeiten. Die Temperaturabhängigkeiten folgen für Z^* aus numerischen Berechnungen des Potentials [17], für die vorhandenen Ionen aus Literaturdaten und für die Partikelmobilität μ_P in nullter Ordnung aus einer reduzierten Mobilität [44, 45]. Die Partikelmobilität μ_P ergibt sich für $\kappa R \ll 1$ (ohne zusätzliches Salz) im führenden Term aus $\mu_P=2\varepsilon\varepsilon_0\zeta/3\eta$ [46] mit dem Zeta-Potential $\zeta=Z^\# / 4\pi\varepsilon\varepsilon_0R^\#$ [16]. Hier ist $Z^\#$ die Partikelladung und $R^\#$ ein sogenannter Scherradius der mit dem Partikelradius R verknüpft ist⁴. Es zeigt sich

⁴ Die Theorie nach Henry [46], welche die Mobilität beschreiben soll, gilt insoweit nur für einzelne Partikel und nicht für konzentrierte Suspensionen für die noch keine gültige Theorie existiert. Hier soll nur die prinzipielle Abhängigkeit des führenden Terms von temperaturabhängigen Größen angedeutet werden. In der Praxis sind hier reale Messungen der Theorie noch überlegen. Für eine detaillierte Diskussion der Mobilitäten sei auf Evers verwiesen [44, 45].

eine reziproke Abhängigkeit der Partikelmobilität vom Scherradius der Partikel. Wesentliche, die Suspension beschreibende Parameter wie Partikelladung, Radius und Partikelzahldichte sind in der Leitfähigkeit berücksichtigt. Die Bestimmung der Temperaturkorrektur α in der Form $\sigma = \sigma_{\text{red},25^\circ} (1 + \alpha(t - 25))$ wird durch die Referenzierung auf eine Referenzleitfähigkeit in erster Ordnung unabhängig von den Absolutwerten der Partikelzahldichte n , der effektiven Partikelladung Z^* oder dem Radius der Partikel. Die Messung der Temperaturkorrektur α verbunden mit einer direkten temperaturabhängigen Messung der Partikelmobilität, eröffnet die Möglichkeit den Temperatureinfluss auf die Partikelladung zu bestimmen und ihn mit theoretischen Modellen zu vergleichen. Hier ist ein tieferer Einblick in die Leitfähigkeitsmechanismen möglich.

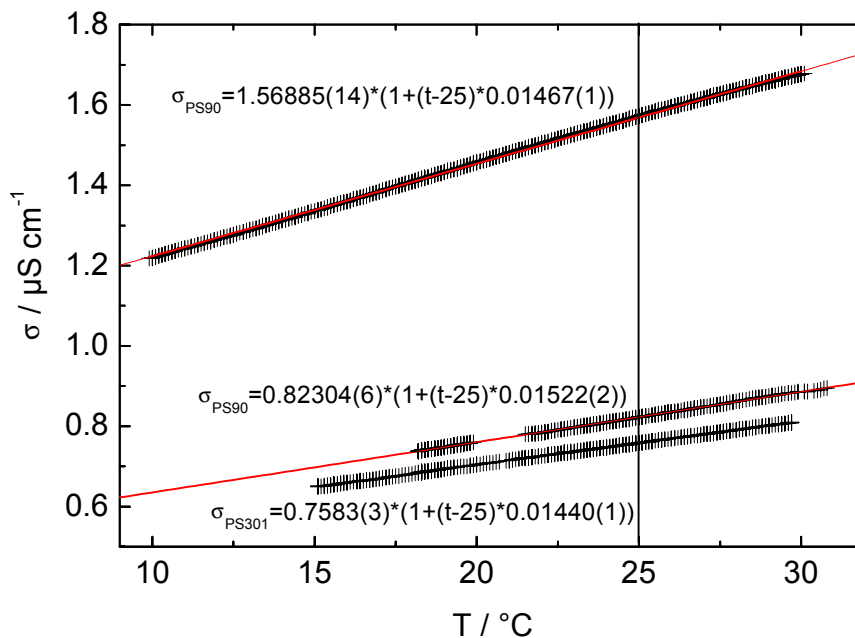


Abbildung 12: Temperaturabhängige Leitfähigkeit für unterschiedliche Partikel und Partikelzahldichten. Die durchgezogenen Linien entsprechen linearen Fits durch die Messpunkte mit den angegebenen Funktionen als Ergebnis. Es wurden Polystyrolpartikel unterschiedlichen Durchmessers (PS90: 90 nm [47], PS300: 300nm [118]) verwendet. Die Partikelzahldichte wurde für die PS90 Suspension variiert.

Der exakte Wert der Temperaturkorrektur ist theoretisch noch nicht geklärt und wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein, besonders im Hinblick auf die Abhängigkeit von suspensionsbeschreibenden Parametern.

Die festgestellte starke Temperaturabhängigkeit sollte in zukünftigen Messungen stärker berücksichtigt werden da sie nicht nur die Leitfähigkeit, sondern auch alle weiteren daraus berechneten Werte (z. B. effektive Partikelladung Z^*) verändert. Der ermittelte Wert der Temperaturkorrektur von $0,015 \text{ K}^{-1}$ liefert hier einen ersten Gebrauchswert für konzentrierte Suspensionen, deren Leitfähigkeit weit oberhalb der Reinstwasserleitfähigkeit liegt.

3 Stand der Forschung

3.1 Suspensionen im thermodynamischen Gleichgewicht

Ist eine Suspension so stark verdünnt, dass die Partikel keine gegenseitige Wechselwirkung spüren, so sind sie ohne jede Ordnung und verhalten sich wie ein ideales Gas oder richtiger wie viele einzelne Teilchen. Verdichtet man die Suspension oder erhöht die Reichweite des Potentials, d. h. man bringt die Partikel in die Reichweite der gegenseitigen Wechselwirkung, so verändert sich das gasartige Verhalten und die Wechselwirkung der Partikel dominiert die Ordnung. Die Größe, die das thermodynamische Verhalten und somit auch die Struktur bestimmt, ist die Helmholtzsche Freie Energie $F=U-TS$ [10]. Sie ist von den direkten Wechselwirkungen in der inneren Energie U und den möglichen Konfigurationen, berücksichtigt im negativen Produkt von Temperatur T und Entropie S , abhängig.

Im Falle einer Harte-Kugel-Wechselwirkung ist das Phasendiagramm durch die Entropie geprägt. Für geringe Dichten ist annähernd keine Wechselwirkung vorhanden und ein fluider Zustand anzutreffen. Zwischen einem Volumenbruch von 0,494 und 0,545 ist eine Koexistenz von fluidem und kristallinem Zustand beobachtbar und oberhalb von 0,545 bis zum Maximalwert von 0,7405 ist eine dichteste Kugelpackung vorzufinden [48]. Ein weiterer anzutreffender Zustand ist zwischen 0,58 und 0,637 das Glas [49]. Die Ursachen für dieses Phasenverhalten sind im Unterschied von Volumen- und Konfigurationsanteil der Entropie zu sehen [50].

Das Phasendiagramm ladungsstabilisierter Partikel ist wesentlich durch die elektrostatische Wechselwirkung geprägt, zeigt aber auch eine Ähnlichkeit zum Harte-Kugel-Verhalten. In der Freien Energie ist nun die direkte Wechselwirkung der Partikel untereinander enthalten z. B. entsprechend dem DLVO-Potential aus Gleichung F 6. Abbildung 13 zeigt ein typisches Phasendiagramm für Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 91 nm, welches von Sirota et al. [53] aufgenommen wurde und die wesentlichen Charakteristika eines Phasendiagramms aufweist. Bei geringen Volumenbrüchen ist eine fluide Phase zu beobachten, die bei Erhöhung des Volumenbruches in eine kristalline Phase übergeht, gefolgt von einer glasartigen Phase. Hier werden im kristallinen Bereich kubisch raumzentrierte (bcc) und kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallite sowie eine Koexistenz beider beobachtet. Die Lage der Pha-

Wachstum folgt danach einem Wilson-Frenkel Gesetz [56, 57] in der Form $v=v_{\infty}(1-\exp(\Delta\mu/kT))$ mit der Differenz $\Delta\mu$ zwischen den chemischen Potentialen von fluidem und kristallinem Zustand und v_{∞} als maximaler Wachstumsgeschwindigkeit bei unendlichem Potentialunterschied $\Delta\mu$ [54]. Bisherige Messungen ergaben Werte der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit v_{∞} von $17\mu\text{m/s}$ [58], $9,1\mu\text{m/s}$ [59] und $3,9\mu\text{m/s}$ [28]. Eine theoretische Erklärung des Wertes von v_{∞} ist Gegenstand aktueller Forschung.

Die Morphologie der entstehenden heterogen nukleierten Kristallite ist in Abbildung 14 a und b zu sehen. In a ist die xy-Ansicht von in z-Richtung wachsenden bcc Kristalliten dargestellt.

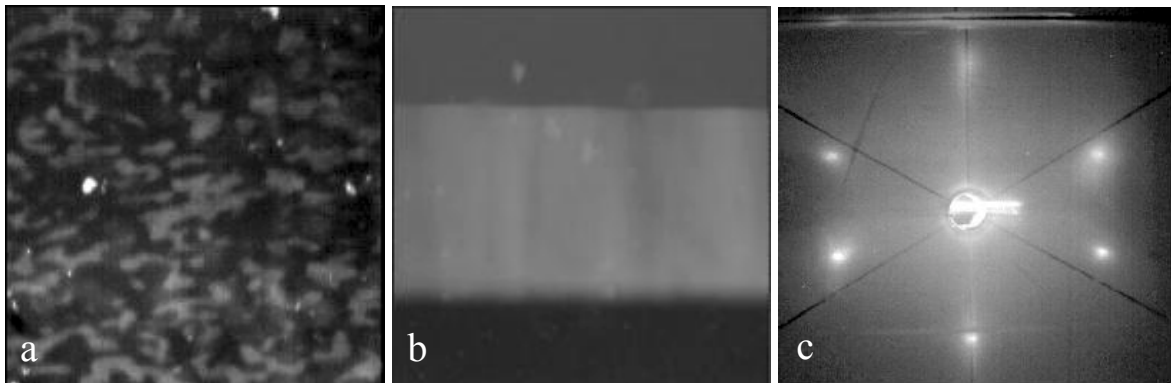


Abbildung 14: Bragg mikroskopische Aufnahme in einer Quarzelle heterogen, kristallisierten bcc Kristallite. Die Beleuchtung ist so ausgerichtet, dass ein Bragg Reflex in die abbildende Optik trifft und die Kristallite somit hell erscheinen: $2R=0.115\mu\text{m}$, $cs=0$; a: xy-Ansicht, $n=0.37\mu\text{m}^{-3}$; b: xz-Ansicht, $n=0.28\mu\text{m}^{-3}$, Bildbreite jeweils $3,2\text{mm}$ und Fließrichtung von links nach rechts [60]; c: Streubild eines bcc Kristallites mit $n=2,5\mu\text{m}^{-3}$. Die eingezeichneten Linien schneiden sich unter 60° [20]

Es ist eine leichte Vorzugsorientierung in x-Richtung zu erkennen, die für homogene Nukleation aber nicht vorliegt [60]. In b ist die xz-Ansicht der Kristallite zu sehen. Unten ist das Substrat dunkel und oben die fluide Phase ebenfalls dunkel. Das Bild wurde kontrastverstärkt um in der hellen kristallinen Phase die leichten Schattierungen zu erkennen, die durch die unterschiedliche Orientierung der Kristallite hervorgerufen werden. In Abbildung 14 c ist das Streubild eines mit der (110) Ebene an der Wand wachsenden bcc Kristalls mit dem typischen 57° Winkel zwischen den mittleren Reflexen. Diese Orientierung des Streubildes entspricht einer (111) Richtung des bcc Kristalls orientiert in Scherrichtung (horizontal).

3.2 Suspensionen unter Scherung

3.2.1 Viskoelastizität von Suspensionen

Wirkt eine Kraft F tangential auf eine Fläche A erzeugt dies eine Scherspannung σ_{xy} . Ein angrenzender Festkörper reagiert elastisch auf die Spannung, so dass der Festkörper verformt wird. Ein Nachlassen der Scherspannung bewirkt zumindest für kleine Deformationen eine volle Reversibilität dieses Vorgangs. Hier gilt⁵ $\sigma_{xy} = G\alpha$ mit dem Schubmodul G und einer relativen Deformation $\alpha = dx/x$ [61].

Eine angrenzende Flüssigkeit reagiert indem sie mitgerissen wird und fließt, solange die Scherspannung aufrechterhalten wird. Durch die innere Reibung wird eine Gegenkraft aufgebaut. Stoppt man diesen Vorgang so verharrt die Flüssigkeit in der neuen Position, d. h. der Ausgangszustand wird nicht wieder hergestellt. Im stationären Zustand gilt für eine Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Platten mit Abstand d der mit v bewegten Platte von der ruhenden Platte $\sigma_{xy} = \eta v/d$. Der Zusammenhang, der dies lokal beschreibt ist $\sigma_{xy} = \eta \dot{\gamma}$ mit η als Viskosität und $\dot{\gamma} = dv/dz$ als Scherrate⁵. Für eine Newtonsche Flüssigkeit ist die Viskosität η konstant.

Kolloidale Suspensionen zeigen je nach Präparationsbedingungen viskoses und elastisches Verhalten unterschiedlich starker Ausprägung.

Abbildung 15 zeigt eine Schermodulmessung von ladungsstabilisierten Partikeln mit einem Durchmesser von 120 nm mittels Torsionsresonanzspektroskopie. Die Kristallite werden hier einer kleinen, periodischen Deformation ausgesetzt. Die Messungen zeigen die elastischen Eigenschaften für polykristalline bcc Kristallite bei geringen Partikelkonzentrationen, fcc Kristalliten im Bereich von $5 \mu\text{m}^{-3}$ und der glasartigen Phase für hohe Partikelzahldichten. Die gemessenen Schermodule sind mit 0,1-10 Pa ca. 10^{10} mal kleiner als die von atomaren Festkörpern (z. B. $3,3 \cdot 10^{10}$ Pa für Quarzglas). Festkörper zeigen bei zu starker Dehnung ein nichtelastisches Verhalten. Oberhalb der Elastizitätsgrenze treten Gefügeänderungen und Umlagerungen auf, die eine dauerhafte Formänderung zur Folge haben. Für kristalline Suspensionen tritt bei einer zu starken Verscherung ebensolches auf, Kristallebenen verschieben sich gegeneinander und eine neue kristalline Gleichgewichtsposition muss gefunden werden. Bei

⁵ Es sei darauf hingewiesen, dass die beschriebenen Größen Tensorcharakter besitzen. Eine Begründung der Tensoriellen Relationen bzgl. der Viskosität ist in E. Guyon, J-P. Hulin, L. Petit Hydrodynamik, Vieweg Verlag zu finden. Hier soll auf diesen Punkt jedoch nicht weiter eingegangen werden.

weiterer konstanter Verscherung wiederholt sich dieser Vorgang der Verschiebung aus den Gleichgewichtspositionen und es tritt ein Fließen ein. Bei größeren Scherraten treten strukturelle Veränderungen der Kristallstruktur bis zum Schmelzen auf. Mit steigenden Scherraten $\dot{\gamma}$ verringert sich dadurch, anders als bei Newtonschen Fluiden, die Viskosität der Suspension.

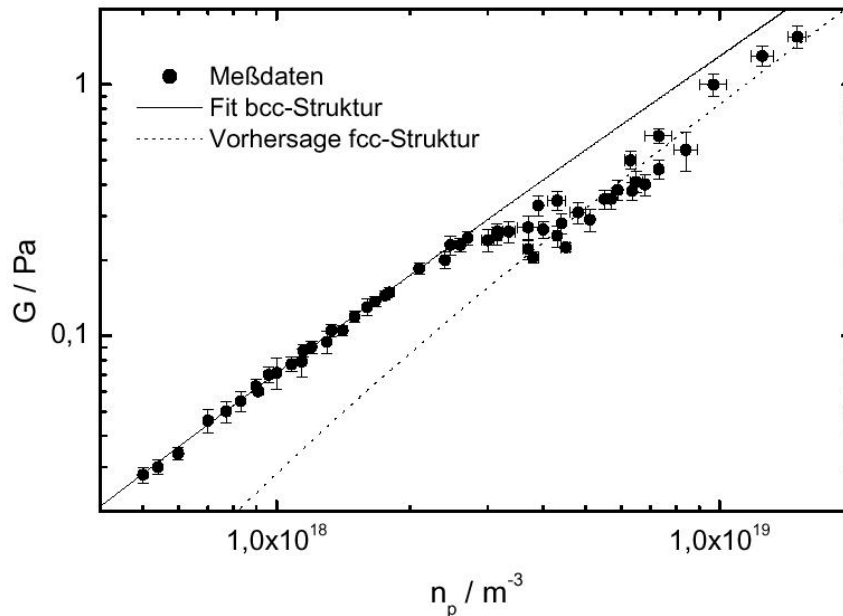


Abbildung 15: Ergebnisse einer Untersuchung der Schermodule [20] mittels Torsionsresonanzspektroskopie [62]. Eine zylindrische Probe wird einer Torsionsschwingung ausgesetzt und die resultierende Resonanzüberhöhung der schermodulabhängigen Eigenfrequenz zur Bestimmung des Schermoduls herangezogen.

Dieses Verhalten, welches vermutlich durch hydrodynamische Wechselwirkungen erzeugt wird, ist in Abbildung 16 a entsprechend der gestrichelten Linie gezeigt. Ein weiterer beobachteter Mechanismus ist die Reorientierung der Partikel in eine langreichweitige geordnete Struktur. Die nochmalige Verringerung der Viskosität, als durchgezogene Linie unterhalb des schattierten Bereichs in Abbildung 16 a zu sehen, wird auf diese geordnete Konfiguration zurückgeführt, da sie eine einfachere Verscherung der Ebenen untereinander ermöglichen sollte. Der rapide Anstieg der Viskosität um mehrere Größenordnungen oberhalb einer bestimmten Scherrate wird durch ein Aufbrechen der Ebenenstruktur begründet. Anschaulich kann dies durch ein gegenseitiges „Verkeilen“ der Partikel beschrieben werden. Abbildung 16 b zeigt den als Scherverdünnung bezeichneten Verlauf der Viskosität für verschiedene Volumenbrüche einer Suspension [64]. Die dargestellten Linien entsprechen einem, hier nicht näher erläuterten, Modell aus einer Mischung von fluiden und kristallinen Bereichen, die diesen Verlauf bestimmen [64].

Da zum Endzeitpunkte der Verscherung nicht alle Partikel auf Gleichgewichtspositionen im Kristallgitter sind, bleibt eine Spannung aufrechterhalten, welche nach einiger Zeit durch eine

Relaxation des Kristallgitters wieder abgebaut werden kann. Diese Spannung sorgt für ein elastisches Verhalten nach Scherung („creep experiment“) und einen reversiblen Anteil der Deformation unter Scherung.

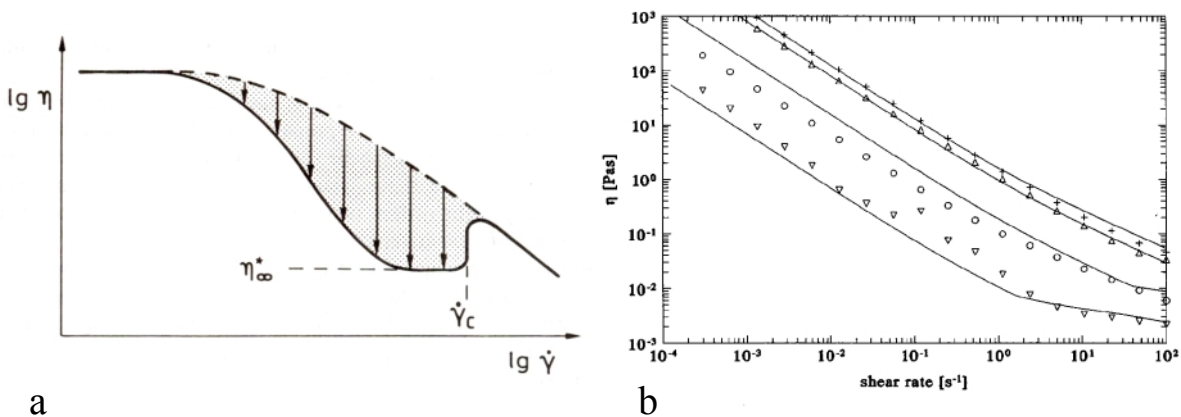


Abbildung 16: a: Genereller Verlauf der Viskosität von Suspensionen bei Scherverdünnung (gestrichelt) und mit Ausbildung einer Ebenenstruktur (unterhalb der Schattierung) [63]; b: Messung der Viskosität einer kristallinen Suspension mit Partikelradius 195 nm für Volumenbrüche von 0,1(▽), 0,19(O), 0,3(△), 0,35(□) [64]. Die Linien entsprechen der Anpassung des dort entwickelten Modells.

Der Verschiebung der Partikel aus den Gleichgewichtspositionen steht eine Relaxation durch die Brownsche Bewegung gegenüber. Ein Maß für die relative Bedeutung beider Effekte ist die Deborah-Zahl $De = \dot{\gamma} \cdot \tau$ mit τ als einer charakteristischen Zeit, in welcher das System relaxieren kann. Für kolloidale Kristalle kann als charakteristische Zeit τ die Zeit gewählt werden, welche ein Partikel benötigt um über die Strecke eines Gitterabstandes a zu diffundieren:

$$\tau = \frac{a^2}{6D} = \frac{a^2}{6} \frac{6\pi\eta R}{kT} \quad \text{F 41}$$

η ist die Viskosität des Mediums und R ist der Partikelradius [65]. Für kleine Deborah-Zahlen ist die Partikeldiffusion schnell genug um eine Auslenkung aus den Gleichgewichtspositionen zu kompensieren und der Kristall kann relaxieren. Für große Deborah-Zahlen hingegen ist die Relaxation nicht mehr gewährleistet.

Es sei bemerkt, dass insbesondere die Scherverdünnung durch Entstehung von Ordnung Modellvermutungen sind deren kausaler Zusammenhang allerdings noch nicht bestätigt ist.

Es können drei Methoden unterschieden werden, wie verschiedene Aspekte der Viskoselastizität untersucht werden. Erstere ist das bereits erwähnte „creep experiment“, dass nach Ende der Scherung die folgende Relaxation misst [74, 66]. Eine weitere Methode arbeitet mit einer periodisch oszillierenden Verscherungen, wodurch vorwiegend elastische Aspekte betrachtet werden [67, 68]. Die letzte Methode, auf die im folgenden weiter eingegangen wird, benutzt eine konstante Verscherung, die vor allem von viskosen Eigenschaften geprägt ist [69, 71].

3.2.2 Rheometerbauarten

Rheometer sind Geräte zur Messung der Fließeigenschaften flüssiger oder plastischer Stoffe [70]. Man unterscheidet zwischen Viskosimetern zur Messung der Viskosität, Rheometern zur Messung von viskosen und plastischen Eigenschaften sowie optischen Rheometern mit der Möglichkeit zur optischen Analyse der Struktur. Der Begriff Rheometer wird oft synonym für alle diese Begriffe benutzt und soll im folgenden auch für die später beschriebene, optisch zugängliche, Scherzelle verwendet werden.

Untersuchungen der Struktur von verscherten Suspensionen erfordern eine gute Zugänglichkeit der Suspensionen, wohingegen Messungen der Viskosität eine möglichst gute Kontrolle der Scherrate erfordern. Eine einfach zu realisierende Möglichkeit besteht in der Beobachtung der Suspension beim Fließen durch eine lange, dünne Glasküvette wie z. B. in einem Kapillarviskosimeter. Imhof et al. beobachteten mittels Polarisationsmikroskopie die Phasenverteilung in einer Rechteckküvette und fanden neben Kristalliten auch schergeschmolzene Bereiche [71]. Eine detaillierte Untersuchung der Phasenverteilung in einer runden Rohrzelle erfolgte von Würth [72]. Abbildung 17 zeigt die neu ausgewerteten Daten zweier Phasenverteilungen für einen geringen (a) und einen hohen Fluss durch die Zelle (b) [73]. Die verwendete Beobachtungsmethode basiert auf den unterschiedlichen Strukturparametern der möglichen Strukturen⁶ unter Scherung beim ausgewählten Beobachtungswinkel.

Für einen geringen Fluss erhält man eine gleichmäßige Verteilung entlang des Rohres mit einem polykristallinen bcc Kern, einer hexagonalen Struktur um den Kern und einem Übergangsbereich zwischen beiden. Die Untersuchung des Geschwindigkeitsprofils zeigt im hexagonalen Bereich einen nichtlinearen Verlauf. Der Kern bewegt sich dabei mit konstanter Geschwindigkeit als Pfropf. Für einen hohen Fluss ist am Anfang der Zelle ein fluider Bereich zu erkennen, der entlang des Rohres kleiner wird und verschwindet. Ursache für dieses komplexe Verhalten ist die nichtlineare Strömung in einem Rohr, welche für ein Newtonsches Fluid ein parabelförmiges Hagen-Poiseuille Strömungsprofil liefert. Für ein Nicht-Newtonsches Fluid, wie eine Suspension, ist zur Beschreibung des Geschwindigkeitsprofils die Integration der Navier-Stokes-Gleichung erforderlich. Dies ist nur mit Kenntnis der scherratenabhängigen Viskosität möglich. Eine Untersuchung der mikroskopischen Schermechanismen ist unter diesen Bedingungen nicht kontrolliert möglich.

⁶ Auf die Strukturen unter Scherung wird später eingegangen.

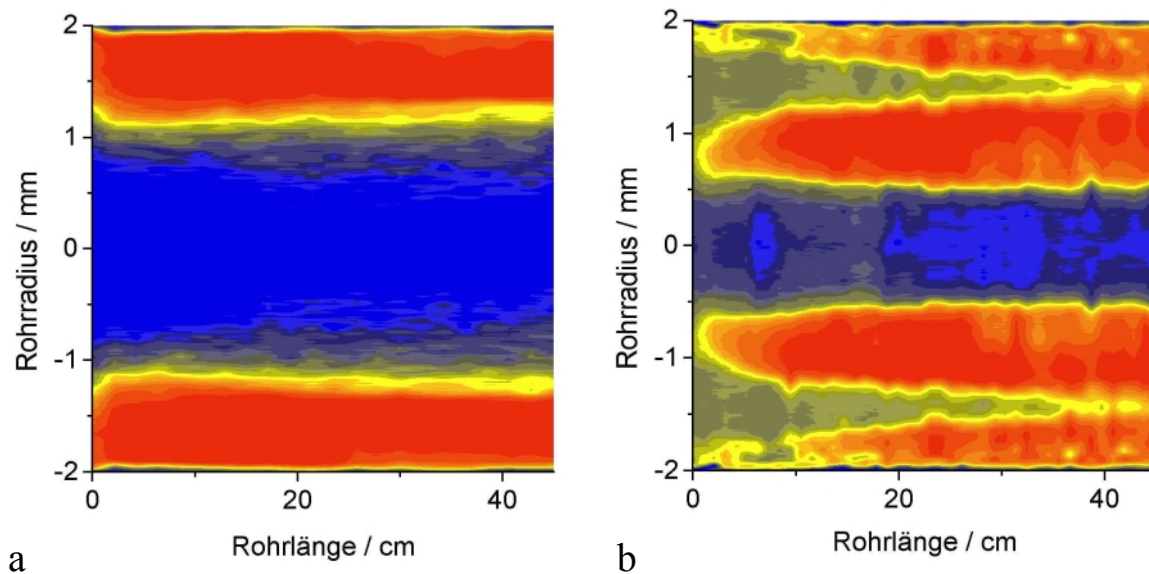


Abbildung 17: Phasenverteilung in einem Kapillarviskosimeter mit einem Rohrdurchmesser von 4 mm und einer Länge von 50 cm, dass von links durchströmt wird. Ein schmaler, paralleler Laserstrahl wird an unterschiedlichen Positionen senkrecht zur Rohrachse eingestrahlt. Eine CCD-Kamera bildet die Rohrzelle unter einem Winkel ab, der dem Bragg-Reflex einer hexagonalen Lagenstruktur entspricht. Der Strukturfaktor eines Fluids zeigt unter diesem Winkel noch eine mittlere Intensität (vgl. Abbildung 3) während eine andere kristalline Struktur typischerweise unter diesem Winkel nur minimale Intensität aufweist. Die Kamera zeigt somit mit hohen Intensitäten eine hexagonale Lagenstruktur (rot), mit mittleren Intensitäten fluide Bereiche (gelb) und mit geringen Intensitäten die polykristalline bcc Phase (blau) an. Die vermessenen Positionen wurden anschließend im Bild zusammengefügt. (a: geringer Fluss; b: hoher Fluss)

Ein lineares Geschwindigkeitsprofil mit einer konstanten Scherrate ist im Couette-Rheometer annähernd gegeben. Dieses besteht aus zwei Zylindern die ineinander rotieren. Im Spalt zwischen beiden Zylindern bildet sich für kleine Spaltbreiten bei großen Radien ein lineares Geschwindigkeitsprofil. Bestehen die Zylinder aus Glas, so kann sowohl Licht als auch Kleinwinkel-Neutronenstreuung in dieser Geometrie durchgeführt werden [74, 75]. In dieser Geometrie ist die Untersuchung von konstanter Verscherung durch Drehen der Zylinder und unter oszillierender Bewegung entlang der Zylinderachse möglich. Die Kombination von konstanter Verscherung und senkrechter oszillierender Verscherung entlang der Zylinderachse ist ebenfalls möglich.

Kegel-Platte und Platte-Platte Rheometer bestehen jeweils aus einer ebenen Platte und einem gegenüberliegenden Kegel oder Platte, die gegeneinander rotieren. Beim Kegel-Platte Rheometer ist die Scherrate im gesamten Volumen konstant, wohingegen dies beim Platte-Platte Rheometer nur für konstanten Abstand vom Drehzentrum gilt. Wenn die Abmessungen des Beobachtungsvolumens klein gegenüber dem Abstand vom Drehzentrum sind, kann man die Variation der Scherrate jedoch vernachlässigen. In dieser Geometrie können sowohl Neutro-

nenstreuexperimente [76], Lichtstreuexperimente [77, 78] und SAXS-Experimente [79], als auch mikroskopische Untersuchungen [78] erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit zur rheologischen Untersuchung besteht in der Möglichkeit zwei Platten parallel übereinander anzubringen und diese parallel zu Bewegen [80]. Diese Bauweise erlaubt allerdings nur oszillatorische Verscherung und keine über lange Zeit konstanten Scherraten.

3.2.3 Strukturen und Schermechanismen

Über die auftretenden Strukturen unter Scherung existieren nur wenige Arbeiten. Theoretische Arbeiten beschäftigen sich meist mit der Berechnung makroskopisch messbarer Größen wie der Viskosität. Computersimulationen (z. B. Monte-Carlo-Verfahren oder Molekulardynamik) liefern zwar Informationen über die lokale Struktur der Vielteilchensysteme, sind jedoch wegen der Komplexität des Problems oft noch stark eingeschränkt und vernachlässigen zur Vereinfachung des Problems z. B. die Hydrodynamik. Zur Validierung ihrer Ergebnisse benötigen sie des weiteren experimentelle Untersuchungen. Diese sind zum einen Streumethoden (Neutronen-, Lichtstreuung) und zum anderen mikroskopische Methoden (z. B. Ultramikroskopie). Hier soll ein Gesamtbild der bisherigen Vorstellungen aufgebaut werden.

Die Verscherung führt zu einer Veränderung der Kristallstruktur, welche einen Schermechanismus ermöglicht, der die Scherspannung minimiert. Im Allgemeinen beobachtet man, dass polykristalline Suspensionen durch die Scherung eine Vorzugsorientierung erhalten.

Bei oszillatorischer Verscherung von Harte-Kugel-Systemen, mit Amplituden kleiner als der Partikelabstand, wurden von z. B. Haw et al. hexagonale⁷ Strukturen mit der dichtesten, gepackten Richtung senkrecht zur Scherrichtung beobachtet [80]. Diese Struktur erlaubt für kleine Amplituden einen Wechsel zwischen den beiden möglichen fcc Zwillingen [75]. Dies ist in Abbildung 18 b, bei der entsprechenden Bewegung der Ebenenpartikel in y-Richtung, erkennbar an den in y-Richtung gegenüberliegenden Gleichgewichtpositionen (\blacktriangle , \blacktriangledown). Im weiteren werde ich allerdings nur noch auf konstante Verscherung eingehen.

Bei konstanter Verscherung werden die dichtesten gepackten Kristallebenen senkrecht zum Geschwindigkeitsgradienten ausgerichtet, damit die gegeneinander scherenden Ebenen einen möglichst großen Abstand voneinander haben. Die dichtesten gepackten Kristallrichtungen in diesen Ebenen sind entlang der Scherbewegung ausgerichtet, wodurch die Abstände der Partikel senkrecht dazu maximiert werden. Beides sorgt für die Minimierung des Widerstandes,

⁷ Im folgenden werden mit „hexagonal“ Strukturen benannt, deren Partikel in der Ebene ein Bravaisgitter aus gleichseitigen Dreiecken aufbauen. Es sind hier keine Sechsecke ohne zentrales Partikel gemeint.

den eine Ebene beim Gleiten über eine Nachbarebene erfährt.

Für einen fcc Kristall sind die dichtest gepackten Ebenen die (111) Ebenen mit den nächsten Nachbarn in dieser Ebene entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung. Abbildung 18 a zeigt die fcc Einheitszelle mit der schattierten (111) Ebene. Diese Ebene ist als Energie-Konturplot in Abbildung 18 b zu sehen. Die Werte geben die Energie pro Partikel für eine Beispielsuspension ohne zusätzliches Salz oder thermische Fluktuationen in Einheiten von kT wieder [65]. Die Koordinaten (x, y) bezeichnen die Projektion der relativen Verschiebung einer Nachbarebene in die (111) Ebene für einen gleichmäßig in die (x, y) Richtung verscherten fcc Kristall. Auf die speziellen Parameter wird später eingegangen, da hier zuerst prinzipielle Mechanismen dargelegt werden sollen. Für die Verscherung in eine beliebige Richtung geben die Energiewerte die Energie vor, die nötig ist um die Position aus der Gleichgewichtsposition zu erreichen. Bei weiterer Bewegung in diese Richtung gewinnt ein Partikel diese Energie zurück, wodurch die Energie wieder zum Schmelzen des Kristalls zur Verfügung steht.

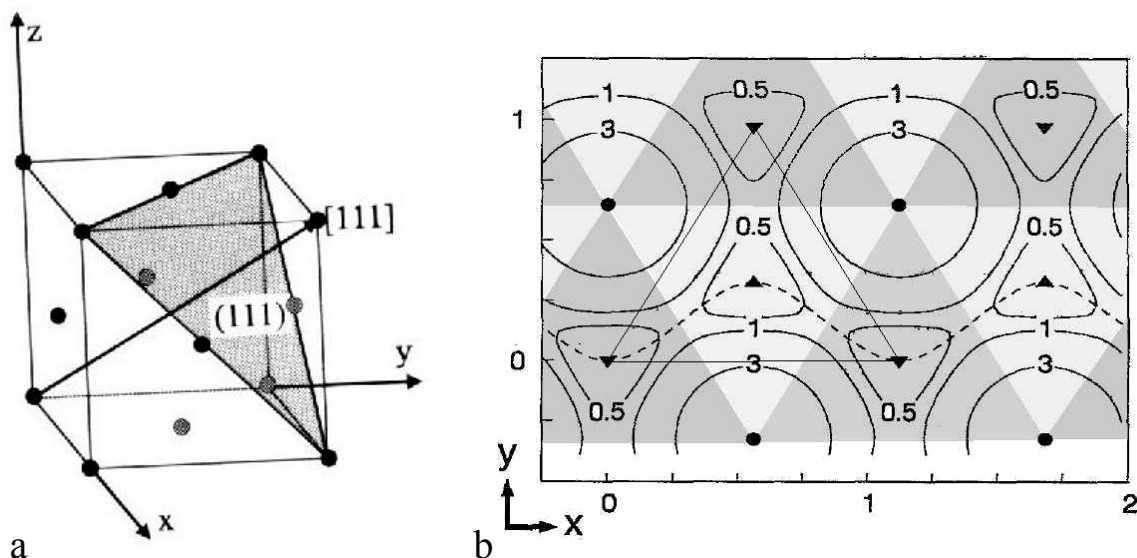


Abbildung 18: In a ist die fcc Einheitszelle, mit der dichtest gepackten (111) Ebene grau schattiert, gezeigt. Die [110] Richtung ist die obere Kante des schattierten Bereichs. In b ist ein Energie-Konturplot einer (111) Ebene des fcc Kristalls, mit der $\langle 110 \rangle$ Richtung entlang der x-Achse, dargestellt. Die ausgefüllten Punkte (●) markieren die Gleichgewichtspositionen einer (111) A Ebene. Die beiden unterschiedlichen Dreiecke (▲, ▼) entsprechen den Gleichgewichtspositionen der Partikel einer B oder C Ebene über der A Ebene. Die xy-Koordinaten geben die relative Position einer Ebene gegenüber der unterliegenden A Ebene wieder. Die gestrichelte Linie entspricht dem Pfad der minimalen Energie pro Partikel unter Scherung [65].

Nach dem Schmelzen kann die Suspension in einer für die Scherung optimalen Orientierung rekristallisieren. In dieser Orientierung, für fcc ist dies die [110] Richtung in der (111) Ebene, wird der Weg mit der geringsten Energie bevorzugt. Abbildung 18 b zeigt diesen Pfad minimaler Energie, mit in y-Richtung oszillierender Bewegung zwischen den Ebenenpositionen B

und C als gestrichelte Linie.

Die Stapelfolge der hexagonalen Ebenen ist entscheidend für die vorherrschende Kristallstruktur. Fcc Kristalle besitzen wiederkehrende ABC oder ACB Folgen, wohingegen wiederholte AB oder AC Folgen einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp: hexagonal close packed) entspricht. Eine zufällige Folge von Stapelungen wird als random close packed (rcp) bezeichnet. In Abbildung 18 b sind die B Positionen in hellgrauen Dreiecken und die C Positionen in dunkelgrauen Dreiecken der unterliegenden A Ebene dargestellt. Die Partikel der C Ebene liegen alle in dunkelgrauen Dreiecken und sind exemplarisch mit geraden Linien verbunden. In den dadurch gebildeten Dreiecken liegen die Partikel der dritten B Ebene. Hier wird klar, dass sich ein fcc Kristall durch die gleiche Orientierung der Dreiecke in der jeweils unterliegenden Ebene auszeichnet. Die jeweilige Orientierung, nach unten oder oben gerichtete Spitze in Abbildung 18 b, unterscheidet die beiden möglichen Zwillinge der fcc Struktur. Eine hcp Struktur wird in diesem Bild durch einen ständigen Wechsel der Dreiecksorientierung besetzter Plätze charakterisiert, bildet aber keinen Zwilling.

Der Pfad minimaler Energie schneidet die Dreiecke immer an den Kanten der Spitzen und nicht an der Kante der Basis entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung. Bei gleichmäßiger Verscherung und kohärenter Bewegung aller Ebenen bleibt die fcc Ordnung des Kristalls erhalten, es findet nur ein stetiger Wechsel zwischen beiden fcc Zwillingen statt mit einer Verschiebung der Partikel um $(1/3, 1/3)$ oder $(1/3, -1/3)$. Ein Partikel in einer zweiten A Ebene (ACBA) wird in der Ebene abwechselnd um den Vektor $(1, 1)$ oder $(1, -1)$ verschoben. Für eine hcp Ordnung ergibt sich für die nächste Ebene Ebenso eine $(1/3, 1/3)$ oder $(1/3, -1/3)$ Verschiebung. Für die zweitnächste Ebene ergibt sich allerdings bei der ersten Verschiebung bereits eine reine Translation in $(1, 0)$ Richtung ohne Oszillation.

Für eine kohärente Verschiebung aller Kristallebenen folgt für alle beschriebenen Kristallstrukturen, dass alle Partikel gleichzeitig die Position der Maximalenergie zwischen den Gleichgewichtspositionen B und C erreichen. Dies macht eine inkohärente Translation der Ebenen wahrscheinlich, da so die Gesamtenergie bei Verscherung kleiner ist als bei kohärenter Translation der Ebenen. Eine inkohärente Translation führt allerdings sofort zu einem Stapelfehler. Die Erzeugung von Stapelfehlern mit einer inkohärenten Translation der Ebenen minimiert die zur Verscherung nötige Spannung. Dadurch ist nach einiger Zeit eine zufällige Stapelfolge unter Scherung zu erwarten.

In Abbildung 19 sind mögliche Pfade für verschiedene Deborahzahlen dargestellt. Bei einem Wert von 0,02 können die Partikel durch die thermische Bewegung in die Gleichgewichtsposition relaxieren und rasten kurze Zeit in dieser Position ein. Bei schnellerer Verscherung

($De=0,13$) werden die Gleichgewichtpositionen nur noch kurz gestreift und die Ebene gleitet ohne große Verzögerung weiter. Bei den größten Scherraten werden die Gleichgewichtspositionen nicht mehr ganz erreicht und die Ebenen gleiten frei weiter. Für noch größere Scherraten wird eine Bahn erwartet, welche unabhängig von der Ebenenstruktur ist. Die Bewegung erfolgt dann auf eher geraden Bahnen.

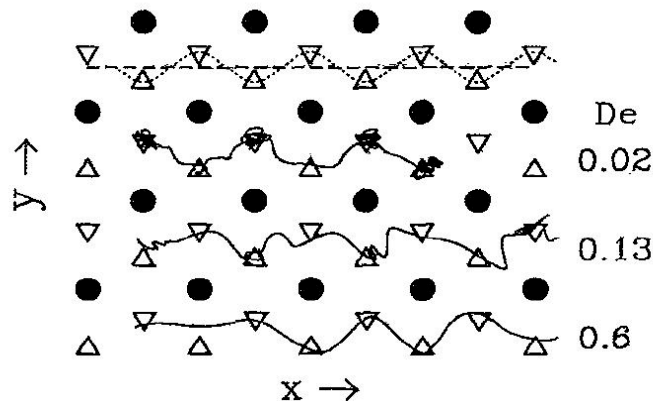


Abbildung 19: Scherpfade nach einer Simulation für verschiedene Deborahzahlen. Die A Ebene ist als Kreise dargestellt und die B und C Ebene als offene Dreiecke. Oben ist der Pfad ohne thermische Fluktuationen dargestellt. Darunter sind exemplarische Pfade mit thermischen Fluktuationen für Deborahzahlen von 0,02, 0,13 und 0,6 dargestellt [65].

Für einen bcc Kristall ist die dichtest gepackte Ebene die (110) Ebene. Die Richtung der dichtesten nächsten Nachbarn ist hier die $\langle 111 \rangle$ Richtung. Abbildung 20 b zeigt den Energiekonturplot einer (110) Ebene mit den Gleichgewichtspositionen der nächsten Ebene wieder ohne thermische Fluktuationen. Die Gleichgewichtspositionen der Partikel sind in der Mitte der unterliegenden 4 Partikel zu sehen. Anders als beim fcc Kristall gibt es hier keine unterschiedlichen Positionen für die Lage der nächsten Ebene, wodurch keine Zwillingsbildung in Richtung des Schergradienten möglich ist. Die Zwillingsbildung in bcc Kristallen wird in Abbildung 20 b durch Spiegelung des Diagramms an der horizontalen Diagonalen der grau eingezeichneten (101) Ebene der Einheitszelle erreicht. Dies entspricht der Raumdiagonalen der in Abbildung 20 a gezeigten bcc Einheitszelle. Die bcc Zwillinge sind entsprechend durch einen Stapelfehler senkrecht zur Scherrichtung getrennt. Beim Scheren wird die Zwillingszuordnung anders als beim fcc Zwilling nie verändert. Die gestrichelte Linie zeigt den Pfad minimaler Energie, den eine Ebene bei Verscherung entlang der x-Achse zurücklegt. Der Pfad ist für alle Ebenen gleich orientiert und zeigt wieder Oszillationen in y-Richtung.

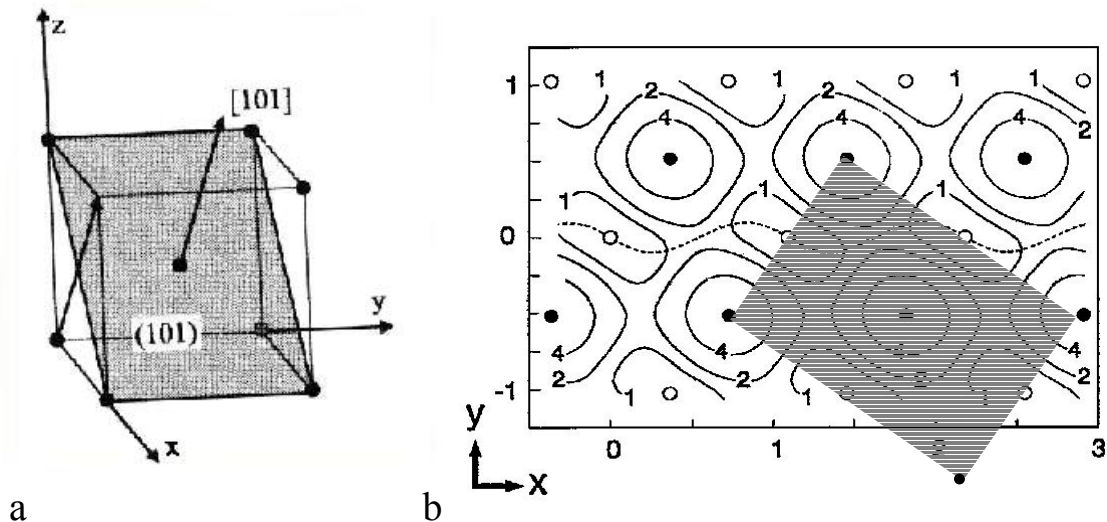


Abbildung 20: Energie-Konturplot (b) für die (110) Ebene eines bcc Kristalls (a) mit der $\langle 111 \rangle$ Richtung entlang der x-Achse. Die gefüllten Kreise geben die feste Position einer unterliegenden Ebene an, über welche die zweite Ebene mit den offenen Kreisen dargestellt gleitet. Die gestrichelte Linie gibt den Pfad minimaler Energie bei Verscherung entlang der x-Achse wieder.[65]. Die (101) Ebene der Einheitszelle ist jeweils grau dargestellt.

Abbildung 21 zeigt die Pfade einer Simulation für verschiedene Deborahzahlen mit thermischen Fluktuationen. Auch hier wird bei kohärenter Verscherung aller Ebenen gleichzeitig die Position maximaler Energie zwischen den Gleichgewichtspositionen erreicht. Dies legt allerdings wieder eine eher inkohärente Verscherung nahe. Es ist klar ersichtlich, dass die Oszillationen in y-Richtung kleinere Amplituden haben als im hexagonalen Fall.

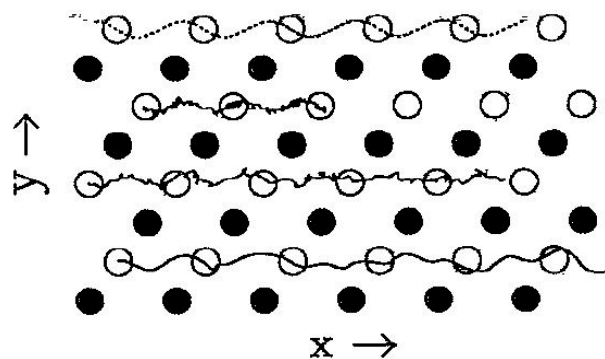


Abbildung 21: Mögliche Pfade der Ebenen eines bcc Kristalls bei Verscherung. Oben ist der Pfad minimaler Energie dargestellt. Darunter sind die Ergebnisse für Simulationsrechnungen mit $De=0,01$, $De=0,06$ und $De=0,38$ in dieser Reihenfolge dargestellt.

Die Energie Konturplots von Abbildung 18 und Abbildung 20 wurde mit den Parametern $T=300$ K, $R=45,5$ nm und $Z^*=450$ berechnet [39]. Die Volumenbrüche sind für fcc $\phi=0,04$ und für bcc $\phi=0,01$ und liefern im zugehörigen berechneten Phasendiagramm die jeweilige Gleichgewichtsphase. Die Maxima der Energie liegen in beiden Fällen ungefähr 6 kT über der

Energie der Gleichgewichtsposition. Der Maximalwert des fcc Pfades liegt unterhalb von ein kT und der Maximalwert des bcc Pfades liegt trotz des geringeren Volumenbruchs oberhalb von ein kT . Dementsprechend sollte die hexagonale Struktur unter Scherung bevorzugt sein. Abbildung 22 zeigt ein Nichtgleichgewichtsphasendiagramm für bcc und fcc Phase aus einer Simulation von Stevens et al. [65]. Die relative Temperatur T/T_m^{eq} stellt den relativen Abstand zur Gleichgewichtsphasengrenze bei T_m^{eq} dar. Dies bewirkt, dass die Gleichgewichtsphasengrenze von fcc Phase und bcc Phase zusammenfallen. Im unteren Bereich ist die schernde Phase die gleiche wie die Gleichgewichtsphase. Im fluiden Bereich liegt die Suspension unter Scherung als Fluid vor. Bei weiterer Erhöhung der Scherrate respektive der Deborahzahl tritt eine Wiederverfestigung der fluiden Phase ein. Diese Wiederverfestigung ist so zu verstehen, dass die Phase wieder die strukturellen Merkmale der festen Phase mit einer langreichweitigen Ordnung hat. Die Verscherung zeigt also für geringe Scherraten einen destabilisierenden Einfluss und für hohe Scherraten einen stabilisierenden. Die Simulation erfolgte unter Berücksichtigung der elektrostatischen Potentiale und Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkung.

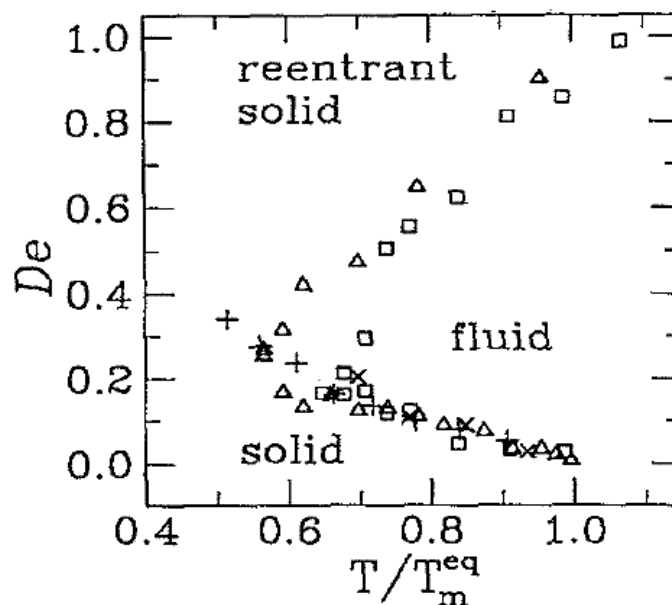


Abbildung 22: Nichtgleichgewichtsphasendiagramm nach einer Simulation von Stevens et al. [65]. Aufgetragen sind die in Simulationen gefundenen Phasen gegenüber der relativen Temperatur T/T_m^{eq} aus dem Yukawa-Potential.

Die dargelegten Überlegungen basieren auf der Beobachtung hexagonaler Ebenen unter Scherung. Die theoretischen Überlegungen über die möglichen Scherpfade folgen einem Modell, welches sich an der Minimierung der potentiellen Energie des Kristalls ohne Berücksichtigung der hydrodynamischen Wechselwirkung orientiert. Die Scherpfade werden insoweit

durch Einzelbeispiele aus einer Simulation unter Hinzunahme der Brownschen Bewegung bestätigt. Um die Ergebnisse zu verifizieren müssen sie im Experiment noch bestätigt werden. Die Auswertung der experimentellen Befunde sollte ohne zusätzliche Annahmen über die vermuteten Mechanismen auskommen. Ebenso ist eine Überprüfung anhand von Einzelbeispielen wie in Abbildung 19 und Abbildung 21 ist nicht sinnvoll, so dass eine für ein Ensemble von Teilchen statistisch signifikante Darstellungsform der Scherpfade gefunden werden muss.

3.2.4 Strukturfaktoren unter Scherung

Im Streuexperiment bestimmen die Gitterpunkte des reziproken Gitters einer Kristallstruktur mit $\mathbf{B}=2\pi\mathbf{A}^{-1}$ das Streubild. Das reziproke Gitter eines bcc Kristalls ist eine fcc Struktur im reziproken Raum und umgekehrt [81]. Die auftretenden Bragg-Reflexe müssen die Bragg-Bedingung $\mathbf{q}=\mathbf{nB}$ mit den Gitterpunkten \mathbf{n} erfüllen. In der Ewald-Konstruktion bilden die $\mathbf{G}=\mathbf{nB}$ Punkte ein Gitter im reziproken Raum. Der Streuvektor $\mathbf{q}=\mathbf{k}_0-\mathbf{k}_s$ beschreibt für eine feste Wellenlänge eine Kugelfläche mit dem Durchmesser $4\pi n/\lambda$, die Ewald-Kugel. Fallen bei beliebiger Lage der Kugelfläche 2 Punkte des reziproken Gitters auf die Kugelfläche, so ist die Bragg-Bedingung für die beiden Punkte erfüllt. Abbildung 23 zeigt dies für ein reziprokes Gitter und die Ewaldkugeln verschiedener Streuwellenlängen λ . Das Gitter und der einfallende Strahl sind hier so ausgerichtet das der einfallende Strahl parallel zu einer Kristallachse einfällt. Dies ist ein Spezialfall, der die Allgemeinheit der Darstellung aber nicht einschränkt. In den angedeuteten Vektoradditionen für die ein- und ausfallenden Wellenvektoren (\mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_s) ist zu erkennen, dass für die gelbe Wellenlänge die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

Somit ist für den entsprechenden Streuwinkel Θ in der Streuebene ein Reflex zu erwarten. In dieser Darstellung werden die üblichen Streumethoden durch das Drehen des Gitters bei einer Wellenlänge (Drehkristallmethode, Bragg) oder durch duplizieren des Gitters nach vielen verschiedenen Drehungen um den Ursprung (Pulvermethode, Debye-Scherrer) realisiert. Die angedeuteten unterschiedlichen Wellenlängen in Abbildung 23 entsprechen dem Laue Verfahren mit der Verwendung eines kontinuierlichen Spektrums. Mit dem Laue Verfahren kann der grau markierte Bereich für einen maximalen Streuwinkel Θ zwischen zwei das Spektrum begrenzenden Wellenlängen untersucht werden. Die Ewald-Kugel für Neutronenstreuung stellt sich in Abbildung 23 aufgrund der wesentlich kürzeren Wellenlänge als eine Gerade (Ebene) durch den Ursprung dar.

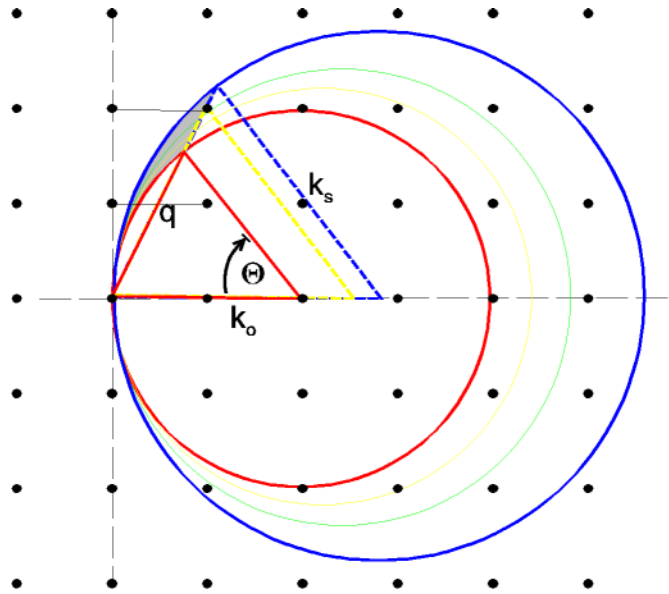


Abbildung 23: Ebenenschnitt durch den reziproken Raum. Die Punkte stellen das reziproke Gitter dar. Die farbigen Kreise sind die Ewaldkugeln mit einem Durchmesser von $4\pi n/\lambda$ für Wellenlängen vom roten bis blauen Spektralbereich. \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_s sind die Wellenvektoren von einfallendem und gestreutem Strahl, \mathbf{q} ist der Streuvektor. Der graue Bereich markiert einen q -Bereich mit $\Theta < \Theta_{\max}$ im sichtbaren Spektralbereich.

Abbildung 14 c zeigte das Streubild eines mit der (110) Ebene an der Wand orientierten bcc Kristalls bei Verwendung eines senkrecht zur Wand einstrahlenden Lasers.

Für den Idealfall unendlich ausgedehnter Kristallite sind die Punkte im reziproken Gitter Deltafunktionen. Die reziproken Gitterpunkte von realen Kristalliten mit einer endlichen Ausdehnung unterliegen einer Verbreiterung die umgekehrt proportional zur Ausdehnung des Kristalls ist.

Bei der Verscherung der Suspensionen gleiten nach den bisherigen Darstellungen Ebenen übereinander. Das reziproke Gitter gleicher gegeneinander verschobener Ebenen kann im Strukturfaktor aus F 23 mit der Variabelentransformation der Partikelpositionen $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}^m + \mathbf{r}_i^p$ in einen Ebenenformfaktor $F(\mathbf{q})$ und einen Ebenenstrukturfaktor zerlegt werden. Mit den zweidimensionalen \mathbf{r}_i^p als den Partikelpositionen in der m -ten Ebene mit den relativen Ebenenursprungs koordinaten \mathbf{r}^m erhält man für den Strukturfaktor

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} |F(\mathbf{q})|^2 \left\langle \sum_{m,n=0}^M e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}^m - \mathbf{r}^n)} \right\rangle \quad \text{F 42}$$

mit

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N_L}} \sum_{i=1}^{N_L} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i^p}, \quad \text{F 43}$$

N_L als Partikelanzahl pro Ebene und M als Ebenenanzahl [82]. Der Ebenenformfaktor $F(\mathbf{q})$

hat, da die \mathbf{r}_i^p alle in einer Ebene liegen, nur eine zweidimensionale Struktur. Die Namensgebung folgt sinngemäß zum Partikelformfaktor $P(\mathbf{q})$, da der Partikelformfaktor die interne Struktur eines Partikels beschreibt und der Ebenenformfaktor analog die interne Anordnung der Partikel in einer Ebene berücksichtigt. Der Ebenenformfaktor stellt einen zweidimensionalen Schnitt durch den reziproken Raum dar. Die dritte Dimension wird durch den Ebenenstrukturformfaktor beschrieben. Das reziproke Gitter einer einzelnen Ebene besteht somit nicht aus Punkten, sondern aus einer Schar von Linien senkrecht zur Ebene. In Abbildung 23 ergäben sich horizontale Linien, welche folglich immer von einer Ewaldkugel mit entsprechendem Durchmesser geschnitten werden.

Für M Ebenen erhält man aus F 42

$$S(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 \left(1 + \sum_{k=1}^M \frac{(M-k)}{M} 2 \cos(k \cdot (\mathbf{q}_{\parallel} + \mathbf{q}_{\nabla}) \cdot \Delta\mathbf{r}) \right) \quad \text{F 44}$$

Dies ist eine Modulation der Streuintensität auf den Linien des Ebenenformfaktors mit $\Delta\mathbf{r}$ als der Differenz der Ebenenursprungspunkte benachbarter Ebenen. Der Vektor \mathbf{q}_{\parallel} gibt die Lage der Linie in der Ebene parallel zu den Partikelebenen im reziproken Raum an. \mathbf{q}_{∇} gibt den Abstand entlang der Linie von der \mathbf{q}_{\parallel} Ebene an und liegt später parallel zum Schergradienten. Abbildung 24 a zeigt den Ebenenstrukturformfaktor $S(\mathbf{q})/F(\mathbf{q})^2$ für Ebenen, die um den jeweils gleichen Differenzvektor $\Delta\mathbf{r}$ gegeneinander verschoben sind. Um den Einfluss der Ebenenanzahl zu verdeutlichen wurde $\mathbf{q}_{\parallel}=0$ gesetzt, da es nur eine feste Phasenverschiebung bewirkt. Eine solche Konstellation ist für bcc Kristalle mit Verschiebung der (110) Ebene z. B. in die Richtung $\Delta\mathbf{r}=\langle 100 \rangle$ und für die (111) fcc Ebene bei Verschiebung um $\Delta\mathbf{r}=\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ gegeben. Für eine Ebene ist der Verlauf konstant, für 2 ist eine Kosinusmodulation um 1 erkennbar und für mehr Ebenen eine immer stärkere Ausbildung der Reflexe. Am zentralen Reflex ist die mit der Steigerung der Ebenenanzahl verknüpfte Verringerung der Reflexbreite deutlich feststellbar. Für eine Ebenenanzahl von 10 ist aber das Verhältnis vom Abstand der Reflexe zur FWHM-Breite immer noch im Bereich von 0,1 und fällt im Zwischenbereich erkennbar nicht auf Null ab. Die dreidimensionale Struktur im reziproken Raum ergibt sich unter Berücksichtigung eventuell vorhandener Symmetrien und der Überlagerung mit dem Ebenenformfaktor.

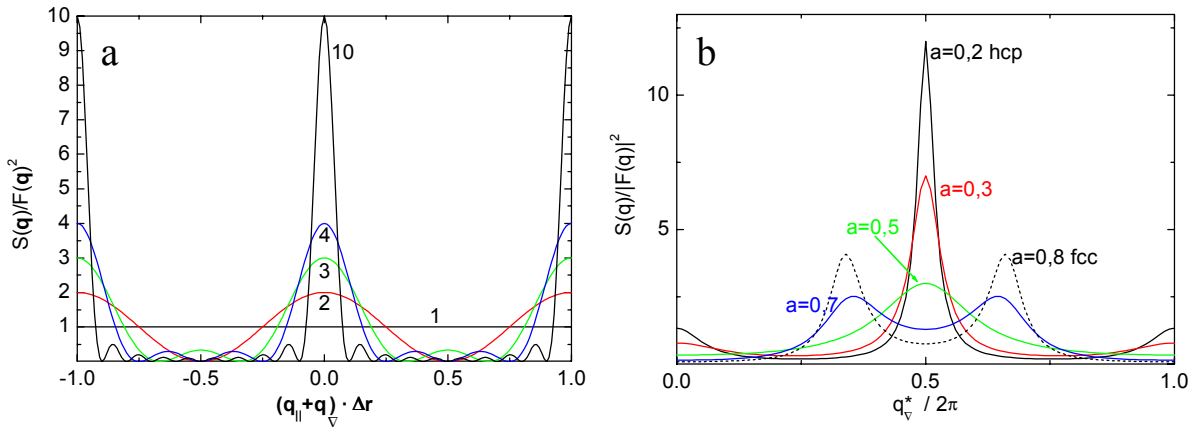


Abbildung 24: In a ist der Ebenenstrukturfaktor für 1, 2, 3, 4 und 10 Ebenen dargestellt, welche um den gleichen Vektor $\Delta \mathbf{r}$ gegeneinander verschoben sind. Dies gilt z. B. für einen fcc oder bcc Kristall ohne Verzwilligung. In b ist der Einfluss von Stapelfehlern eines hexagonal dichtest gepackten Kristalls auf den Ebenenstrukturfaktor für verschiedene Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten a zu sehen.

Der Einfluss von Stapelfehlern einer Ebenenstruktur auf den Strukturfaktor wird durch eine gewichtete Mittelung über die Phasenfaktoren $\exp(iq(r^m - r^n))$ in F 42 bezogen auf eine Referenzebene ermittelt. Ackerson et al. geben hierzu ein Verfahren an, wie man aus einer gegebenen Stapelwahrscheinlichkeit die resultierende Verteilung für sehr viele Ebenen berechnen kann [82]. Als Ergebnis erhält man für die hier interessierenden hexagonalen Lagen den Ebenenstrukturfaktor

$$S(q) = |F(q)|^2 \frac{a(1-a) \left[1 - \cos \left(2\pi \frac{2n-m}{3} \right) \right]}{2(1-2a)(1 - \cos^2 q_{\perp}^*) + 3a^2 - 4a^2 (-1)^m \cos \left(2\pi \frac{2n-m}{6} \right) \cos q_{\perp}^* + a^2 \cos \left(2\pi \frac{2n-m}{3} \right)}$$

F 45

a ist hier die Wahrscheinlichkeit, dass kein Wechsel in der Orientierung der unterliegenden Dreiecke aus Abbildung 18 auftritt. Ein fcc Kristall entspricht somit einer Wechselwahrscheinlichkeit der Orientierung von $a=1$ und ein hcp Kristall entspricht einem ständigen Wechsel mit $a=0$. Die rcp Kristallite werden mit einer Wechselwahrscheinlichkeit von $a=0,5$ berechnet. Die zweidimensionalen Indizes (m, n) bezeichnen die hexagonalen Reflexe wie in Abbildung 25 b dargestellt. In Abbildung 24 b ist der Einfluss der Stapelwahrscheinlichkeit für verschiedene Werte dargestellt. Diese Überlegung gilt für den inneren und den äußeren Ring der Reflexe in Abbildung 25. Bereits für kleine Abweichungen von einer Kristallstruktur treten in den Zwischenräumen merkliche Werte auf. Für den mittleren Ring treten für viele Ebenen echte Bragg-Reflexe mit einer geringen Breite und ohne merkliche Werte in den Zwischenbereichen auf. Diese werden entlang der Verbindungslinie in \mathbf{q}_{\perp} Richtung nur durch die

geringe Anzahl der Ebenen verbreitert, wie in F 44 beschrieben. Abbildung 25 zeigt den reziproken Raum hexagonaler Ebenen. Links ist die Ebene senkrecht zu den Linien des Ebenenformfaktors mit der Lage der Linien in dieser Ebene gezeigt. Die Indizes entsprechen der üblichen hexagonalen Indizierung.

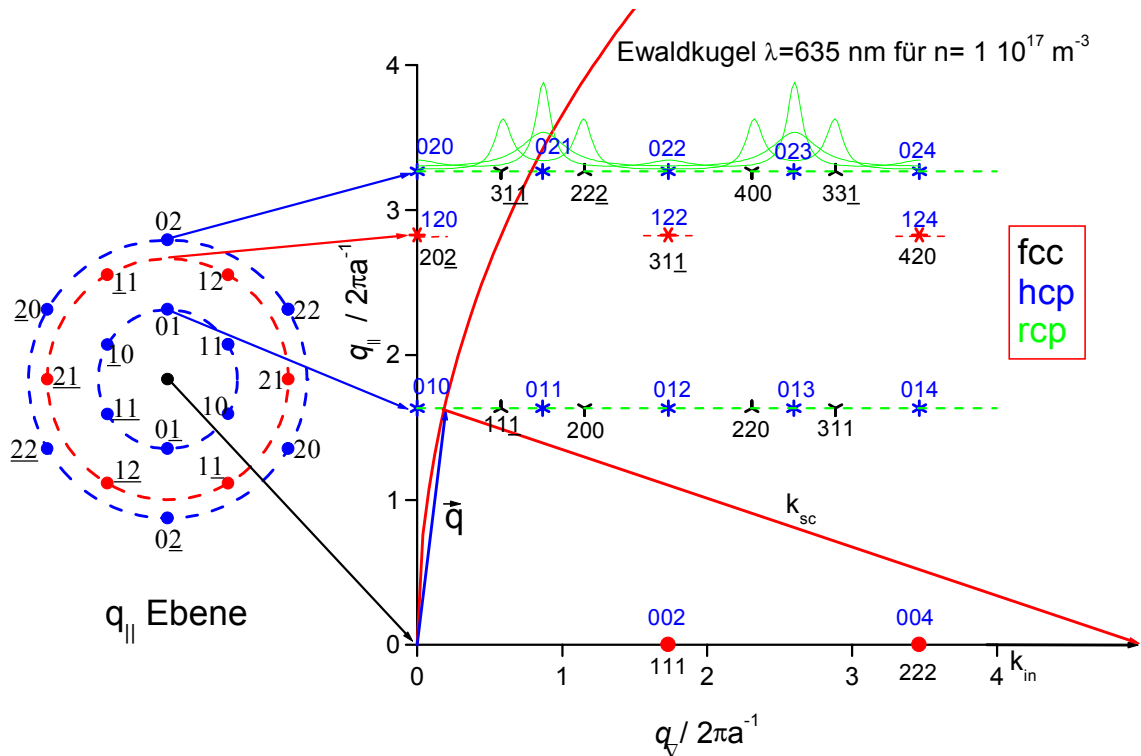


Abbildung 25: Reziproker Raum gestapelter hexagonaler Lagen. Links ist eine parallel zu den gestapelten, hexagonalen Ebenen orientierte Ebene des reziproken Raums mit den Durchstoßpunkten der Linien des Ebenenstrukturformfaktors zu sehen. Die Durchstoßpunkte sind mit der hexagonalen Indizierung versehen. Rechts ist eine Halbebene des zur linken Seite senkrecht stehenden reziproken Raums entlang der Linien des Ebenenstrukturformfaktors dargestellt. Auf den Linien sind die Gitterpunkte des reziproken Gitters für fcc (▲ nach Orientierung) und hcp (*) Kristallite sowie die immer auftretenden Reflexe (*) markiert. Der angedeutete Kreis stellt die Ewaldkugel des eingestrahelten Lichts dar. Grün dargestellt ist die Intensität des Ebenenstrukturformfaktors entlang der Linien für rcp Kristallite mit unterschiedlicher Wechselwahrscheinlichkeit (0,3, 0,5, 0,7).

Die Reflexe der blauen Kreise tauchen in der $q_{\perp}=0$ Ebene nur für hcp Kristallite auf. Bei fcc Kristallen werden diese Reflexe unterdrückt. Für Kristalle mit unterschiedlichen Stapelfolgen tauchen die Reflexe mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Rechts in Abbildung 25 ist der Verlauf der Ebenenstrukturformfaktoren auf den Linien dargestellt. Die Indizierung ist zum einen hexagonal über den markierten Reflexen entsprechend den ersten beiden Basisvektoren in den hexagonalen Ebenen des Ortraums. Zum anderen ist die kubische Indizierung der fcc Reflexe mit den Basisvektoren aus Abbildung 18 a unter den entsprechenden Reflexen dargestellt. Die angedeutete Ewaldkugel für eine Wellenlänge $\lambda=635$ nm und eine Teilchenzahldichte von $n=10^{17}\text{m}^{-3}$ schneidet die Linien nicht exakt an den Positionen der Reflexe, sondern im Verlauf

der Linien. Die Intensität auftretender Reflexe erhält man zum einen aus dem Einfluss der Stapelfolge und zum anderen aus der Verbreiterung durch die Anzahl der Ebenen.

Die Position und Intensität eines Reflexes ergibt sich demnach aus der Struktur der Ebenen, der Art der Stapelung und den Parametern der Streuung. Neutronenstreuung mit einer Ewald-Kugel großen Durchmessers ($l \approx 0,1$ nm) liegt in der Darstellung annähernd in der $\mathbf{q}_{\nabla}=0$ Ebene und liefert im gezeigten Beispiel nur geringe Streuintensitäten bei den (01) und (02) äquivalenten Reflexen. Eine hohe Streuintensität ist bei den (12) äquivalenten Reflexen zu erwarten. Im Gegensatz dazu sind die Intensitäten der (01) und (02) äquivalenten Reflexe im Beispiel der Lichtstreuung mit einer kleineren Ewaldkugel wesentlich größer als die (12) äquivalenten Reflexe. Die (12) Reflexe sollten für unendlich ausgedehnte Kristalle nicht detektierbar sein. Die Verbreiterung durch die beschränkte Ausdehnung sorgt jedoch für merkliche Intensitäten an den Positionen der Reflexe.

Für scherende Ebenen sind die relativen Ebenenursprungskoordinaten nicht konstant, sondern verändern sich durch die Scherung. Die relative Bahn der Ebenen kann entsprechend den vorherigen Darlegungen des letzten Kapitels im wesentlichen als eine Zick-Zack Bewegung beschrieben werden. Demgegenüber steht eine unbeeinflusste Bewegung der Partikel für sehr schnelle Verscherung, welche als gerade Linie frei gleitender Ebenen zu beschreiben ist. Beides ist in Abbildung 26 gegenüber einer Referenzebene dargestellt.

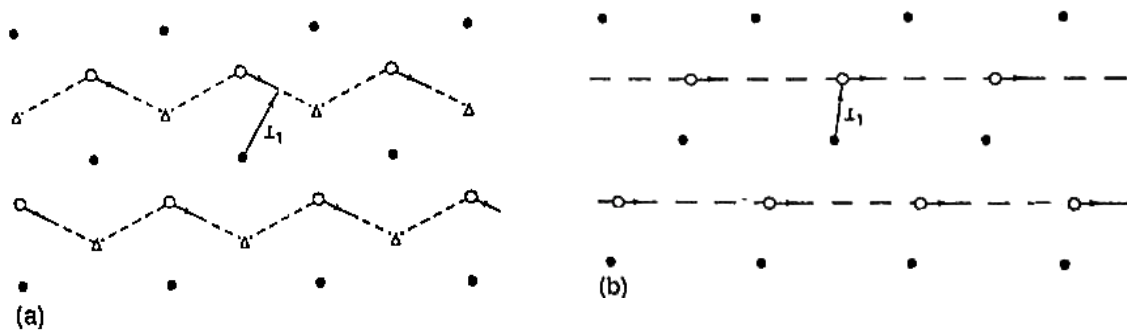


Abbildung 26: Mögliche Ebenenbewegung relativ zu einer Referenzebene (schwarze Punkte) a: Zick-Zack Pfad, b: frei gleitende Ebenen. Die Verscherung erfolgt in horizontaler Richtung.

Das Streubild eines rcp Kristalls in den Gleichgewichtspositionen ist in Abbildung 27 a gezeigt. Die Intensität der Reflexe zweiter Ordnung in der $\mathbf{q}_{\nabla}=0$ Ebene ist am größten und alle anderen sind gleich stark.

Berechnung der Streubilder an unterschiedlichen Positionen der Pfade und Mittelung über diese ergibt die Streubilder für Verscherung [82]. Für geringe Scherraten, mit einem Zick-Zack Pfad, erhält man das in Abbildung 27 b gezeigte Streubild. Die Streuintensitäten des zweiten Rings sind im (12) Reflex nun stärker als im (21) Reflex. Im ersten Ring sind die

Reflexe (01) und $(0\bar{1})$ senkrecht zur Scherung in ihrer Intensität geschwächt gegenüber den anderen Reflexen dieses Rings. Im äußeren Ring sind die (20) Reflexe im Gegensatz dazu stärker als die anderen Reflexe dieses Rings.

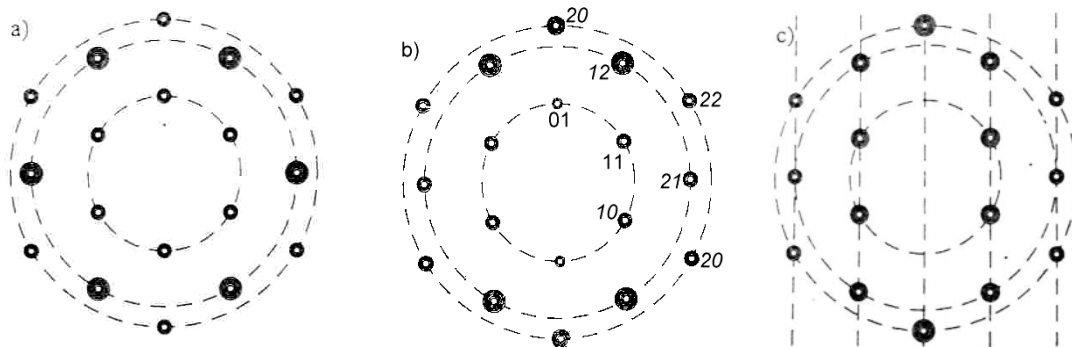


Abbildung 27: Streubilder in der $\mathbf{q}_{\perp}=0$ Ebene für verschiedene Situationen eines rcp Kristalls [82]: a: rcp Kristall ohne Verscherung, b: in horizontaler Richtung verscherte hexagonale Lagen für einen Zick-Zack Pfad der Ebenen, c: in horizontaler Richtung verscherte hexagonale Lagen für frei gleitende Ebenen. Die Größe der Punkte repräsentiert die Streuintensität.

Die Intensitätsverteilung für frei gleitende Ebenen ist in Abbildung 27 c abgebildet. Der (01) Reflex des innersten Rings ist ganz verschwunden und der (20) Reflex des äußeren Rings ist in diesem Streubild der stärkste Reflex. Die Reflexe mit gleicher q_{\parallel} Komponente senkrecht zur Scherrichtung sind in diesem Falle jeweils gleich intensiv.

Diese Streubilder in der $\mathbf{q}_{\perp}=0$ Ebene wurden von Dux et al. mittels Kleinwinkelneutronenstreuung an einer sehr hohen Ebenenanzahl beobachtet [76]. Dort wurden ebenfalls, durch Drehen der Einfallsrichtung aus der Senkrechten, die Streuintensität entlang der Linien gemessen und eine gute Übereinstimmung mit der beschriebenen Theorie gefunden.

Die Streuung ist eine interessante Untersuchungsmethode zur Strukturanalyse. Problematisch ist besonders im vorliegenden Fall die Abhängigkeit der Interpretation von einem adäquaten Modell, da die Invertierung des Streuproblems hier nicht eindeutig ist. Es ist zu bemängeln, dass zwar in der Literatur insgesamt das hexagonale Streubild bestätigt wird (siehe auch Kapitel 5.2), das zugrundeliegende Modell über die erzeugende Struktur insbesondere über die Scherpfade und Details des Schermechanismus zu wenig aussagt. Die einfache Beschreibung des Schermechanismus durch exakte Zick-Zack Pfade und gerade Linien ist insgesamt unbefriedigend. Die direkte Beobachtung der Partikel mit mikroskopischen Methoden verspricht hier ohne die genannten Einschränkungen neue Erkenntnisse.

4 Mikroskopie an speziellen kolloidalen Systemen

4.1 Phasenkontrast- und Differentielle Interferenzkontrast-Mikroskopie an Mikronetzteilchen: Korngrenzen

Mikronetzteilchen sind Partikel, die aus einem Netzwerk langer Polymerketten unterschiedlichen Vernetzungsgrades gebildet werden, deren Zwischenraum vollständig von Lösungsmittel eingenommen wird [83]. Durch die Verwendung von Lösungsmitteln mit einem an das Polymer angepassten Brechungsindex („index matching“) und die Durchdringung durch das Lösungsmittel zeigen die Teilchen nahezu den gleichen Brechungsindex wie das Lösungsmittel und sind nur schwach streuend. Die Mikronetzteilchen wechselwirken annähernd durch ein Harte-Kugel-Potential und kristallisieren unter den vorliegenden Bedingungen⁸. Untersuchungen der Kristallisation und des Reifungsverhaltens nach vollständiger Kristallisation im Volumen zeigten die Entwicklung eines Maximums im Kleinwinkelbereich, wie es in Abbildung 28 dargestellt ist [84]. Die zugehörigen Längenskalen sind im Bereich der beobachteten Kristallitgrößen anzusiedeln. Als Ursache für dieses Maximum wurde bereits eine Interpretation als „Formfaktor“ wachsender oder reifender Kristalle, welche von einer Verarmungszone umgeben sind, vorgeschlagen. Die Verarmungszone wurde angenommen, um einen Brechungsindexunterschied zwischen streuendem Kristall und nichtstreuender Matrix zu erhalten [85, 86]. Stipp et al. verwarfen dies allerdings allein aufgrund des Zeitverhaltens (siehe Abbildung 28), da das Maximum nicht während der Kristallisation detektiert wird, für welche die genannte Erklärung ursprünglich angeführt wurde [84]. Die eigentliche Ursache des Streusignals blieb bis dahin ungeklärt. Die Übereinstimmung der zugehörigen Längenskala mit der Kristallgröße, hier äquivalent zum Kristallabstand, legt eine Interpretation als „Strukturfaktor“ einer ungeordneten Menge von Kristalliten nahe. Ein Kontrastmechanismus, entsprechend einem Brechungsindexunterschied von Partikel und Suspensionsmedium, kann

⁸ Die untersuchten Partikel ($R=360$ nm, Polystyrol) bestehen zu fast 50% aus Lösungsmittel (2-Ethyl-naphthalin). Der Volumenbruch der Suspension liegt im kristallinen Phasenbereich bei $\Phi=0,54$ mit einem kleinen Anteil von etwa 1% an zusätzlichen Monomerknäulen (kleiner 1 nm).

te noch nicht gefunden werden.

Die Kristallite einer kristallinen Suspension „indexgemachter“ Mikronetzteilchen sind mit Hilfe der Hellfeldmikroskopie durch den fehlenden Kontrast nicht abbildbar. Spezielle Mikroskopierverfahren mit einer besonderen Empfindlichkeit für kleine Brechungsindexunterschiede sind die Phasenkontrastmikroskopie und die Differentielle Interferenzkontrast-Mikroskopie. Diese sollen hier zur Beobachtung der Mikronetzteilchen benutzt werden.

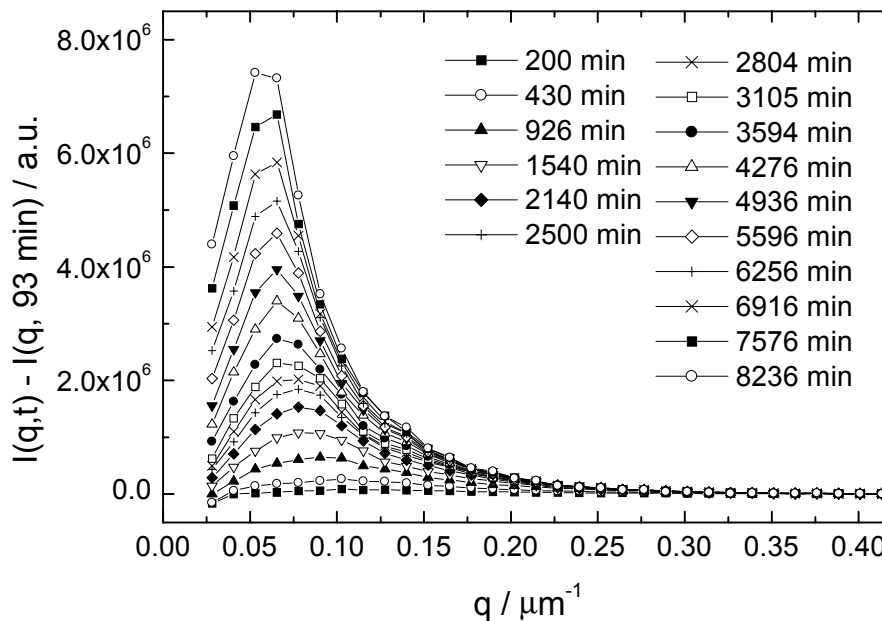


Abbildung 28: Korrigierte Daten der Kleinwinkelstreuung von Stipp et al. [84]. Die Daten zeigen die Entwicklung eines Maximums im Kleinwinkelbereich der Lichtstreuung. Die Daten wurden mit einer frühen Messung ($t=93$ min) normiert.

Phasenkontrastmikroskopie

Phasenobjekte sind Objekte die, im Gegensatz zu Amplitudenobjekten, eine nahezu vollständige Transmission des Lichts aufweisen. In den meisten Fällen treten Mischformen zwischen beiden auf, wie es in der Objektfunktion $f(x,y)=\sigma(x,y)\cdot e^{i\delta(x,y)}$ in F 30 mit einem Transmissionssterm $\sigma(x,y)$ und einem Phasenterm $\delta(x,y)$ beschrieben wird. Reine Amplitudenobjekte mit $\delta(x,y)=0$ verändern die Intensität des Beleuchtungslichtes in der Objektebene und es resultieren starke Intensitätsschwankungen im Bild. Reine Phasenobjekte mit $\sigma(x,y)=1$ verursachen durch die vollständige Transmission kaum Intensitätsschwankungen im Bild. Die Phaseninformation geht bei der Entstehung eines Intensitätsbildes verloren.

In Abbildung 29 b ist der Strahlengang des Phasenkontrastmikroskops dargestellt. Um eine reine Phaseninformation in der Objektebene in eine Amplitudeninformation umzuwandeln, wird bei Verwendung des Phasenkontrasts in der Öffnungsblende des Beleuchtungsstrahlengangs eine Leuchtringblende (LR) angebracht. Das Objekt wird somit durch einen Hohlkegel,

an dessen Spitze das Objekt liegt, beleuchtet. Das Bild der Blende in der Fokalebene wird durch einen Phasenring (PhR) überdeckt. Würde der Phasenring das Licht vollständig abblenden, so hätten wir eine Form der Dunkelfeldbeleuchtung. In der Bildebene interferieren phasenverschobener Beleuchtungsstrahl und am Objekt gebeugtes Licht und bilden das Phasenobjekt ab. Der Phasenring ist so ausgeführt, dass das Beleuchtungslicht in seiner Phase um 90° gedreht wird und um ca. 75% abgeschwächt wird. Diese Werte lassen sich aus den Beugungsbildern von Amplituden- und Phasengittern ableiten und überführen ein Phasenobjekt in ein Amplitudenbild [29]. Der phasenverschobene Beleuchtungsstrahl dient hier demzufolge als Referenzstrahl mit fester, verschobener Phase mit der das gestreute Licht entsprechend seiner Phasenverschiebung interferiert.

Abbildung 29 a zeigt eine kristalline Suspension der Mikronetzteilchen im Reifungsstadium [87] wie sie auch von Stipp et al. verwendet wurde unter Verwendung des Phasenkontrastes als Kontrastmechanismus.

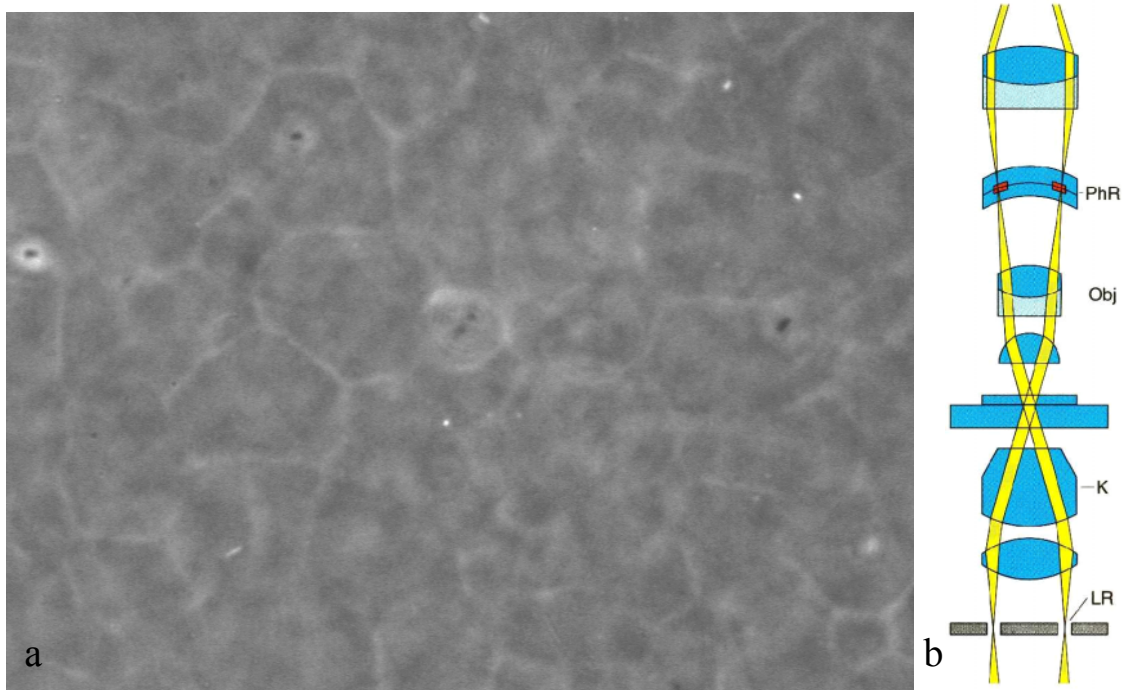


Abbildung 29: a: Phasenkontrastmikroskopisches Bild einer Suspension von Mikronetzteilchen. (Bildbreite $313 \mu\text{m}$), b: Strahlengang im Phasenkontrastmikroskop mit Licht-ringblende LR, Objektiv Obj, Kondensator K und Phasenring PhR.

Im Bild sind deutlich helle Linien zu sehen, welche an den Kreuzungspunkten Winkel von ca. 120° bilden. Die hellen Linien stellen die Korngrenzen, der mit konstanter Helligkeit dargestellten Kristalle in den Zwischenräumen, dar. Die beobachteten Winkel sind typisch für aneinandergrenzende hexagonale Kristalle, können allerdings auch nur durch das Wachstum bedingt sein.

Es existieren zwei mögliche Ursachen für die unterschiedliche Intensität der Abbildung von

Korngrenze und Kristall. Zum einen kann für ein reines Phasenobjekt der optische Weglängenunterschied in der Probe für eine Phasenverschiebung sorgen. Bei gleichen geometrischen Abmessungen in der Probe kann nur eine Brechungsindexveränderung dies erreichen. Der Brechungsindex einer Mischung aus Teilchen und Medium ergibt sich aus einer Effektiv-Medien Näherung [88]. Für eine Effektiv-Medien Näherung liefert eine Änderung der Partikelzahldichte die notwendige Veränderung des Brechungsindex. Daraus könnte geschlossen werden, dass hier ein Unterschied in der Partikelzahldichte von Kristall und amorpher Korngrenze vorliegt.

Zum anderen kann für ein Amplitudenobjekt die unterschiedliche Streuintensität an den Korngrenzen und im Kristall Ursache für den Intensitätsunterschied sein. Vergleicht man kristalline Struktur faktoren mit den fluiden Struktur faktoren für kleine Streuwinkel, so streuen fluide Suspensionen in diesem Bereich wesentlich stärker als kristalline Suspensionen. Die Abbildung wurde mit einer Apertur von $A=0.4$ und einer 20fachen Vergrößerung erstellt. An der Abbildung nehmen also nur die Bereiche mit einem kleinen Streuwinkel teil, welche eine stärkere Streuung im Fluiden zeigen. Die Phasenkontrasttechnik dient in diesem Fall nur zur Verbesserung des Untergrundes um die Intensitätsvariation im Bild besser darzustellen und ist mit der Dunkelfeldmikroskopie zu vergleichen.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen beiden Effekten kann hier nicht getroffen werden, da sie als Grenzfälle gelten können und im Normalfall eher gemeinsam auftreten sollten. Ein Dichteunterschied zwischen Korngrenze und Kristall kann, falls vorhanden, nur eine sehr kleine Variation des Brechungsindex hervorrufen wohingegen die Unterschiede im Struktur faktor unabhängig von der Brechungsindexvariation sind.

Differentieller-Interferenzkontrast

Wie in der Phasenkontrastmikroskopie werden auch mit der Interferenzkontrastmikroskopie Phasenobjekte als Amplitudenbilder abgebildet. Der Interferenzkontrast benutzt eine unbeeinflusste Referenzwelle, die mit am Objekt gebeugtem Licht zur Interferenz gebracht wird. Optische Weglängendifferenzen zwischen einer Zehntel und einer ganzen Wellenlänge können mit diesem Verfahren aufgelöst werden. Dieses Verfahren kann auch in Reflexion (Auflichtmikroskopie) verwendet werden und wird z. B. zur Messung der Oberflächenebenheit benutzt. Demgegenüber fungiert beim differentiellen Interferenzkontrast eine unterhalb der Auflösungsgrenze des Objektivs lateral verschobene zweite Objektwelle als Referenzwelle. Abbildung 30 b zeigt den Strahlengang im DIC-Mikroskop. Kernstück ist das Wollaston-Prisma, welches aus zwei miteinander verkitteten, doppelbrechenden Prismen besteht, deren kristalloptische Achsen senkrecht zueinander angeordnet sind. Das Wollaston-Prisma zerlegt

einen einfallenden Strahl in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilstrahlen, die in umgekehrter Anordnung wieder miteinander vereint werden. Die beiden senkrecht zueinander polarisierten Teilstrahlen werden dabei lateral etwas gegeneinander verschoben, wobei die Größe der Verschiebung kleiner als das Auflösungsvermögen des Objektivs sein soll. Das beleuchtungsseitige Prisma sitzt in der Brennebene des Kondensors, so dass die Strahlen das Objekt parallel durchlaufen. Die lateral gegeneinander verschobenen Teilstrahlen des Prismas durchlaufen das Objekt an direkt benachbarten Punkten und werden dadurch unterschiedlich beeinflusst. In der Anordnung nach Smith befindet sich das zweite Prisma in der Fokalebene des Objektivs und vereint beide Teilstrahlen wieder. Da die Fokalebene meist nicht zugänglich ist, wird heute die Anordnung nach Nomarski benutzt. Das Prisma wird so berechnet, dass der Vereinigungspunkt virtuell außerhalb des Prismas liegt und somit das Prisma außerhalb des Objektivs angeordnet werden kann.

Der Polarisationsfilter vor dem beleuchtungsseitigen Prisma erzeugt linear polarisiertes Licht mit einem Winkel von 45° zu den optischen Achsen der Prismen, so dass beide polarisierten Teilstrahlen gleiche Intensität haben. Der Analysator ist senkrecht zum Polarisator justiert um nach der Wiedervereinigung der Teilstrahlen Auslöschung zu erreichen. Falls Polarisator und Analysator nicht exakt gegeneinander gekreuzt sind, erscheinen Objektpunkte, die beide Teilstrahlen gleich beeinflussen nicht völlig dunkel, sondern mit einer bestimmten Resthelligkeit (Biasing). Erfahren die Teilstrahlen eine relative Phasenverschiebung so wird nach der Wiedervereinigung die resultierende Polarisation verändert sein, es resultiert eine elliptische Polarisation. Für eine relative Verschiebung um z. B. $\pi/2$ erhält man zirkular polarisiertes Licht.

Bei einer unterschiedlichen, reinen Abschwächung oder Verstärkung beider Teilstrahlen ergibt sich eine gedrehte, lineare Polarisation mit geringerer oder höherer Gesamtintensität. Beide Effekte, hervorgerufen durch Phasenobjekte und Amplitudenobjekte, verändern die am Analysator transmittierte Intensität eines Objektpunktes durch den veränderten Winkel der Polarisationsrichtung relativ zum Analysator. Die relativen Phasen- oder Amplitudenänderungen entsprechen einem Gradienten der Veränderung in Verschiebungsrichtung der beiden Teilstrahlen. Die Amplitudenveränderungen sind im vorliegenden Beispiel allerdings nur gering.

Amplituden- und Phasenobjektpunkte rufen unterschiedliche Intensitätsverläufe hervor. Bei einem Amplitudenobjektpunkt wird durch den lateralen Versatz der Teilstrahlen jeweils ein Strahl stärker abgeschwächt als der andere, ohne die Phasenbeziehung zu verändern. Je nach stärker abgeschwächtem Strahl wird die resultierende lineare Polarisationsrichtung in positive oder negative Richtung gedreht. Die vom Analysator transmittierte Intensität wird, entspre-

chend der Drehrichtung relativ zur Orientierung des Analysators, größer oder kleiner als die Resthelligkeit („biasing“). Für exakt gekreuzte Polarisatoren mit Resthelligkeit Null resultiert natürlich nur eine Aufhellung.

Phasenobjekte erzeugen abhängig vom Vorzeichen der relativen Phasenverschiebung der Teilstrahlen links- oder rechtszirkular elliptisch polarisiertes Licht. Da beide elliptisch, polarisierte Orientierungen am Analysator nicht unterschieden werden können, erhöhen beide Phasenverschiebungen die transmittierte Intensität.

Abbildung 30 a zeigt eine Aufnahme mit DIC-Mikroskopie von den oben erwähnten Mikronetzteilchen. Auch hier sind die Merkmale wie in Abbildung 29 zu erkennen allerdings ist der Kontrast der Aufnahme etwas geringer. Unterschiedliche Kristallite werden durch die DIC-Mikroskopie mit gleicher Resthelligkeit dargestellt, respektive in den Kristalliten selbst erfolgt keine relative Veränderungen der Polarisation.



Abbildung 30 a: Aufnahme einer Suspension aus Mikronetzteilchen mit differentiellem Interferenzkontrast als Kontrastmethode. b: Strahlengang im DIC-Mikroskop mit Polarisator P, Wollaston-Prismen WP, Kondensator K, Objekt O, Objektiv Obj und Analysator A. Im Auflichtverfahren AL wird das Wollaston-Prisma WP2 in beide Richtungen benutzt.

Im Bild sind die Korngrenzen mit einer hell-dunkel Variation um die Resthelligkeit der umgebenden Kristalle erkennbar, die sie als von der Seite (links unten) beleuchtet erscheinen lassen. Die Korngrenzbereiche zwischen den Kristallen müssen von einem Kristall über die Korngrenze zum anderen Kristall eine Erhöhung und eine Erniedrigung der relativen Phasenverschiebung oder Streuung respektive Abschwächung aufweisen. Das Profil eines Berges

oder Tales entsteht. Der entsprechende Gradient in der Phase und/oder der Abschwächung wechselt also an der Korngrenze das Vorzeichen.

Eine Phasenverschiebung erzeugt, wie oben erläutert, unabhängig vom Vorzeichen der relativen Phasenverschiebung (Gradient) eine Aufhellung, wohingegen eine Transmissionsänderung hell-dunkel Kontraste hervorruft. Da hier eine Erhöhung und eine Erniedrigung der Intensität relativ zur Umgebung beobachtet wird, ist der Schluss zu ziehen, dass in den Korngrenzbereichen eine Veränderung der Transmission erfolgt. Ursache ist die bereits erwähnte stärkere Streuung in den amorphen Korngrenzbereichen. Eine Veränderung des Brechungsindex und damit eine Phasenverschiebung kann anhand dieses Bildes als primäre Ursache ausgeschlossen werden. Hier kann soweit bestätigt werden, dass die amorphe Matrix um die Kristallite keine Änderung der Partikelzahldichte gegenüber dem Kristall aufweist. Ebenso wird keine Verarmungszone um die Kristalle beobachtet, welche ein komplexeres Erscheinungsbild der Korngrenzen hervorrufen müssten. Ein Brechungsindexkontrast ist entsprechend auch nicht die Ursache für das Maximum im Kleinwinkelbereich der Streuung.

In Zusammenhang mit dem Babinetschen Prinzip kann die stärkere Streuung der amorphen Korngrenzen im Kleinwinkelbereich als Strukturkontrast aufgefasst werden und das von Stipp et al. [84] beobachtete Maximum als fluides Strukturformfaktormaximum einer ungeordneten Kristallkonfiguration erklären. Nach dem Babinetschen Prinzip ist das Streubild eines Streuobjekts identisch zum Streubild seines inversen Objekts (z. B. Loch und Lochblende). Demnach ist das Streubild streuender Kristalle mit nichtstreuender Umgebung und nichtstreuender Kristalle mit stark streuenden amorphen Korngrenzen identisch. Für eine Kristallkonfiguration annähernd identisch großer Kristalle kann sich analog zum Partikelstrukturformfaktor somit auch ein Interkristallstrukturformfaktor mit einem erkennbaren ersten fluiden Strukturformfaktormaximum ergeben. Das zweite, in Abbildung 28 nicht erkennbare, fluide Maximum wird hier durch den überlagerten und dominanten $I(q) \propto q^{-4}$ Verlauf im Porod-Regime überdeckt. Die Auftragung der Daten entsprechend $q^4 I(q)$ gegen q kann hier das zweite Maximum zeigen und auch Rückschlüsse auf die Form der Kristalle (sphärisch oder kantig) zulassen [89].

Eine genaue Analyse der Bildentstehung und Verwendung mehrerer Kontrastverfahren liefert hier wichtige Informationen über die Struktur der untersuchten Proben. Die beobachteten Korngrenzen werden mit den benutzten Kontrastierverfahren entsprechend ihrer erwarteten amorphen Struktur dargestellt. Die Verwendung eines einzelnen Kontrastierverfahrens ohne exakte Analyse könnte hier falsche Schlussfolgerungen, wie eine veränderte Partikelzahldichte in den Korngrenzen, zur Folge haben.

4.2 Durchlicht-Mikroskopie an eingetrockneten Lagenstrukturen: Eingeschränkte Geometrie

Die Struktur und die Morphologie eingetrockneter kolloidaler Suspensionen stößt auf vielfältiges Interesse. Zum einen können sie als Masken für die Photolithografie dienen, zum anderen stellen die kolloidalen Partikel 3 dimensionale Gitter dar und können als diffraktive Elemente benutzt werden [90]. Kolloidale Kristalle zeigen auch als photonische Kristalle oder als Material mit optischen Bandlücke ein großes Potential [91, 92, 93]. Hier soll die lokale Struktur eingetrockneter Suspensionen zwischen einseitiger fester Berandung (Substrat) und freier Oberfläche (Wasseroberfläche) nach dem Eintrocknungsprozess untersucht werden.

Die entstehenden Strukturen können u. a. mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung [94] untersucht werden und die Oberflächen können mit Rasterkraftmikroskopen untersucht werden [95]. Diese Methoden liefern allerdings nur Information über große Bereiche (SAX) oder sie können nur die Oberfläche abbilden wie das AFM. Eine lokale Abbildung hoher lateraler Auflösung liefert ebenso die Transmissionselektronenmikroskopie oder die Rasterelektronenmikroskopie. Beide liefern allerdings keine Information über die innere Struktur der Kristallite.

Die optische Mikroskopie kann unter geeigneten Bedingungen lokal Struktur und Morphologie der eingetrockneten Lagen darstellen, wie im folgenden gezeigt werden soll. Dies ist besonders interessant im Zusammenhang mit den „photonic band-gap materials“, da hier die Domänenstruktur abzubilden ist.

Die hier untersuchten eingetrockneten Suspensionen bestehen aus kommerziell erhältlichen geladenen Polystyrolpartikeln mit einem Durchmesser von 653 nm [96]. Die Stammsuspension wird verdünnt und auf Ionentauscher [97] angesetzt, um eventuell vorhandene ionische Verunreinigungen der Herstellung zu beseitigen. Die verwendeten Substrate sind einfache Deckgläschen mit einer Dicke von 0,17 mm Dicke aus dem Glas BK7 (Schott, Mainz). Die Deckgläschen werden in Schwefelsäure gereinigt, um eine bessere Benetzung durch die Suspension zu erreichen [98]. Auf die Deckgläschen wird ein kleiner Tropfen der Suspension gegeben und anschließend getrocknet. Auf eine künstliche Berandung, wie z. B. bei Denkov et al. [99] wird hier verzichtet. Die typische Trocknung erfolgt in ca. einer Stunde an der Luft. Zu Beginn bildet sich am Tropfenrand eine Anlagerung der Partikel auf dem Substrat, welche die Berandung des Tropfens auf dem Substrat fixiert. Weitere Partikel lagern sich am Rand an, so dass der Rand weiter anwächst, bis sich eine Art Kraterberg errichtet hat. Im Inneren verdunstet Wasser, wodurch die Tropfenoberfläche immer weiter absinkt und der Volumenbruch dort ansteigt. Es bilden sich vom Kratertrand her Bereiche unterschiedlicher Struktur

und die Anzahl der Lagen nimmt zur Mitte hin ab. Die genaue Ausbildung der Lagen kann durch die Krümmung der Wasseroberfläche nicht beobachtet werden. Die Entstehung der Lagen erfolgt bei dieser Präparationstechnik weit entfernt von einem Gleichgewichtszustand. Zum einen erfolgt der Eintrocknungsprozess so schnell, dass sich nicht immer eine Gleichgewichtsstruktur ausbilden kann und zum anderen ist die Lagenbildung mit der durch die Tropfenoberfläche stark eingeschränkten Geometrie verknüpft. Im weiteren sollen die beobachteten Strukturen nach der Trocknung analysiert werden.

Die Aufnahmen erfolgten mit einem Ölimersions-Objektiv mit 100facher Vergrößerung, einer Deckglaskorrektur von 0,17 mm und einer variablen Aperturblende von $A=0,7-1,4$ [100]. Abbildung 31 zeigt den inneren Bereich mit Bereichen ohne vollständige Bedeckung des Substrats (rechts unten), mit geschlossenen Monolagen (mitte) und mit Doppellagen (links oben). Beide Bilder in Abbildung 31 zeigen den gleichen Bereich jedoch mit unterschiedlich großen Aperturblenden. Im linken Bild (a) ist die Aperturblende soweit wie möglich geschlossen, so dass nur Streulicht innerhalb der Apertur von $A=0,7$ an der Abbildung teilnimmt. Die rechte Abbildung (b) erfolgte mit voll geöffneter Apertur $A=1,4$. Mit geöffneter Apertur ist die maximale Auflösung des Objektivs ausgenutzt. Im rechten Bild sind die Einzelteilchen deutlich zu erkennen. Das Bild vermittelt keinen deutlichen Farbeindruck. Im linken Bild ist bei geschlossener Blende, bedingt durch die aperturabhängige Auflösung, keine Einzelteilchenstruktur mehr zu erkennen. Allerdings ist jetzt der Farbeindruck im ganzen Bild deutlicher. Im Vergleich beider Bilder ist die Korrelation von Struktur und Farbe deutlich zu erkennen. Ursache für die Korrelation von Farbe und Struktur ist die Einschränkung des an der Abbildung teilnehmenden Lichtes durch die Aperturblende. In der Objektebene tritt Streuung an den Partikeln gemäß den in Kapitel 2.2. dargelegten Prinzipien auf. In Abbildung 23 bildet der Bereich zwischen den farbig markierten Kreisen die Ewald-Kugeln im sichtbaren Spektrum von ca. 400 nm bis 800 nm. Die Apertur des Objektivs bestimmt den maximalen Streuwinkel $\Theta=\phi$ des an der Abbildung beteiligten Lichts.

Der in Abbildung 23 grau markierte Bereich, zwischen den Ewald-Kugeln des sichtbaren Spektralbereichs und dem maximalen, aperturabhängigen Streuwinkel zeigt den q-Bereich, der an der Abbildung teilnimmt. Entlang der Verbindungslinie zwischen reziproken Gitterpunkten tritt Streuung auf. Ursache für die Streuung auf den Verbindungslinien sind die in Abbildung 24 dargestellten Ebenenstrukturfaktoren und die durch Stapelfehler verursachte Streuung entlang der Verbindungslinien. Den Strukturfaktoren ist weiterhin der Partikelformfaktor überlagert. Bei wachsendem Streuwinkel läuft man auf einer der Verbindungslinien vom blauen, kurzwelligen Spektralbereich zum roten, langwelligen Spektralbereich. Je nach

Partikelgröße und Brechungsindex fällt die Streuintensität ab, wie dies z. B. in der RDG-Näherung in F 28 gezeigt ist. Streubilder dieser Art sind exemplarisch in Abbildung 32 a für Dreifachlagen und Vierfachlagen mit, von innen nach außen wachsendem Streuwinkel, gezeigt. Die Beleuchtungsapertur ist stark eingeschränkt, wie im Zentrum der Bilder am Bild der Öffnungsblende erkennbar ist. Die Aufnahmen stellen die Fokalebene des Objektivs bei einer Apertur von $A=1,4$ dar, wie sie bei Verwendung einer Bertrandlinse gesehen wird. Die Streubilder unterscheiden sich farblich kaum. Erst die vermessenen Intensitäten in radialer Richtung entlang der Reflexe zeigen in Abbildung 32 b die unterschiedliche Streuung für verschiedene Streuvektoren bei veränderter Struktur. Auf eine Eichung der Wellenlänge wird verzichtet, da nicht sichergestellt werden kann, dass die Partikelabstände in den unterschiedlichen Bereichen gleich sind. Die Veränderung im Spektrum ist jedoch deutlich zu erkennen.

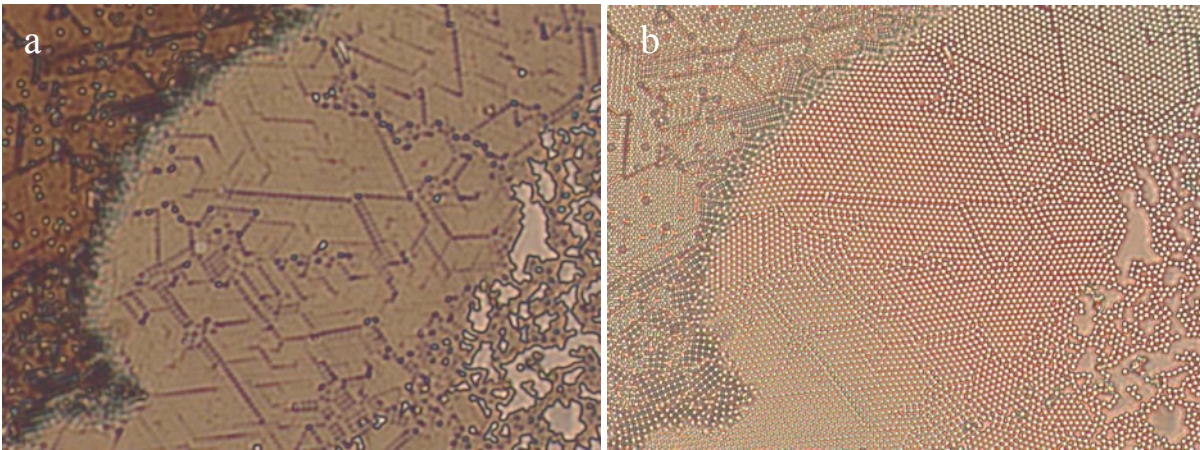


Abbildung 31: Eingetrocknete Polystyrolteilchen: a: geschlossene Aperturblende, b: geöffneter Aperturblende, Bildbreite $63,5 \mu\text{m}$, Rechts unten sind einzelne Teilchen zu sehen, in der Mitte ist eine geschlossene Monolage und links oben ist eine Doppellage zu sehen.

Die in einem Punkt wahrgenommene Farbe wird bestimmt durch die in ihm fokussierte winkelabhängige Streuintensität, welche begrenzt wird durch den maximalen Aperturwinkel. Wird alles gestreute Licht in einem Punkt fokussiert, so erhält man mit dem ungestreuten Licht wieder weißes Licht. Bei voll geöffneter Aperturblende tragen hier die Reflexe erster Ordnung und das ungestreute Licht bei. Die Summe dieser Anteile ergibt nur eine leichte Färbung (dargestellt in den Abbildungen 27 b und 29 b), da die Reflexe höherer Ordnung durch den fallenden Formfaktor weniger beitragen. Bei geschlossener Apertur von $A=0,7$ werden die Reflexe aus Abbildung 32 a gerade ausgeblendet. Diese Farben fehlen im sonst weißen Bildpunkt und verursachen dadurch die Färbung des Bildpunktes.

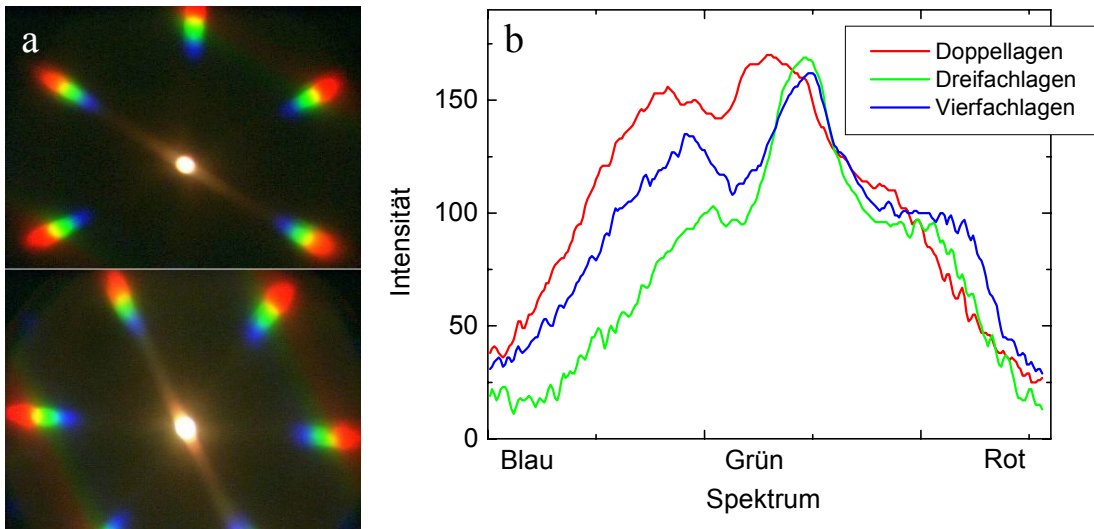


Abbildung 32: a: In der Fokalebene aufgenommene Streubilder mit eingefügter Bertrand-Linse. Hexagonale Bereiche mit Dreifach- (oben) und Vierfachlagen (unten). Die Aperturöffnung mit $A=1,4$ erstreckt sich in den Bildern von links-unten bis rechts-oben über das gesamte Bild. Am unteren Bildrand ist ein Teilbereich der Apertur durch die CCD-Kamera nicht abgebildet. b: Intensitätsverteilung in radialer Richtung entlang der farbigen Reflexe.

Die Größe der Bereiche in denen die gemeinsame Struktur den Farbeindruck bestimmt, ist in Abbildung 31 erkennbar. Im Grenzbereich von den vollständigen Monolagen zu den Doppellagen sind dunklere Bereiche zu erkennen. Diese zeigen in Bild (a) im Gegensatz zu den hexagonalen Strukturen der Mono- und Doppellagen eine kubische Struktur. Die Größe der farblich unterscheidbaren Bereiche liegt bei 3-4 Partikeln. Unterhalb dieser Grenze sind die veränderten Strukturen als Fehlordnung der umgebenden Struktur zu deuten und z. B. bei Versetzungen als Linien erkennbar. Auffällig ist, dass die kubischen Bereiche nur an der Grenze von Mono- zu Doppellagen zu finden sind [103].

Abbildung 33 zeigt einen Bereich mit einer Folge von Monolagen bis zu Dreifachlagen von links oben nach rechts unten. Im Mono- und Doppellagenbereich sind in Bild (a) die typischen Versetzungen als scharfe dunkle Geraden zu erkennen, die sich in 60° oder 120° Winkeln schneiden. Diese Winkel sind typisch für hexagonale Strukturen. Im Doppellagenbereich ist in der Mitte von Bild (a) auch eine dunkle gebrochene Linie erkennbar, die in Bild (b) als eine amorphe, ungeordnete Korngrenze identifiziert werden kann. Der Dreifachlagenbereich rechts unten zeigt nun zwei Farben mit einer hexagonalen Struktur, die in Bild (b) identifiziert werden kann. Dies kann für hexagonale Dreifachlagen zum einen einer ABA Stapelung und zum anderen einer ABC Stapelung zugeschrieben werden.

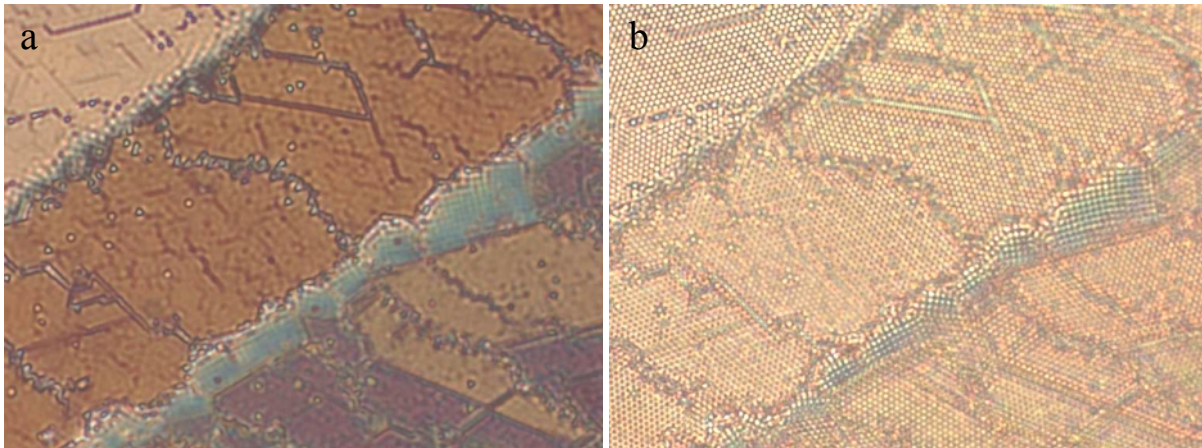


Abbildung 33: Eingetrocknete Suspension mit Mono-, Doppel- und Dreifachlagen bei geschlossener (a) und geöffneter Apertur (b).

Die Streuintensitäten für verschiedene Stapelfolgen sind entlang der Verbindungslinien der Bragg-Reflexe unterschiedlich. Beide Stapelfolgen können dadurch eindeutig anhand der Farbe im Bildpunkt unterschieden werden. Hier sind ebenfalls wieder scharfe Geraden und gebrochene Linien als Versetzungen und Korngrenzen erkennbar. Im Bereich zwischen Doppel- und Dreifachlagen sind türkisfarbene abermals kubische Strukturen zu erkennen. Auch diese kubische Struktur kann analog zu den hexagonalen Strukturen anhand einer Farbe identifiziert werden.

Abbildung 34 zeigt den inneren Bereich eines eingetrockneten Tropfens mit einer geringen Vergrößerung. Deutlich sind die Bereiche unterschiedlicher Lagenzahl zu erkennen: Im Inneren ist ein Bereich mit Monolagen erkennbar, dann folgen die orangefarbenen Doppellagen, zweifarbige Dreifachlagen und dreifarbige Vierfachlagen. Links im Bild sind große Bereiche in türkis und grün zu sehen, welche in den Zwischenbereichen von Doppel- und Dreifachlagen sowie Dreifach- und Vierfachlagen zu finden sind. Aufgrund der Farbgleichheit zu den kubischen Bereichen in Abbildung 33 (türkis) und der Homogenität der Farben, kann in diesen Bereichen eine kubische Struktur angenommen werden.

Ursache für die z. B. in Abbildung 34 gezeigten Stufen mit hexagonalen und kubischen Lagen ist die Verdampfung des Wassers im Inneren des Kraters [101]. Die Wasseroberfläche ist zu Beginn nach außen gekrümmt. Durch das Verdampfen senkt sie sich und bildet eine in den Krater gewölbte Fläche. In dieser Innenwölbung ist der Abstand der Wasseroberfläche zum Substrat unterschiedlich groß.



Abbildung 34: Aufnahme des inneren Bereichs eines eingetrockneten Tropfens Suspension mit einer 10fachen Vergrößerung und einer Apertur von $A=0,25$. Bildbreite $630 \mu\text{m}$

Für diese eingeschränkte Geometrie existiert je nach Abstand von Wasseroberfläche zu Substrat eine andere Gleichgewichtsstruktur. Ein entsprechendes Phasendiagramm von Pieranski et al. ist in Abbildung 35 für eine Suspension zwischen zwei Platten gezeigt. Bei unterschiedlichen Plattenabständen, die dem Abstand der Wasseroberflächen vom Substrat entsprechen, existieren hexagonale und quadratische Gleichgewichtsstrukturen. Die vorherrschende Gleichgewichtsstruktur ist bestimmt durch das Verhältnis von effektivem Partikelradius, dieser ist durch die Art der Wechselwirkung bestimmt, und der zur Verfügung stehenden Spalthöhe. Im Fall eintrocknender wässriger Suspensionen ist im Endstadium wenig Wasser mit vielen Ionen vorhanden, wodurch die Wechselwirkung sich immer mehr einer Harte-Kugel-Wechselwirkung annähert. Die Struktur wird in diesem Stadium also durch die maximale Packungsdichte bei gleichbleibendem Abstand der Partikel bestimmt [102]. Für einige Spalthöhen ist eine kubische Packung (\square) dadurch gegenüber der hexagonalen Packung auf Lücke (Δ) begünstigt. Es ist ersichtlich, dass sich quadratische und hexagonale Bereiche mit wachsendem Plattenabstand abwechseln. Dies ist im Vergleich mit den oben gezeigten Bildern die Abfolge der Lagenstrukturen vom Inneren des Tropfens nach außen. Die Flächen einer Mehrfachlage ergeben sich aus der Größe des Tropfens und der Höhe der Kraterränder, welche die

lokale Steigung bestimmen. Es sollte erwähnt werden, dass Verunreinigungen der Suspension durch Staub im Inneren des Tropfens eine Wölbung der Oberfläche hervorrufen. Der Staub dient als Keim zur Ausbildung einer Insel an deren Flanken ebenfalls wieder Terrassenstrukturen ausgebildet werden. Im letzten Stadium des Eintrocknenprozesses werden die Strukturen lokal durch den Abstand der Wasseroberfläche vom Substrat bestimmt. Danach wird durch das Verdampfen des letzten Wassers die lokale Struktur fixiert.

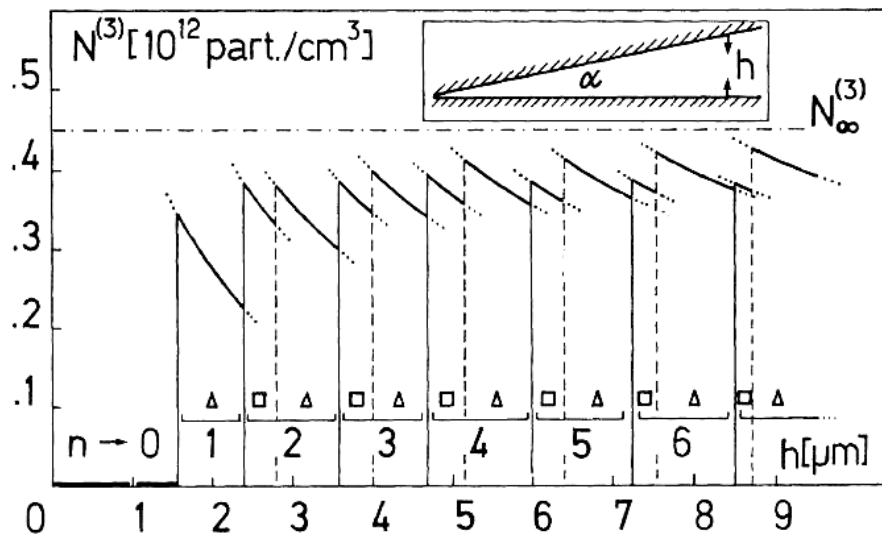


Abbildung 35: Phasendiagramm der dreidimensionalen Partikeldichte in Abhängigkeit vom Plattenabstand h für eine Beispielsuspension (Polystyrol, Durchmesser $1,1 \mu\text{m}$). Oben ist eine Skizze einer Messanordnung in Keilgeometrie dargestellt. Kubische (\square) und hexagonale Phasen (Δ) wechseln sich mit wachsendem Plattenabstand h ab, erreichen aber die Partikeldichte $N_{\infty}^{(3)}$ eines echten fcc Kristalls ohne Einschränkung der Geometrie nicht. [102, 103]

Insgesamt kann hier mit einer gezielten Manipulation der Apertur eine direkte Untersuchung der dreidimensionalen Lagenstruktur, inklusive von Versetzungen und Korngrenzen, erfolgen. Hier wird für eine geringe Zahl von Lagen die Morphologie der Schichtstruktur, inklusive von Stapelfehlern und Korngrenzen, abgebildet.

Durch Kombination einer kleinen Beleuchtungsapertur mit einer Selektion der Wellenlänge des Beleuchtungslichts sowie des Einstrahlwinkels könnte hier eine lokale Transmissionsmessung durchgeführt werden. Dadurch wäre die Vermessung der Bandstruktur von „photonic band-gap materials“ in verschiedenen Kristallrichtungen möglich. Gleichzeitig könnte die lokale Struktur durch die hochauflösende Mikroskopie beobachtet werden. Dies würde die Untersuchung des Einflusses von Störungen, wie einer Korngrenze oder einer Versetzung, auf die vorliegende Bandstruktur ermöglichen.

4.3 Polarisations-Mikroskopie an kolloidalen Kristallen: Salzkonzentrationsgradienten

Die Polarisations-Mikroskopie dient zur Untersuchung optisch aktiver Objekte. Die optische Aktivität kann durch Doppelbrechung anisotroper Kristallstrukturen, wie bei Quarz und Zinnober, oder durch asymmetrische Moleküle (Chiralität) im gelösten oder flüssigen Zustand, wie bei Zucker oder Harnstoff, hervorgerufen werden. Ausgenutzt wird die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit, der im ersten Fall linear und im zweiten Fall zirkular polarisierten Teilstrahlen des transmittierten Lichts [104]. In der Metallurgie wird die Polarisationsmikroskopie oft als Auflichtvariante zur Beobachtung von Kristalldomänen herangezogen. Das reflektierte Licht in der Auflichtvariante nutzt die Polarisationsänderung bei der Reflexion analog zur Ellipsometrie [105]. Eine weitere Anwendung besteht in der Untersuchung von Spannungsdoppelbrechung an optisch inaktiven Substanzen, die bei Verzerrung der Kristallstruktur durch Spannung optisch aktiv werden.

Das Polarisationsmikroskop enthält im Strahlengang auf der Beleuchtungsseite einen Polarisator, so dass ein Objekt mit linear polarisiertem Licht beleuchtet wird. Auf der Bildseite wird hinter dem Objektiv ein Analysator eingefügt, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des beleuchtungsseitigen Polarisators steht. Ist kein Objekt in der Objektebene und kein weiteres optisch aktives Element im Strahlengang, so erscheint das Objektfeld dunkel. Wird die Polarisation des Beleuchtungslichtes durch das Objekt gedreht, so tritt am Analysator keine vollständige Auslöschung ein, woraufhin das Objekt hell erscheint.

Die optische Aktivität kolloidaler Kristalle ist nun nicht auf die Anisotropie der Kristalle zurückzuführen, fcc und bcc Kristallite sind als kubische Kristalle isotrop, sondern auf die anisotrope Streuung der kolloidalen Partikel als Rayleighstreuung mit Dipolcharakter. Die Anisotropie ist in F 25 im Faktor

$$(\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{n}_0)^2 = \cos^2 \Theta \quad \text{F 46}$$

mit der typischen Dipolcharakteristik $\cos^2 \Theta$ gegeben, welche auch für ein einzelnes Partikel vorzufinden ist. Der entlang der z-Achse einfallende Lichtstrahl mit der Polarisationsrichtung $\mathbf{n}_0=(1,0,0)$ wird in Richtung $\hat{\mathbf{k}}_s = (\sin \Theta \cos \Phi, \sin \Theta \sin \Phi, \cos \Theta)$ gestreut. Die Polarisation des gestreuten Lichts ergibt sich aus dem Projektionsoperator in F 17 zu

$$\mathbf{n}_s = (\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{k}}_s \cdot \hat{\mathbf{k}}_s) \cdot \mathbf{n}_0 = \begin{pmatrix} 1 - \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi \\ -\sin^2 \Theta \cos \Phi \sin \Phi \\ -\sin \Theta \cos \Theta \sin \Phi \end{pmatrix} \quad \text{F 47}$$

Die Polarisation des ungestreuten Lichts \mathbf{n}_T ergibt sich, wenn nur in die Richtung $\hat{\mathbf{k}}_s$ gestreut wird, aus der Differenz von einfallendem Licht und gestreutem Licht,

$$\mathbf{n}_T = \mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_s = \begin{pmatrix} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi \\ \sin^2 \Theta \cos \Phi \sin \Phi \\ \sin \Theta \cos \Theta \sin \Phi \end{pmatrix} \quad \text{F 48}$$

mit einer nichtverschwindenden Polarisationskomponente in die y-Richtung als Durchlassrichtung des Analysators. Am Analysator transmittiertes Licht ist dann an der Bildentstehung beteiligt.

Untersucht man kolloidale Kristalle, so muss die Kombination von Dipolcharakteristik, Partikelformfaktor und Strukturfaktor betrachtet werden.

Um einen Überblick über die wichtigsten Zusammenhänge zu erhalten, betrachten wir einen fcc Kristall mit der (111) Ebene und einen bcc Kristall mit der (110) Ebene parallel zur Objektebene sowie eine fluide Struktur. Die Formfaktoren $P(q)$ der Partikel sind symmetrisch zur optischen Achse, entlang welcher der einfallende Lichtstrahl verläuft. Die Bragg-Reflexe der Strukturfaktoren des bcc Kristalls und des fcc Kristalls liegen jeweils bei gleichem Betrag des Streuvektors und sind damit gleich intensiv. Der fluide Strukturfaktor ist immer radial-symmetrisch. Für den fluiden Strukturfaktor erhält man, nach Integration der Einzelkomponenten von \mathbf{n}_s in F 47 über die Winkel ϕ , für die Polarisation des insgesamt gestreuten Lichts $\mathbf{n}_s^{\text{fluid}} = (\pi, 0, 0)$. Das mit einem konstanten Betrag des Streuvektors gestreute Licht hat insgesamt also nur eine Polarisationskomponente in x-Richtung und verändert dadurch nicht die Polarisationsrichtung des ungestreuten Lichts, welches ebenfalls nur eine x-Komponente besitzt. Fluide Strukturen werden somit dunkel dargestellt.

Beim fcc Kristall wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit über die jeweils 3zähligen Reflexe unverzwilligter Kristalle summiert. Die Polarisationsvektoren, der in unterschiedliche Richtungen gestreuten Reflexe, erhält man durch Drehung um die z-Achse bzw. durch Addition von jeweils $\frac{2}{3}\pi$. Im Koordinatensystem von F 47 ergibt sich für den fcc Kristall nach Anwendung verschiedener Additionstheoreme

$$\mathbf{n}_s^{\text{fcc}} = \sum_{i=0,1,2} \begin{pmatrix} 1 - \sin^2 \Theta \cos^2 \left(\Phi + i \frac{2}{3} \pi \right) \\ - \sin^2 \Theta \cos \left(\Phi + i \frac{2}{3} \pi \right) \sin \left(\Phi + i \frac{2}{3} \pi \right) \\ - \sin \Theta \cos \Theta \sin \left(\Phi + i \frac{2}{3} \pi \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} \sin^2 \Theta \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{F 49}$$

Ein fcc Kristall, mit der (111) Ebene senkrecht zur optischen Achse als Beleuchtungsrichtung, ist also in jedem Fall nicht sichtbar, da wie im fluiden Fall die insgesamt gestreute Strahlung nur eine x-Komponente enthält.

Der unverzwilligte bcc Kristall mit der (110) Ebene senkrecht zur optischen Achse erzeugt ein vierzähliges Streumuster. Die Winkel sind ϕ , $\phi+\alpha$, $\phi+\pi$, $\phi+\pi+\alpha$ entsprechend den Ecken eines Rechtecks mit dem Zentrum als Nullpunkt. Der Winkel ϕ beschreibt die Orientierung des Kristalls zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts. Der Winkel α ist für bcc Kristalle 54° . Für die insgesamt gestreute Intensität ergibt sich somit

$$\mathbf{n}_s^{\text{bcc}} = \sum_{X=0,\alpha,\pi,\pi+\alpha} \begin{pmatrix} 1 - \sin^2 \Theta \cos^2(\phi + X) \\ -\sin^2 \Theta \cos(\phi + X) \sin(\phi + X) \\ -\sin \Theta \cos \Theta \sin(\phi + X) \end{pmatrix} = \sum_{X=0,\alpha} 2 \cdot \begin{pmatrix} 1 - \sin^2 \Theta \cos^2(\phi + X) \\ -\sin^2 \Theta \cos(\phi + X) \sin(\phi + X) \\ 0 \end{pmatrix}$$

F 50

Hier ergibt sich eine verschwindende y-Komponente an den Nullstellen der Kosinus- und Sinus-Funktionen mit $\phi+\alpha=\pi/2$ und $\phi+\alpha=0$ oder Äquivalenten. Es ergeben sich 2 Orientierungen mit $\phi=-\alpha/2$ und $\phi=(\pi-\alpha)/2$ sowie die gespiegelten Orientierungen. Beim Drehen eines bcc Kristalls sollten also vier Orientierungen mit vollständiger Auslöschung vorhanden sein. In den Zwischenbereichen ergeben sich nichtverschwindende Intensitäten. Das transmittierte Licht setzt sich aus der Summe aller Wellenlängen zusammen, welche zu Bragg-Reflexen führen. Durch Kippen der betrachteten Ebenen wird Transmission erreicht, da die Symmetrie der Reflexe verändert wird und dadurch eine Polarisationskomponente in y-Richtung resultiert. Somit kann je nach Orientierung des Kristalls zum polarisierten Beleuchtungslicht eine Farbveränderung oder eine mehrfache Verdunklung auftreten.

Monovoukas et al. [106, 107] untersuchten dies an kolloidalen fcc Kristallen in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel α gegenüber der (111) Ebene in Transmission. Abbildung 36 zeigt die Anisotropie der Polarisation im transmittierten Licht als Logarithmus des Verhältnisses der Polarisationskomponenten. Durch Kippen ergibt sich eine Verschiebung der beobachteten Maxima. Dies führt zu unterschiedlich farbigen Kristallen. Für einen Kippwinkel von 0° ergibt sich keine Transmission, wie oben bereits dargelegt. Die Drehung von bcc Kristallen senkrecht zur (110) Ebene wurde dort nicht untersucht.

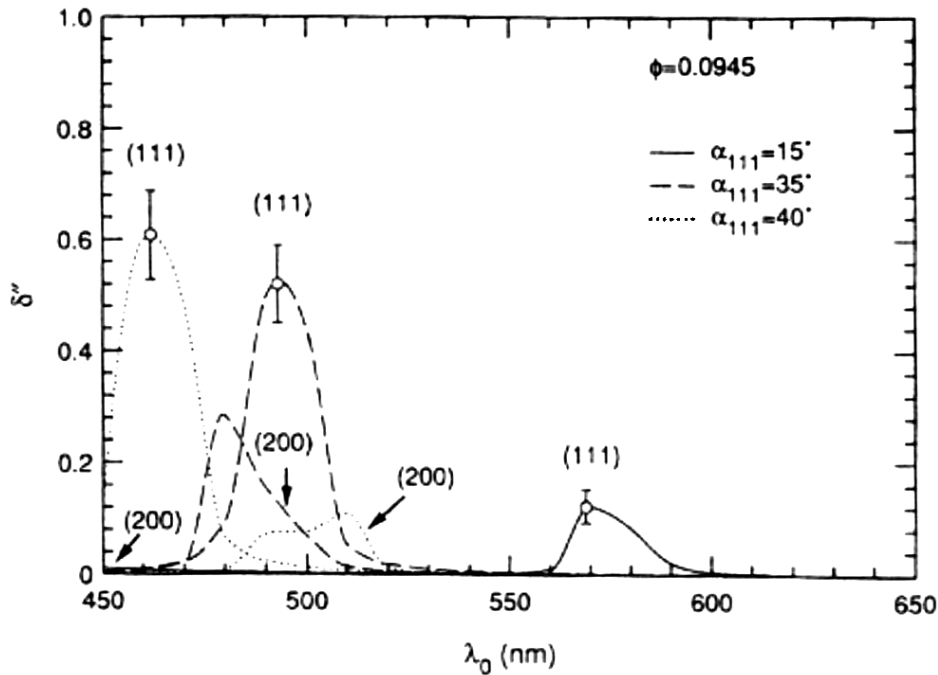


Abbildung 36: Vorhersage der Schwächungsanisotropie δ'' nach der Dynamischen Beugungstheorie [108] für verschiedene Kippwinkel α der (111) Ebene gegenüber der Objektenebene. Berücksichtigt wird der effektive Brechungsindex im Kristall sowie inkohärente Streuung und Interferenzen zwischen ungestreutem und gestreutem Licht. Für einen Kippwinkel $\alpha=0^\circ$ ist keine Transmission zu beobachten.[106]

Abbildung 37 zeigt die Polarisationsmikroskopische Aufnahme von Kristalliten einer Suspension (Polystyrol, 120 nm Durchmesser, Volumenbruch ca. 1%) in einer flachen Durchflussküvette mit einer Höhe von ca. 0,25 mm. Die Kristalle bildeten sich um ein Ionenaustauscherbruchstück in einer ursprünglich fluiden Suspension, welche am Bildrand noch schwarz zu sehen ist. Die Oberfläche des Bruchstücks diente hier als Keim. Die unterschiedlichen Farben entsprechen unterschiedlichen Orientierungen der Kristalldomänen mit klar erkennbaren Korngrenzen (Farbänderung) und Versetzungen (dunklere Linien gleicher Farbe) innerhalb der Domänen. Die Orientierungsabhängigkeit der Farbdarstellung ist deutlich zu erkennen. Die Domäne direkt unterhalb des Bruchstücks in Abbildung 37 ist in Bild (a) rot und nach der Drehung um 30° in Bild (b) grünlich. Die Domäne rechts davon ist in Bild (a) dunkel, entsprechend einer verschwindenden Transmission, und in Bild (b) nach Drehung um 30° wieder in rot sichtbar. Ähnliches gilt bei weiteren Drehungen für alle Domänen mit einem vollständigen Verschwinden der Domänen oder einer Farbveränderung. Bei einer Drehung um 360° ist auch eine vierfache Verdunklung einiger Kristalle zu beobachten, was auf eine bcc Struktur entsprechender Orientierung deutet.

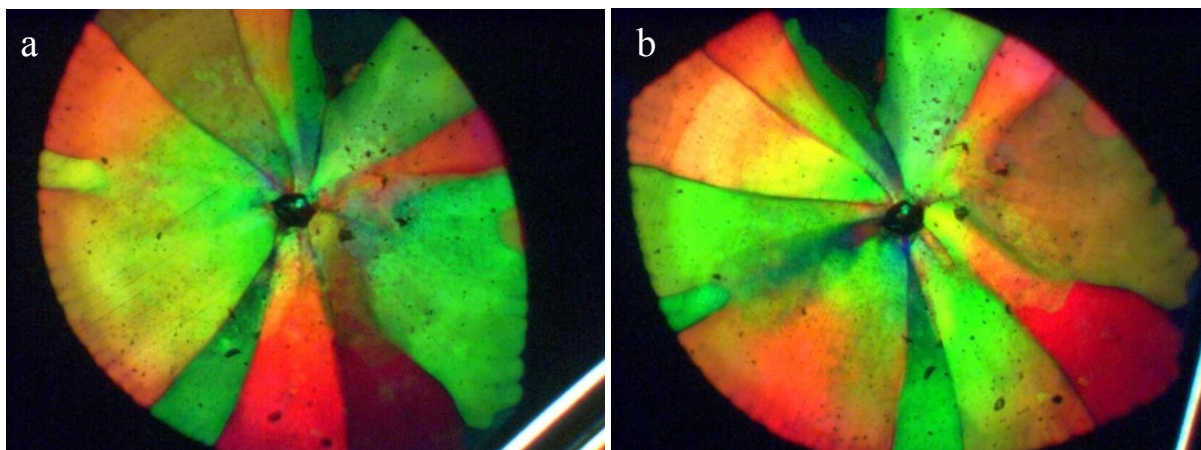


Abbildung 37: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von bcc Kristalliten. In der Mitte ist ein Ionenaustauscherbruchstück, welches in der Nähe die Salzkonzentration absenkt und somit zur Kristallisation um den Keim führt. Die Oberfläche dient dabei als Keim von dem die Kristallite nach außen wachsen. Rechts unten ist jeweils der Küvettenrand zu sehen. Die Küvette wurde zwischen beiden Bildern um 30° gedreht.

Die in den Domänen zu beobachtende Farbveränderung verläuft jeweils von außen mit langwelligeren Wellenlängen nach innen zu kurzwelligeren Wellenlängen bis hin zum blauen Spektralbereich. Da innerhalb einer Domäne die Kristallorientierung nicht verändert wird, kann die Wellenlängenänderung nur auf eine Komprimierung des Kristalls zu geringeren Gitterkonstanten zurückgeführt werden.

Hier kann dies im folgenden nur einer qualitativen Beschreibung unterzogen werden, da es sich um Kristallbildung unter Einfluss eines Gradienten in der Ionenkonzentration handelt. Eine Ansammlung von Partikeln im Ionenaustauscher wurde schon oftmals bei unterschiedlichen Partikeln beobachtet [111, 109, 110]. Die Partikel sammeln sich beim Ansetzen einer Probe zuerst im Ionenaustauscher und bilden dort auch kristalline Strukturen hoher Dichte. Nach einiger Zeit (Stunden bis Tage) bilden sich die kristallinen Strukturen im Ionenaustauscher zurück. Die Partikel wandern dann wieder in das Suspensionsvolumen zurück und kristallisieren im Volumen. Dies wurde eingehend von Himmler [111] untersucht. Als Erklärung wurde die Diffusiophorese aufgezeigt. Diese basiert nach Prieve et al. [112, 113] auf der Bewegung der Partikel im Gradienten eines chemischen Potentials, etwa infolge eines Gradienten in der Elektrolytkonzentration. Die verwendeten Partikel sollten demnach zu einem höheren Salzgehalt hin diffundieren. In den bei Himmler durchgeführten Simulationen nach der theoretischen Beschreibung von Prieve et al. [113] konnten die gemessenen Konzentrationsverläufe allerdings nicht erfolgreich simuliert werden. Die Simulation ging dabei von einer minimalen Konzentration im Ionenaustauscher zu Beginn der Präparation bei hoher Ionenkonzentration im Volumen aus. Trotzdem sollte die Diffusiophorese als Erklärung beibehalten werden, da die verwendete Anfangsbedingung bei Himmler wahrscheinlich falsch gewählt wurde. Füllt man

Ionentauscher in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so wird sich zuerst lokal beim Ionentauscher ein Gleichgewicht zwischen Ionentauscher (stark sauer oder basisch) und Wasser einstellen müssen. Dabei kann Substanz lokal aus dem Ionentauscher austreten. Dies sorgt für eine hohe Ionenkonzentration in der Ionentauscherumgebung und nicht wie bei Himmler für eine verschwindend geringe. Es wird einige Zeit dauern bis sich eine niedrige Salzkonzentration im Ionentauscher und in der Suspension eingestellt hat und somit eine gleichmäßige Partikelkonzentration einstellt. Das dort angeführte Argument, dass die Diffusion der Partikel zu lange dauert um die beobachteten Effekte zu beschreiben ist für eine reine Diffusion korrekt.

Hachisu beschreibt eine zeitweilig auftretende Phasenseparation innerhalb des Dialyseschlauchs während der Dialyse kolloidaler Suspensionen in Reinstwasser [110]. Die Erklärung im Zusammenhang mit dem Koexistenzbereich Harter-Kugeln (Alder-Übergang [114]) berücksichtigt allerdings nicht, dass der beschriebene Zustand keine Gleichgewichtssituation darstellt, sondern ein langsames Einstellen des angestrebten Gleichgewichts.

Eine alternative Beschreibung, welche eine Möglichkeit aufzeigt den Partikeltransport im Modell von Himmler zu beschleunigen, geht im Gleichgewicht von einem konstanten osmotischen Druck der Partikel aus, da eine Druckdifferenz zur Ausdehnung des Volumens mit höherem Druck auf Kosten eines Volumens mit niedrigerem Druck führen würde. Bei einer Erhöhung der Salzkonzentration verringert sich das DH-Potential entsprechend $F/5$ für einen konstanten Abstand und damit auch die Wechselwirkung. Eine Verringerung des Partikelabstandes erhöht wieder die Wechselwirkung. Die Isobaren eines solchen Systems ergeben sich aus dem osmotischen Druck der Suspension. Dieser ist nach Alexander [18] für Yukawa-Partikel $\pi = kT\rho(R)$ mit $\rho(R) = \rho_0 e^{v(R)/kT}$. Die Isobaren im c_s - n Phasendiagramm verlaufen entsprechend diagonal von kleinen Partikelzahldichten und kleinen Salzkonzentrationen zu großen Partikelzahldichten und Salzkonzentrationen. Messungen des osmotischen Drucks von Reus et al. zeigten das mit fallender Partikelzahldichte n der osmotische Druck sinkt [115]. Weitere Messungen zeigten ebenso einen sinkenden osmotischen Druck mit steigender Salzkonzentration [116]. Beides bestätigt qualitativ die Berechnung des osmotischen Drucks mit Hilfe des Yukawa-Potentials. Dies zeigt, dass ein Model auf der Grundlage des Yukawa-Potentials eine qualitativ korrekte Beschreibung liefert, ohne dass eine Ladungsrenormalisierung wie bei Alexander et al. [18] notwendig ist. Die numerische Berechnung mit einem von Belloni zur Verfügung gestellten Programm [145] liefert entsprechende Ergebnisse (siehe Abbildung 83 mit näheren Erläuterungen). Liegt ein Salzkonzentrationsgefälle vor, so verläuft auf den Isobaren die Partikelzahldichte monoton steigend mit der Salzkonzentration. In einem Salzkonzentrationsgefälle stellt sich somit im statischen Gleichgewicht ebenfalls eine erhöhte

Partikelkonzentration bei erhöhter Salzkonzentration ein.

Ein plötzlicher Anstieg der Ionenkonzentration beim Ionentauscher oder an anderer Stelle kann demnach wie eine Öffnung in einem Druckbehälter wirken und eine Volumenausdehnung mit resultierender Strömung im Volumen auslösen, welche der Diffusion überlagert wäre und den Partikeltransport beschleunigt. Auf eine anfänglich einsetzende Volumenausdehnung, verbunden mit dem dadurch bedingten Partikeltransport in Anwesenheit einer neu eingebrachten lokalen Erhöhung der Salzkonzentration, werde ich später nochmals zurückkommen (siehe Kapitel 6).

Im vorliegenden Fall sollte demnach die Partikeldichte in der Nähe der Ionentauscherkugel auf eine erhöhte Ionenkonzentration zurückzuführen sein, welche nach einiger Zeit wieder, nach Einstellen eines Gleichgewichts im gesamten Volumen, verschwinden sollte. Diese Erklärung kann hier leider nur als Hypothese gewertet werden, da eine direkte Untersuchung der Ionenkonzentration nicht möglich ist. Eine detaillierte Beschreibung erfordert die Berücksichtigung der chemischen Reaktionen des Tauschvorgangs in der Tauscherumgebung unter Berücksichtigung der Position, des pH-Wertes und der Suspensionsparameter. Weiterhin müssten die exakteren Potentiale numerischer Berechnungen und nicht die Näherung des Yukawa-Potentials benutzt werden. Allerdings kann eine erneute Untersuchung mit veränderten Anfangsbedingungen in der benutzten Geometrie erfolgen und neue Ansätze zur Erklärung der beobachteten Phänomene liefern. Insoweit ist klar, dass eine lokale Änderung der Salzkonzentration im gesamten Probenvolumen Auswirkungen zeigt. Interessant sind in diesem Zusammenhang die durch Salzkonzentrationsgradienten ausgelösten Transportvorgänge und die im Konzentrationsgradienten entstehenden Nichtgleichgewichtsstrukturen wie sie in Abbildung 37 bereits erkennbar sind.

In Abbildung 38 a ist die gleiche Konfiguration wie in Abbildung 37 zu sehen allerdings mit einer ganzen Ionentauscherkugel als Keim. In Abbildung 38 b wurde eine Tauscherkugel durch eine bcc kristallisierte Suspension bewegt, wodurch die kristalline Suspension aufschmolz und hinter der Kugel wieder rekristallisierte. Am linken Bildrand ist die Ionentauscherkugel zu sehen. Am oberen und unteren Bildrand sind nicht schergeschmolzene, verzwilligte bcc Kristallite mit der typischen Orientierung der (110) Ebene parallel zur Wand zu sehen (grün). In der Mitte des Bildes sind in der Spur der Tauscherkugel viele kleine Kristallite zu sehen. Nach außen zu den nicht geschmolzenen Wandkristallen hin werden die Kristallite größer. Die kristalline Suspension wird hier beim Umfließen der Ionentauscherkugel in kleine kristalline Bruchstücke gebrochen. In der Ionentauscherspur sind diese Bruchstücke wesentlich kleiner als am Rand.

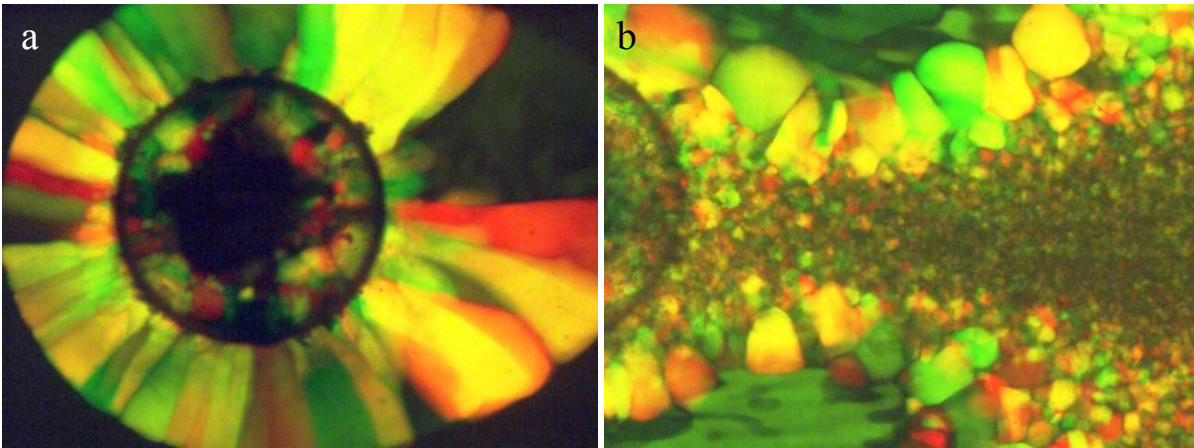


Abbildung 38: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer Suspension (Polystyrol, 120 nm, Volumenbruch ca. 1 %). In a sind Kristallite um eine Ionenauscherkugel zu sehen. Die Farben in der Kugel sind durch die Optik der Ionenauscherkugel hervorgerufen. Es sind die gleichen Erscheinungen wie in Abbildung 37 zu erkennen. In Bild b wurde eine Ionenauscherkugel durch eine an der Wand bcc kristallisierte Struktur gezogen. Es ist der Bereich der rekristallisierten schergeschmolzenen Zone hinter der Ionenauscherkugel zu sehen.

4.4 Bragg-Mikroskopie: Kristallisation nach Scherschmelzen

In der Bragg-Mikroskopie wird das Objekt seitlich beleuchtet, ohne dass Beleuchtungslicht in die Objektivapertur gelangt. Im Gegensatz zur Dunkelfeldbeleuchtung erfolgt die Beleuchtung nicht symmetrisch zur optischen Achse in einem Kreisring, sondern nur aus einer Richtung. Die Beleuchtungsstrahlen fallen also unter einem Winkel zur optischen Achse parallel auf das Objekt und tragen nicht zum Bild bei. Das Bild entsteht wie in der Dunkelfeldbeleuchtung durch gestreutes Licht. An der Bildentstehung nimmt Licht teil, welches am Objekt ins Objektiv gestreut wurde. Hauptsächlich ist dies Licht, welches unter der Bragg-Bedingung an kristallinem Material gestreut wird. Als Ursache für den Kontrastunterschied kann wieder der kristalline Strukturfaktor entsprechend Abbildung 3 herangezogen werden. Im resultierenden Bild sind somit kristalline Bereiche farbig und mit hoher Intensität zu erkennen. Detaillierte Studien mittels dieser Technik mit reichlich Beispielen für ungewöhnliche und reguläre Morphologien wurden von Okubo vorgestellt [117].

Abbildung 39 a zeigt das Fourierbild einer der Bragg-Mikroskopie entsprechenden Beleuchtung. Die Aufnahme wurde mit einer Suspension aus Polystyrolteilchen mit einem Durchmesser von 300 nm [118] und einer Partikelzahldichte von $n=10^{17} \text{m}^{-3}$ nach Scherung gemacht. Die vorherrschende Struktur besteht aus hexagonalen Lagen mit einer Ausrichtung parallel zur Wand. Die Aufnahme wurde mit einem Objektiv mit 63facher Vergrößerung und einer Apertur von 0.7 aufgenommen [119]. Im oberen Bereich ist hell die Lichtquelle zu erkennen.

Die farbigen Bereiche sind die Bragg-Reflexe, welche vorwiegend an der Bildentstehung beteiligt sind. Die eigentliche Bragg-Mikroskopie benutzt nun ein Objektiv mit kleinerer Apertur z. B. entsprechend dem inneren Ring in Abbildung 39 a. Dadurch nimmt nur noch in diesen Bereich gestreutes Licht an der Abbildung teil und das Beleuchtungslicht wird ausgeblendet.

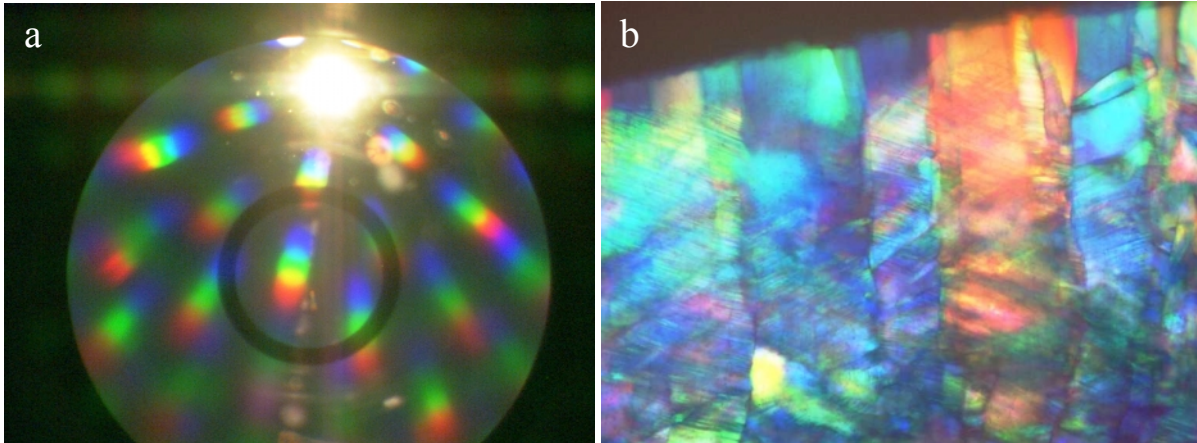


Abbildung 39: a: Exemplarisches Fourierbild entsprechend der Beleuchtungssituation unter Bragg-Mikroskopie. Die Aufnahme zeigt oben hell die Lichtquelle innerhalb der hier wesentlich zu großen Apertur. An der Bildentstehung mit kleinerer Apertur sind z. B. nur die Bragg-Reflexe im inneren Ring der Fourierebene beteiligt. b: Bragg-Mikroskopie an einer Suspension mit Polystyrolpartikeln ($2R=120$ nm). Die Kristallite entstanden durch Wandkristallisation [54] an der Zellwand. Oben ist dunkel noch ein fluider Bereich zu erkennen.

Die Lage des Reflexes und die Intensität ist Abhängig von der Beleuchtungsrichtung und der Orientierung der Kristallite. Dies ist in Abbildung 39 b anhand eines Wandkristalls einer Suspension aus Polystyrolteilchen [$2R=120$ nm, 120]. Deutlich sind Korngrenzen, Verzerrungen innerhalb der Kristallite sowie unterschiedliche Orientierungen mit unterschiedlichen Farben zu erkennen. Im oberen Bereich des Bildes ist ein dunkler Bereich zu erkennen, welcher hier als Fluid identifiziert werden kann. Die Methode eignet sich hervorragend zu Messungen des Kristallwachstums nach dem Scherschmelzen der Kristalle. Eingehende Untersuchungen des Kristallwachstums mit dieser Methode wurden z. B. von Maroufi [60] durchgeführt. In Kapitel 6 wird die Methode benutzt um die Morphologie unter Scherung und nach Scherende zu untersuchen.

5 Fourier- und Ultramikroskopie an gescherten Suspensionen

5.1 Aparativer Aufbau und Bildentstehung

5.1.1 Das Platte-Platte Rheometer

Vorüberlegungen

Um den Schermechanismus gescherter kolloidaler Suspensionen zu untersuchen, sind verschiedene Bedingungen zu erfüllen. Es ist ein optisch leicht zugängliches Rheometer notwendig, das möglichst den Vergleich mit Streuexperimenten zulässt, aber auch die Untersuchung des Ortsraums erlaubt. Die Scherrate sollte im Messvolumen möglichst konstant und in einem möglichst großen Bereich kontrolliert regelbar sein.

Die zu untersuchende Suspension muss aus Partikeln bestehen, deren Position im Ortsraum als Einzelteilchen zu detektieren sind. Die mittleren Partikelabstände müssen die getrennte Detektion benachbarter Partikel erlauben. Die Bewegung der Partikel durch Selbstdiffusion soll im Zeitraum der Beobachtung (Belichtungszeit einer Aufnahme) kleiner sein als der Durchmesser der Teilchen, um eine definierte Positionsbestimmung zu ermöglichen. Die Suspensionsparameter Salzkonzentration und Partikelzahldichte sollen im aparativen Aufbau auf reproduzierbare Weise variabel sein, um den Einfluss auf die Schereigenschaften testen zu können. Aus diesen Gründen habe ich im folgenden Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 300 nm gewählt. Diese Partikel sind hochgeladen und kristallisieren bei Partikelkonzentrationen, die einem mittleren Partikelabstand von etwa 2 μm entsprechen [118]. Die durch Selbstdiffusion zurückgelegte Strecke ist bei diesen Partikeln für eine angestrebte Belichtungszeit von ein bis zwei Millisekunden kleiner als der Durchmesser. Die Präparation erfolgt mit einem in Kapitel 2.3 beschriebenen Kreislauf zur Einstellung der Suspensionsparameter.

Im Weiteren ist der Aufbau des hier neu entwickelten Rheometers sowie die Funktionsweise und Justage erläutert, welches die geforderten Bedingungen erfüllt.

Die optimale Bauweise, um eine konstante Scherrate über lange Zeiträume im Messvolumen zu erhalten, ist die Kegel-Platte Bauweise, in welcher ein Kegel gegenüber einer ebenen Platte

gedreht wird. Im gesamten Volumen zwischen Kegel und Platte ist der Betrag der Scherrate konstant. Fertigungstechnisch ist der Winkel zwischen beiden Grenzflächen auf ca. 2° beschränkt, so dass der Grenzflächenabstand in 1mm Entfernung vom Drehzentrum ca. $35\ \mu\text{m}$ beträgt. Die Richtung der Scherrate ändert sich in Abhängigkeit vom Beobachtungsort, doch bei genügend großem Abstand vom Drehzentrum kann dies vernachlässigt werden. Die später gezeigten Bilder haben eine Bildbreite von $100\ \mu\text{m}$, woraus sich für 1° Richtungsänderung innerhalb eines Bildes ein minimaler Abstand von $5,7\ \text{mm}$ vom Drehzentrum ergibt. Der Abstand der Grenzflächen beträgt in dieser Entfernung ca. $200\ \mu\text{m}$.

Die Patte-Platte Geometrie ermöglicht keine konstante Scherrate im gesamten Volumen. Hier kann für eine Richtungsänderung am Beobachtungsort ebenfalls ein minimaler Abstand von $5,7\ \text{mm}$ angenommen werden. In diesem Abstand variiert die linear mit dem Abstand vom Drehzentrum wachsende Scherrate in einem Bild von $100\ \mu\text{m}$ um etwa $1,7\%$.

Andere Geometrien weisen auch lokal keine konstante Scherrate auf (Kapillarviskosimeter) oder sind optisch nicht leicht zugänglich (Couette-Geometrie: Beleuchtung aus Zylindermitte).

Eine weitere entscheidende Randbedingung ist der Bildkontrast im später auszuwertenden Bild. Problematisch ist in diesem Zusammenhang die Dicke der zwischen den Grenzflächen eingeschlossenen Suspensionsschicht. Eine grobe Abschätzung des Kontrastes kann so erfolgen: An der Abbildung nimmt konstruktiv nur innerhalb der Schärfentiefe des Objektivs gestreutes Licht teil. Außerhalb dieses Bereichs in die Objektivapertur gestreutes Licht trägt nicht konstruktiv zur Bildentstehung bei, sondern ist als diffuse Hintergrundintensität zu beobachten. Für Dunkelfeldbeleuchtung ist die ins Objektiv gestreute Intensität proportional zur Partikelzahldichte. Damit ist der Kontrast verknüpft mit dem Verhältnis von Schärfentiefe und Probendicke. Da die Schärfentiefe nicht verändert wird, verringert sich mit zunehmender Dicke der Kontrast. Mit einer Schärfentiefe von z. B. $1\ \mu\text{m}$ ergibt sich bei $35\ \mu\text{m}$ Suspensionsdicke ein sehr geringer Kontrast. Hier wird klar, dass die Dicke der Suspensionsschicht nicht durch die Geometrie eingeschränkt werden darf, um die Schichtdicke als variablen Parameter zur Kontrastverbesserung heranziehen zu können. Dies legt weiterhin die Platte-Platte Geometrie mit variablem Plattenabstand als Rheometergeometrie nahe.

Konstruktion

Abbildung 40 zeigt eine schematische Zeichnung des Platte-Platte Rheometers mit den wesentlichen Bestandteilen. Eine detaillierte Konstruktionszeichnung aller Bauteile ist im Anhang B gegeben. Das Rheometer soll auf einem inversen Mikroskop [126] montiert werden, wodurch die wesentlichen äußeren Abmessungen vorgegeben sind.

Platte-Platte Rheometer

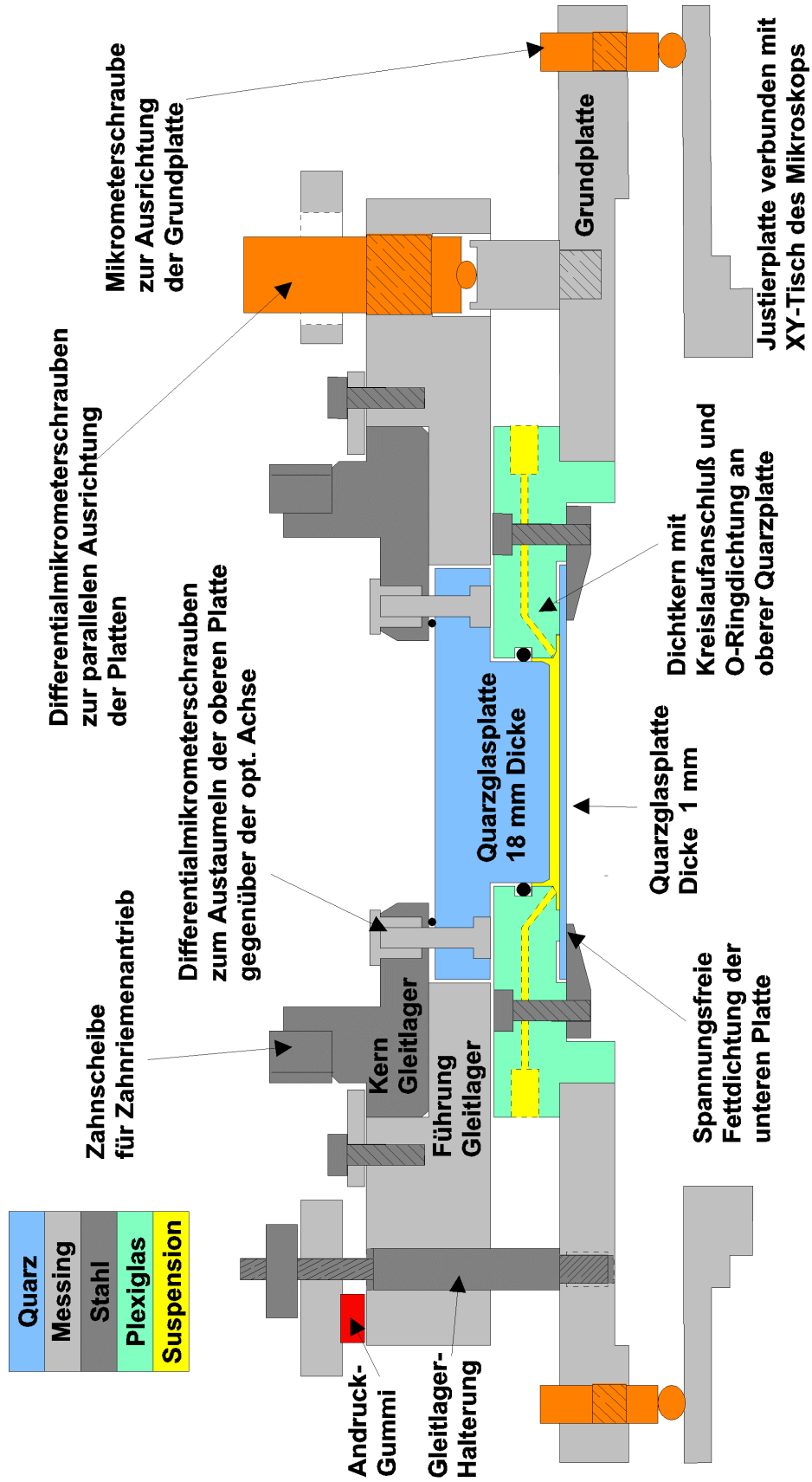


Abbildung 40: Schematische Zeichnung des Platte-Platte Rheometers mit den wesentlichen Bestandteilen (Bauzeichnungen im Anhang B): Justierplatte (B1), Grundplatte (B2), Dichtkern (B3), Gleitlager mit Führung (B5) und Kern als Plattenhalter (B6), Quarzplatten (obere B11)

Der xy-Verschiebetisch des Mikroskops wird zur lateralen Positionsbestimmung benutzt und der Objektivversteller mit einem zusätzlichen Piezoversteller übernimmt die z-Verstellung. Der zentrale Bereich des Rheometers wird aus zwei Quarzglasplatten gebildet. Als Material muss Quarz gewählt werden, da selbst Glas der hydrolytischen Klasse 1 noch Ionen an Wasser abgibt (DIN ISO 719). Durch die untere Platte soll die Suspension mit Hilfe eines Mikroskops beobachtet werden.

Ihre Dicke muss entsprechend der Deckglaskorrektur des verwendeten Objektivs gewählt werden, doch ist ebenso auf die mechanische Stabilität unter Scherung und im Ruhezustand zu achten. Hier wurde eine 1 mm Dicke Quarzplatte (Durchmesser 60 mm) in Kombination mit einem Objektiv mit variabler Deckglaskorrektur verwendet [119]. Die Deckglaskorrektur kann im Bereich von 0,1 mm bis 1,3 mm verändert werden und wird gezielt an die vorherrschenden Bedingungen angepasst (siehe Kapitel 5.1.2). Die obere Platte (Bauzeichnung Anhang B11) soll gegenüber der unteren Platte gedreht werden und muss daher drehbar befestigt werden. Die Halterung muss die Möglichkeit zur parallelen Ausrichtung der Platten sowie zur Orientierung der Drehachse erlauben. Die obere Platte besteht aus einer 18 mm dicken Quarzglasplatte mit einem Gesamtdurchmesser von 59 mm. Von diesem Durchmesser ist nach einer Dicke von 8 mm ein Absatz zu einem inneren Durchmesser von 32 mm vorhanden. Der innere Zylinder, an dessen Stirnseite die spätere Grenzfläche des Probenvolumens zur Scherung liegt, hat eine Dicke von 10 mm. Die Stirnfläche weist ebenso wie die untere Platte eine Ebenheit von $\lambda/4$ auf. Im Bereich des größeren Durchmessers sind drei Bohrungen vorhanden, welche M3 Zylinderkopfschrauben aufnehmen können. Die äußere Zylinderfläche des kleineren Durchmessers ist poliert um später als Dichtfläche gegenüber einer Viton[®] O-Ringdichtung zu wirken. Die Stirnfläche mit dem größeren Durchmesser weist optische Qualität auf, damit die Beleuchtung durch sie erfolgen kann.

Das Gleitlager als weiteres wesentliche Bauteil besteht aus einer Gleitlagerführung (B5) und einem Kern als Plattenhalter (B6). Der Kern ist in die Führung exakt eingepasst, um das Lagerspiel zu minimieren. Der Kern wird durch einen Kreisring aus Messing entsprechender Größe in der Führung gehalten (B8). Im Kern integriert sind drei Mikrometerschrauben (B10), welche die obere Platte durch die entsprechenden Bohrungen mit dem Gleitlagerkern verbinden und die obere Platte an den Kern pressen. Als Abstandshalter und zum Schutz der Glasoberfläche ist eine Gummidichtung zwischen beiden Bauteilen angebracht. Durch Verdrehen der Gewindehülse ist somit eine differentielle Mikrometerschraube realisiert, welche Verstellwege im Submikrometerbereich zulässt. Gleichzeitig wird die obere Glasplatte zentriert und kann gegenüber der Drehachse des Gleitlagers justiert werden. Im oberen Bereich

des Kerns ist weiterhin ein Zahnkranz zentrisch aufgesetzt, der über einen Zahnriemen angetrieben werden kann. Die Gleitlagerführung enthält im äußeren Bereich drei Bohrungen zur Aufnahme von Mikrometerschrauben wiederum mit Submikrometergenauigkeit. Weitere drei Bohrungen dienen zur Aufnahme von Führungsbolzen zur Halterung des Gleitlagers. Sechs Bohrungen dienen zur Aufnahme von Andruck-Gummis. Die Führungsbolzen arretieren das Gleitlager gegenüber der Grundplatte (B2), die mit der die Führungsbolzen fest verbunden sind, lassen aber den Abstand zur Grundplatte variabel. Der Abstand wird durch die Mikrometerschrauben eingestellt, die mit dem Gleitlager verschraubt sind. Die Mikrometerschrauben ruhen auf mit der Grundplatte verbundenen Auflagen. Um das Gleitlager an die Grundplatte anzudrücken, ist über dem Gleitlager eine Andruckscheibe (B9) mit den Führungsbolzen verbunden, die über die Andruck-Gummis des Gleitlagers das Gleitlager zur Grundplatte drückt.

Die Grundplatte nimmt nun in der zentralen Bohrung den Dichtkern (B3) aus Plexiglas[®] auf. Der Dichtkern dient zur Anbindung des Messvolumens zwischen den Platten an den Präparationskreislauf, als Halterung für die untere Platte sowie zur Abdichtung des Messvolumens gegenüber der Umgebung. Die Halterung der unteren Platte erfolgt über eine der Plattengröße und Dicke entsprechende Nut. In der Nut ist ein 5 mm breiter Steg der mit einem Hochvakuumfett bestrichen ist. Die untere Platte wird durch einen außenliegenden Andruckring (B4) auf den Steg gedrückt. Im Zwischenraum zwischen Platte und Steg bildet das Fett eine dichtende Schicht, welche auch ohne zusätzliche Halterung die Platte festhält. Durch die Fettdichtung werden die großen Anpressdrücke, welche eine Gummidichtung erst abdichten, vermieden und gewährleistet eine verspannungsfreie Lagerung der unteren Platte. Das Hochvakuumfett wurde speziell ausgewählt, da es keine ionischen Verbindungen in das Wasser abgibt. Im Bereich zwischen Steg und innerem Radius des Dichtkerns befinden sich zwei Bohrungen, welche zum äußeren Rand führen. Dort kann über passende Verbindungsstücke der Präparationskreislauf angeschlossen werden. Am Innenradius befindet sich eine weitere Nut, die eine Viton[®] O-Ringdichtung aufnimmt. Die Abmessungen sind so gewählt, dass die O-Ringdichtung den Spalt zwischen Dichtkern und eingesetzter oberer Platte abdichtet ohne die Rotation der oberen Platte zu behindern.

Die Grundplatte enthält die Halterung von Gleitlager und Dichtkern. Die Grundplatte muss, da sie fest mit der unteren Platte verbunden ist, gegenüber der optischen Achse des Mikroskops justierbar sein. Dazu sind wiederum 3 Mikrometerschrauben in die Grundplatte eingeschraubt, die auf der Justierplatte (B1) aufliegen. Die Justierplatte ist fest mit dem xy-Verschiebetisch des Mikroskops verbunden und erlaubt somit eine xy-Verschiebung des

kompletten Aufbau gegenüber der optischen Achse des Mikroskops. Die Mikrometerschrauben sind so angeordnet, dass die Verbindungslinie von zwei Schrauben im zugänglichen Messvolumen liegt. Verdrehen der dritten Mikrometerschraube bewirkt somit eine Drehung um eine zu der Verbindungslinie der ersten Schrauben parallele Achse, die nur leicht versetzt ist. Die Grundplatte dient weiterhin als Halterung für die Antriebseinheit. Die Antriebseinheit ist über einen Zahnriemen mit dem Zahnkrans des Gleitlagerkerns und dem Zahnriemenspanner verbunden. Die Antriebseinheit besteht aus einem geregelten Elektromotor, der über ein Stirnradgetriebe und ein Schneckengetriebe den Zahnriemen antreibt. Die Geschwindigkeit wird von einem Steuergerät geregelt [121]. In Abbildung 41 ist die Seitenansicht des Rheometers mit den oben beschriebenen Einzelteilen dargestellt. Abbildung 42 zeigt eine Aufsicht des Rheometers mit der später im Detail erläuterten Laserbeleuchtung.

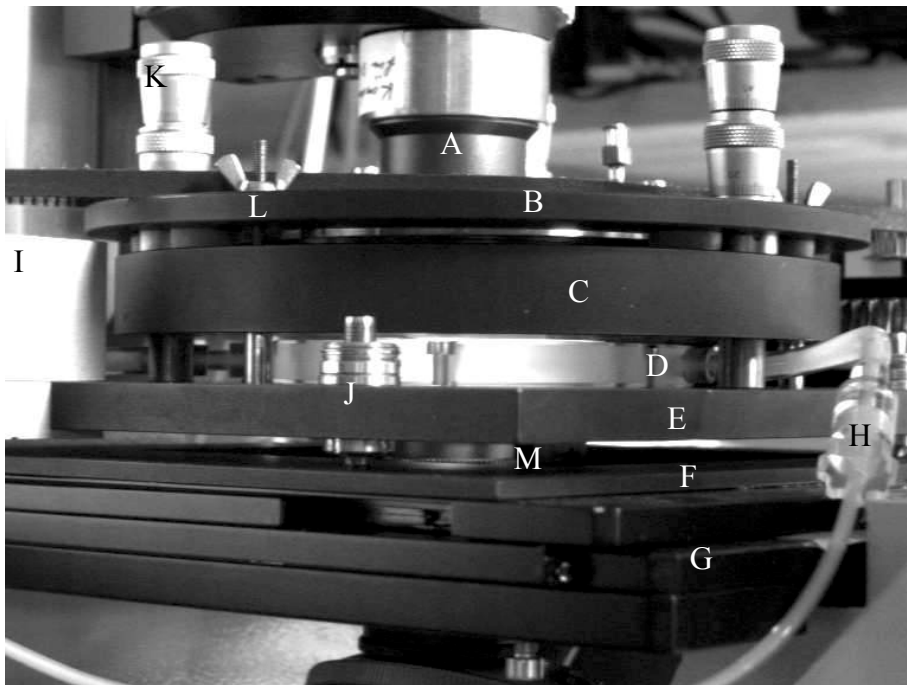


Abbildung 41: Seitenansicht des Rheometers: A Kondensator, B Andrücker für Gleitlagerführung, C Gleitlagerführung, D Dichtkern, E Grundplatte, F Justierplatte, G xy-Verschiebetisch, H Zuleitung vom Kreislauf, I Zahnriemenspanner mit darüberliegendem Zahnriemen (B7), J Mikrometerschraube Grundplattenjustage, K Mikrometerschraube Plattenabstand, L Gleitlagerhalterung, M Objektiv

Justage

Die Justage verfolgt drei Ziele. Erstens sollen die Scherebenen senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops liegen. Zweitens muss die obere Ebene senkrecht auf der Drehachse des Gleitlagers stehen. Drittens müssen die beiden Platten möglichst parallel zueinander stehen. Jede der drei Forderungen erfordert die Erfassung der Position der Platten. Ein einfacher, interferometrischer Aufbau liefert nur eine Information über die Parallelität der beiden Platten.

Um den Plattenabstand zu bestimmen ist allerdings eine Messung der relativen Position notwendig. Um dies zu ermöglichen wurde ein schwacher Laserstrahl durch die Auflichteinrichtung eingekoppelt. Der Laserstrahl ist in der zugänglichen Leuchtfeldblendenebene der Auflichtbeleuchtung parallel.

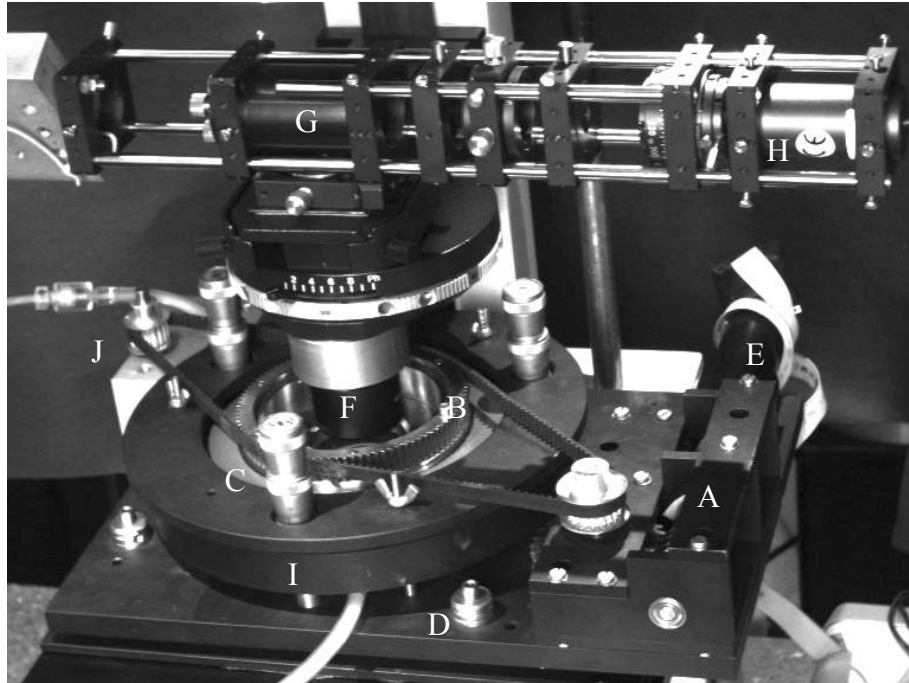


Abbildung 42: Platte-Platte Rheometer mit Laserbeleuchtung: A Getriebe, B Zahnkranz auf Gleitlagerkern, C Mikrometerschraube zur Plattenabstandsverstellung, D Mikrometerschraube zur Justage der Grundplatte, E Motor, F Kondensator mit Verlängerung, G Umlenkspiegel, H Laser, I Führung Gleitlager, J Zahnriemenspanner

In der Objektebene wird somit der Laserstrahl fokussiert. Befindet sich in der Objektebene eine reflektierende Grenzfläche, wird ein Teil des Laserlichts reflektiert und es ist somit die Lichtverteilung in der Objektebene zu beobachten. Befindet sich die Grenzfläche in der Objektebene so ist eine stark fokussierte Intensitätsverteilung zu beobachten. Diese Intensitätsverteilung ist aber nicht zur Justage geeignet, da eine kleine Positionsänderung der Grenzfläche immer noch eine fokussierte Intensitätsverteilung liefert. Die Intensitätsverteilung ist nur etwas abgeschwächt. Um eine sehr genaue Justage zu ermöglichen, wird hier ein Interferenzmuster benutzt, welches bei einer kleinen Defokussierung entsteht. Das Interferenzmuster entsteht durch die Interferenz, der an der Grenzfläche reflektierten Teilstrahlen des Laserstrahls. Abbildung 43 zeigt Intensitätsverteilungen mit unterschiedlichen Relativpositionen von reflektierender Grenzfläche und Fokalebene. Die Fokalebene kann durch einen piezoelektrischen Versteller [122] im Bereich von 100 μm mit einer Genauigkeit von 10 nm verstellt werden indem das Objektiv in seiner vertikalen Position verschoben wird. Der benutzte Laser hat ein Linienprofil und wird bei einer Wellenlänge von 635 nm betrieben [123].

Abbildung 43 d entspricht dem Bild des Linienlasers bei Übereinstimmung von Fokalebene und Grenzfläche. Das Bild des Linienlasers hat eine Länge von ca. $9 \mu\text{m}$ und eine Breite von ca. $1 \mu\text{m}$. In Bild b ist das Interferenzmuster ca. $1,8 \mu\text{m}$ unterhalb dieser Position mit zwei Nebenmaxima zu sehen.

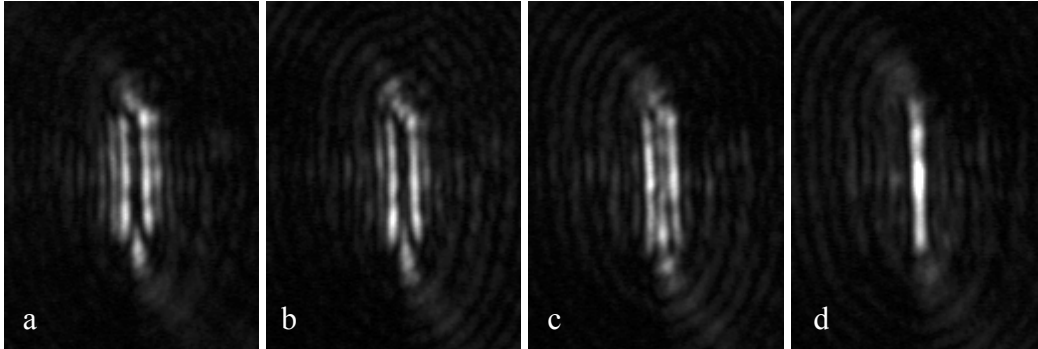


Abbildung 43: Reflektierte Intensitätsverteilung des Linienlasers relativ zur gewählten Nullintensitätsverteilung: a) $-0,5 \mu\text{m}$, b) $0 \mu\text{m}$ Nullposition, c) $+0,5 \mu\text{m}$, d) $+1,8 \mu\text{m}$ Fokusslage in Grenzfläche

Diese Position wurde für alle weiteren Messungen als Nullmarke benutzt. In der Position $0,5 \mu\text{m}$ höher zeigt sich in der Mitte der beiden Nebenmaxima ein zentrales Maximum aus dem sich das Bild des Linienlasers entwickelt. In Bild a prägen sich $0,5 \mu\text{m}$ unterhalb der Nullposition außerhalb der ersten Nebenmaxima weitere Nebenmaxima höherer Ordnung aus. Die Nullposition ist charakterisiert durch das Verschwinden des zentralen Maximums in der Mitte der beiden Nebenmaxima. Eine minimale Verstellung aus dieser Position lässt das zentrale Maximum erscheinen oder die Nebenmaxima höherer Ordnung. Die Reproduzierbarkeit der Positionsmessung durch Einstellen der Nullmarke mittels des Piezoverstellers und anschließendes Ablesen der Piezoverstellerposition liegt unterhalb von $0,1 \mu\text{m}$. Grenzflächen zur Reflexion des Laserstrahls dienen hier die Quarzglas-Wasser Grenzflächen. Die Justage erfolgt in mehreren aufeinanderfolgenden Schritten. Zuerst wird die untere Platte durch Verstellen der Mikrometerschrauben der Grundplatte senkrecht zur optischen Achse justiert. Dazu wird eine Position in der Mitte der Verbindungslinie der beiden hinteren Mikrometerschrauben gewählt. An dieser Position wirkt sich die Verstellung der dritten Mikrometerschraube nur minimal aus. Die Nullmarke wird auf diese Position eingestellt und fixiert. Verschieben zur dritten Schraube innerhalb des zugänglichen Bereichs und verstellen der dritten Mikrometerschraube bis die Nullmarke erreicht ist justiert die Platte entlang der Verbindungslinie senkrecht zur optischen Achse. Anschließend wird in zwei zur Verbindungslinie symmetrischen Positionen ebenfalls die Nullmarke justiert, indem die ersten Mikrometerschrauben jeweils gegenläufig verstellt werden. Dieser Vorgang kann wiederholt werden, bis die benötigte Genauigkeit erreicht ist.

Im zweiten Schritt wird nun die obere Platte senkrecht zur Drehachse justiert. Die obere Platte wird vorsichtig durch die Mikrometerschrauben der Gleitlagerführung in den durch den Piezoversteller zugänglichen Bereich gebracht. Der Laser wird auf eine Randstelle der oberen Platte gerichtet und an der Nullmarke arretiert. Der Zahnriemenantrieb dreht nun mit konstanter Drehzahl die obere Platte. Befindet sich eine der differentiellen Mikrometerschrauben des Gleitlagerkerns über der Laserposition, so wird durch Verstellen der Mikrometerschraube die obere Platte auf die Nullmarke eingestellt. Dieser Vorgang wird wiederholt bis bei einer vollen Umdrehung die Abweichung kleiner als die geforderte Abweichung ist. Innerhalb dieser Toleranz ist die obere Platte nun senkrecht auf die Drehachse justiert.

Nach Beendigung der Drehung erfolgt im dritten Schritt die Justage des Plattenabstandes und der Parallelität. An drei Punkten im Randbereich der oberen Platte wird mit dem Piezoversteller der Abstand der beiden Platten gemessen. Die Positionen sollten jeweils möglichst nah an einer der Mikrometerschrauben der Gleitlagerhalterung gewählt werden, damit die Abstandsveränderung bei Verstellen einer Mikrometerschraube am stärksten an der nächsten Position ist. Die anderen Positionen werden dadurch weniger beeinflusst. Nach Grobjustage des Plattenabstandes erfolgt eine Feinjustage um Parallelität zu erreichen. Dazu wird nacheinander an den gewählten Positionen der Abstand gemessen und durch die Mikrometerschrauben der Gleitlagerführung auf den gewählten Wert eingestellt. Durch mehrmaliges Wiederholen an den drei Punkten werden die Platten parallel justiert.

In Abbildung 44 a ist das Abstandsprofil nach einer Justage dargestellt. Im Bereich bis zu einem Radius von 10 mm beträgt die Abweichung ca. $1,5 \mu\text{m}$. Innerhalb eines Bereichs von einem Millimeter liegt die Abstandsveränderung somit unterhalb von 150 nm. Die Wölbung im Abstandsprofil wird hervorgerufen durch eine kleine Restwölbung der unteren Platte. Die Restwölbung wird hervorgerufen durch eine Restspannung in der Halterung der unteren Platte. Die obere Platte hat laut Herstellerangaben eine Ebenheit kleiner als $\lambda/4 \approx 140 \text{ nm}$ und ist somit als maßgebliche Ursache auszuschließen. Die Veränderungen des Strömungsprofils zwischen den beiden Platten führt zu zwei Effekten. Der erstere kann beschrieben werden als eine nicht parallel, sondern leicht schräg zur unteren Platte stehende Platte. Dies ruft ein parabolisches Profil mit einem Bereich des Rückflusses hervor [124]. Eine Kippung von $0,5 \mu\text{m}$ auf einer Länge von 10 mm ergibt für einen Plattenabstand von $50 \mu\text{m}$ eine Veränderung der Scherrate von ca. 0,5 %. Ist die Platte nicht exakt parallel, so wird die verkippte Platte gedreht. Dies ergibt den zweiten Effekt der als Kippung der oberen Platte bei Drehung der Platte beschrieben werden kann. Dadurch wird in der Nähe der Kippachse ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil erzeugt. Die Veränderung der Scherrate liegt mit den gleichen Parame-

tern wie oben im Bereich von 0,5 %. Insgesamt kann bei guter Justage eine konstante Scherrate mit einer Genauigkeit unterhalb eines Prozents erwartet werden.

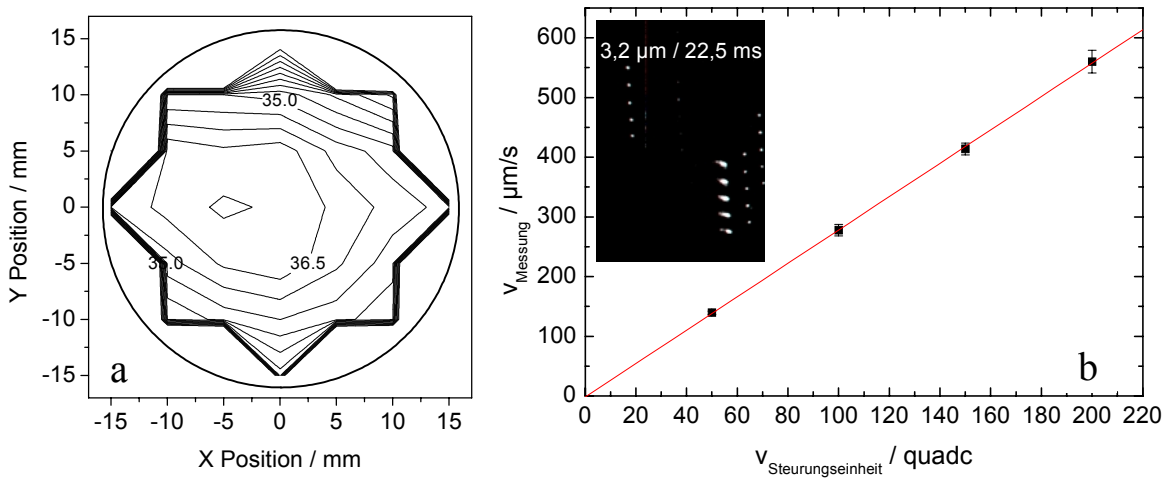


Abbildung 44: a: Exemplarisches Abstandprofil der beiden Platten vermessen mit einem Raster von 5 mm. Der eingezeichnete Kreis entspricht der Größe der oberen Platte. Die Höhenlinien haben einen Abstand von $0,5 \mu\text{m}$. Die starken schwarzen Linien am Rand sind bedingt durch fehlende Datenpunkte außerhalb des Plattendurchmessers. b: Messung der Geschwindigkeit der oberen Platte. Im Einsatz sind Partikel einer Sequenz zur Geschwindigkeitsmessung gezeigt.

In Abbildung 44 b ist eine Messung der Geschwindigkeit an der oberen bewegten Platte wiedergegeben. Zur Messung wurde an der Position (10,10) ein an der Glasoberfläche haftendes Partikel beobachtet. Die Position des Partikels wurde in einer Sequenz ausgewertet und liefert mit der Bildaufnahmefrequenz von 40 Hz die Geschwindigkeit der Platte. Im Bildeinsatz sind einige Partikel einer Sequenz mit einem Abstand der Partikel in einer Sequenz von $3,2 \mu\text{m}$ gegeben. Der Fehler der Messung beträgt ca. 2 % und ist vor allem durch die Auflösung der Kamera [125] bestimmt. Es ist eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den aus den eingestellten Parametern berechneten Geschwindigkeiten vorzufinden.

5.1.2 Realisierung der inversen Ultramikroskopie

Zentralblende und Beleuchtungsmodifikation

Das, im vorigen Kapitel beschriebene, Platte-Platte Rheometer ist auf dem xy-Verschiebetisch eines inversen Mikroskops montiert [126]. Die optische Achse des Mikroskops ist durch das Objektiv bestimmt und wird in der Beleuchtungseinheit fortgesetzt. Um Einzelteilchenauflösung zu erreichen wurde ein Objektiv mit langem Arbeitsabstand bei gleichzeitig hohem Auflösungsvermögen verwendet. Der Arbeitsabstand beträgt $1800 \mu\text{m}$ bei einer variablen Deckglaskorrektur von 0,1 mm bis 1,3 mm [119]. Die Vergrößerung des Objektivs beträgt 63 mit einer möglichen Nachvergrößerung mit dem Faktor 1,6 durch die Tubusoptik. Das Auflö-

sungsvermögen ist durch die Apertur von $A=0,7$ bestimmt, was nach F 34 zu einem Auflösungsvermögen von ca. 480 nm führt. Objekte, welche kleiner sind als das Auflösungsvermögen, können bei genügend großem Abstand in ihrer Position detektiert werden, wenn der Kontrast stark ausgeprägt ist. Das Kontrastverhältnis ist bei der Dunkelfeldbeleuchtung für kleine Partikel am günstigsten, da im Idealfall die Größe der Partikel nur durch die Hintergrundintensität des Rauschens, welche natürlich überschritten werden muss, eingeschränkt ist. Dunkelfeldmikroskopie an Objekten die kleiner als das Auflösungsvermögen nach F 34 sind wird auch als Ultramikroskopie bezeichnet [127]. Die Ultramikroskopie verzichtet auf eine Ähnlichkeit des Bildes mit dem Gegenstand zugunsten einer reinen Positionsbestimmung. Die Dunkelfeldbeleuchtung wird im Normalfall durch eine seitliche Beleuchtung realisiert. Die Beleuchtung erfolgt normalerweise von allen Seiten unter einem Winkel, welcher größer ist als der maximale Aperturwinkel. Durch die vorgegebenen apparativen Einschränkungen ist diese Konfiguration jedoch nicht realisierbar.

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung der Dunkelfeldbeleuchtung ist eine Konfiguration mit einer Beleuchtung kleiner Apertur und einer zusätzlich im Strahlengang angebrachten Zentralfeldblende entsprechender Größe, die das Beleuchtungslicht ausblendet. Diese Blende sollte im Idealfall in der Fokalebene angebracht werden. Sie kann auch in einer zur Fokalebene konjugierten Ebene angebracht werden, wenn eine solche zugänglich ist (z.B. im Okular). Normalerweise ist die Fokalebene des Objektivs allerdings nicht direkt zugänglich. Hier wurde als bestmögliche Lösung eine Dunkelfeldbeleuchtung mit einer Zentralfeldblende vor dem Objektiv gewählt, wie es in Abbildung 6 a dargestellt ist (roter Kreis vor Objektivlinse). Der Beleuchtungsstrahlengang ist in diesem Fall gegenüber der normalen Dunkelfeldbeleuchtung umgekehrt, wodurch die Bezeichnung inverse Dunkelfeldbeleuchtung gerechtfertigt ist.

Ein Deckglas mit einer Dicke von 0,17 mm wurde in einem Verdampfer mit einer Silberschicht beschichtet. Die Blende hat einen Durchmesser von 1,3 mm bei einer Größe der Aperturöffnung des Objektivs von 6,2 mm. Diese Blendengröße wurde experimentell bestimmt um, beste Bildqualität zu erreichen. Das Deckglas wird durch einen Metallring zentrisch auf dem Objektiv, mit der Blendenseite zum Objektiv hin, gehalten. Die Anordnung ist in Abbildung 45 a innerhalb der zentralen Bohrung des Gleitlagerkerns zu sehen. Das Licht, welches zwischen Aperturöffnung und Blende ins Objektiv gelangt, nimmt an der Abbildung teil. Dieser durchlässige Bereich ist in Abbildung 45 b als dunkler Ring um die Blende auf dem Objektiv zu erkennen.

Die Berandung des Blendenbildes in der Fokalebene stimmt mit dem in der Fokalebene angebrachten Phasenring für die Phasenkontrastmikroskopie überein und verringert eventuell

durch die „falsche“ Anordnung auftretende Bildfehler. Das Bild der Fokalebene ist in Abbildung 45 b dargestellt.

Die Beleuchtung erfolgt mit einer 100 W Halogenlampe durch eine modifizierte Beleuchtungsoptik. Die Modifizierung ist erforderlich, um eine parallele Beleuchtung in der Objektebene zu erhalten. Die obere Platte mit einer Dicke von 18 mm und einem Brechungsindex von 1,45 legt die Fokalebene des Kondensors in die obere Platte, so dass der Scherbereich zwischen den Platten nicht parallel beleuchtet wird. Um den Arbeitsabstand des Kondensors zu verlängern und eine bessere Zugänglichkeit in der Vertiefung des Gleitlagerkerns zu erreichen, wird zwischen Kondensator und Kondensatorhalterung eine Verlängerung mit zusätzlicher Zerstreuungslinse eingebaut. Die Verlängerung versetzt den Kondensator um 25 mm weiter unter denn Kondensatorhalter und erlaubt somit eine Positionierung über dem ganzen Scherbereich zwischen den beiden Platten, ohne dass der Kondensatorhalter mit dem Rheometer zusammenstößt. Der Arbeitsabstand des Kondensors wird durch die zusätzliche Zerstreuungslinse (Brennweite $f = -40$ mm) in der Ebene des Kondensatoranschraubgewindes im Kondensatorhalter verlängert. Der Kondensator kann somit oberhalb der Mikrometerschrauben im Gleitlagerkern positioniert werden.

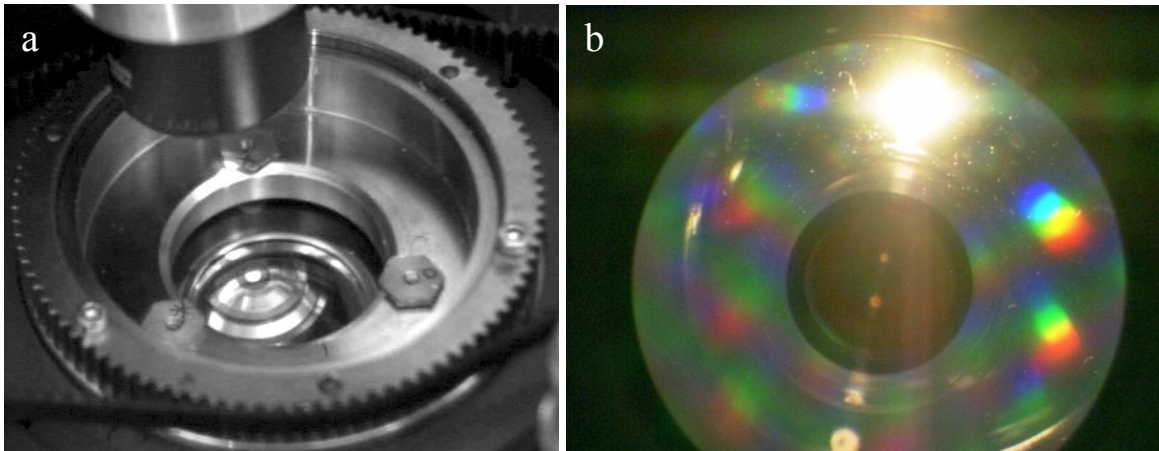


Abbildung 45:a: Bild des zentralen Bereichs des Rheometers mit dem Zahnkranz des Gleitlagerkerns, den Mikrometerschrauben am Rand der zentralen Bohrung und den Platten innerhalb der Bohrung. Am oberen Bildrand ist der Beleuchtungskondensator mit Verlängerung zu sehen. In der Mitte der Bohrung ist das Objektiv mit der Zentralfeldblende zu erkennen. b: Bild der Fokalebene unter schräger Beleuchtung. In der Mitte ist der Phasenring mit dem Bild der Zentralfeldblende zu erkennen.

Die Justage der Beleuchtungsoptik erfolgt entsprechend der Köhlerschen Beleuchtung mit der Variation, dass die Apertur des Kondensors (Leuchtfeldblende) nun so eingestellt wird, dass die Zentralfeldblende die Beleuchtungsapertur vollständig abdeckt.

Auflösung und Schärfentiefe

Die Ortsauflösung wird durch den Eingriff in die abbildende Optik verändert. Dies führt nicht zu einer Verringerung der Ortsauflösung, sondern kann zu einer Verbesserung führen. Um die Ortsauflösung mit einer Zentralblende zu berechnen muss in F 32 als Blendenfunktion die Zentralblende berücksichtigt werden, so dass sie als Differenz zweier Blenden unterschiedlichen Durchmessers und Transmission beschrieben werden kann. In F 32 kann die Integration dann als Differenz zweier Integrale gelöst werden und man erhält die Lösung als Differenz, der schon bekannten Airy-Funktion mit unterschiedlichen Positionen der ersten Nullstelle. Für eine Zentralblende, deren Radius halb so groß ist wie die Apertur, erhält man als Ortsauflösung in der Intensitätsverteilung [29]:

$$r_A = 0,5 \lambda / A \quad \text{F 51}$$

Die geometrisch optische Schärfentiefe ergibt sich nach F 38 für eine aberrationsfreie Optik zu $0,68 \mu\text{m}$ bei einer Wellenlänge von $0,55 \mu\text{m}$ und einer Apertur von $A=0,7$ in Wasser mit einem Brechungsindex von $1,333$. Dies erhält man aus der ersten Nullstelle der $\sin(x)/x$ Funktion in F 37. In der Herleitung dieser Funktion muss hier zusätzlich die Zentralblende berücksichtigt werden, wie es für F 51 getan wurde. Dies sorgt für eine Überlagerung zweier $\sin(x)/x$ Terme in der Lichterregung. Damit ergibt sich entlang der z-Koordinate eine Intensitätsverteilung entsprechend F 37 zu

$$I(0,0,z) \propto \frac{1}{v^2} \left(\sin^2 v + \sin^2(a^2 v) - \sin(a^2 v) \sin v \cos(v(a^2 - 1)) \right) \quad \text{F 52}$$

mit $v = \frac{\pi z R^2}{2 \lambda f^2}$

und a als Radienverhältnis von Apertur und Zentralfeldblende ($a < 1$). Die Funktion verhält sich im groben, wie die dominierende $\sin^2(x)/x^2$ -Funktion. Die Nullstellen der $\sin^2(x)/x^2$ Funktion sind allerdings durch lokale Minima ersetzt, deren Ausprägung mit wachsendem Radienverhältnis sinkt. Als Kriterium für die Schärfentiefe kann weiterhin die Nullstelle der Sinusfunktion analog zu F 37 benutzt werden, da die Intensität im Bereich der ersten Nullstelle unter 10% des Maximums liegt.

Qualitätsobjektive besitzen eine Deckglaskorrektur um den Einfluss eines Deckglases auf die Optik auszugleichen. In unserem Fall ermöglicht dies die Benutzung der unteren Platte mit einer Dicke von 1 mm . Hierzu ist die Dicke des Deckglases der Zentralfeldblende mit $0,17 \text{ mm}$ hinzuzurechnen. Die Deckglaskorrektur der Objektive ist berechnet für eine spezielle Glassorte, in unserem Fall ist dies die Glassorte K5 [128]. Die Deckglaskorrektur berichtigt die Lage der Fokalebene für verschiedene Aperturwinkel α und Wellenlängen λ um den Ver-

satz den ein Lichtstrahl beim Durchgang durch eine Ebene Platte erfährt. Abbildung 46 zeigt die Versetzung eines Lichtstrahls, der mit einem Winkel α zur Oberflächennormalen auf eine Glassfläche der Dicke d trifft. Ein Punkt in der Fokalebene kann für einen einzelnen Aperturwinkel beschrieben werden als Spitze eines Lichtkegels mit dem Aperturwinkel als Öffnungswinkel. Da alle Lichtstrahlen dieses Lichtkegels den gleichen Strahlversatz erfahren, ergibt sich die Verschiebung direkt aus dem Strahlversatz.

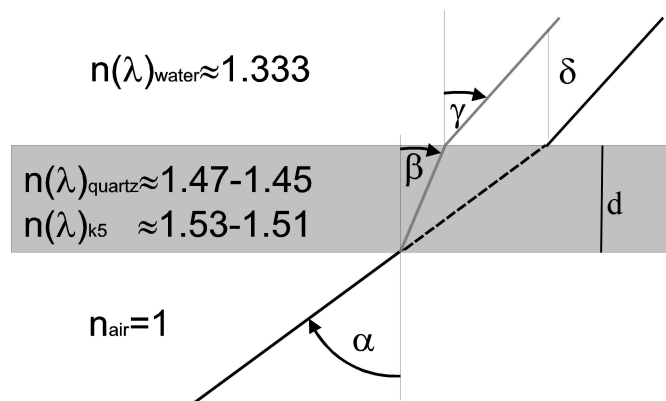


Abbildung 46: Versetzung eines Lichtstrahls durch eine ebene Platte mit Dicke d an einer Luft-Glas-Wasser Kombination. Unter dem Winkel α einfallendes Licht wird im Glas zum Winkel β gebrochen und im Wasser unter dem Winkel γ weiterlaufen. δ ist die resultierende Versetzung des Lichtstrahls.

Für eine Luft-Glas-Luft Kombination ($\alpha = \gamma$) ergibt sich der Strahlversatz δ entsprechend Abbildung 46 zu

$$\delta = \frac{d \cdot \tan \alpha - d \cdot \tan(\arcsin(\frac{\sin(\alpha)}{n(\lambda)}))}{\tan(\arcsin(\frac{\sin(\alpha)}{n(\lambda)}))} \quad \text{F 53}$$

mit $n(\lambda)$ als wellenlängenabhängiger Brechungsindex des Glases. Im später untersuchten Fall einer 1 mm dicken unteren Platte und 30 μm Wasser können wir den Einfluss des Wassers vorerst vernachlässigen. Ohne korrigierende Deckglaskorrektur ergibt F 53 damit auch die relative Verschiebung des Ursprungsortes eines Lichtstrahls, der im Bildpunkt gesammelt wird.

Stimmen Deckglaskorrektur und verwendetes Deckglas in Dicke oder Glasart nicht überein, kann die Differenz aus korrigiertem Strahlversatz und durch das Deckglas verursachtem Strahlversatz als Differenz der Strahlversätze aus F 53 berechnet werden. Für das verwendete Quarzglas der Dicke 1 mm ist die Differenz zu verschiedenen Deckglaskorrekturen d in Abbildung 47 dargestellt. Die farbigen Linien geben die Versatzdifferenz für die Wellenlängen 400 nm, 500 nm, 600 nm und 700 nm an. Der grau unterlegte Bereich gibt den Aperturbereich wieder, der beim verwendeten Objektiv mit Zentralblende an der Abbildung teilnimmt.

Dementsprechend ergibt sich jeweils nach links der Tiefenbereich, aus dem Licht im Bildpunkt gesammelt wird. Stimmen die Dicken überein, so ist im unteren Beispiel eine veränderte Schärfentiefe allein aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindexverläufe der Glassorten erkennbar.

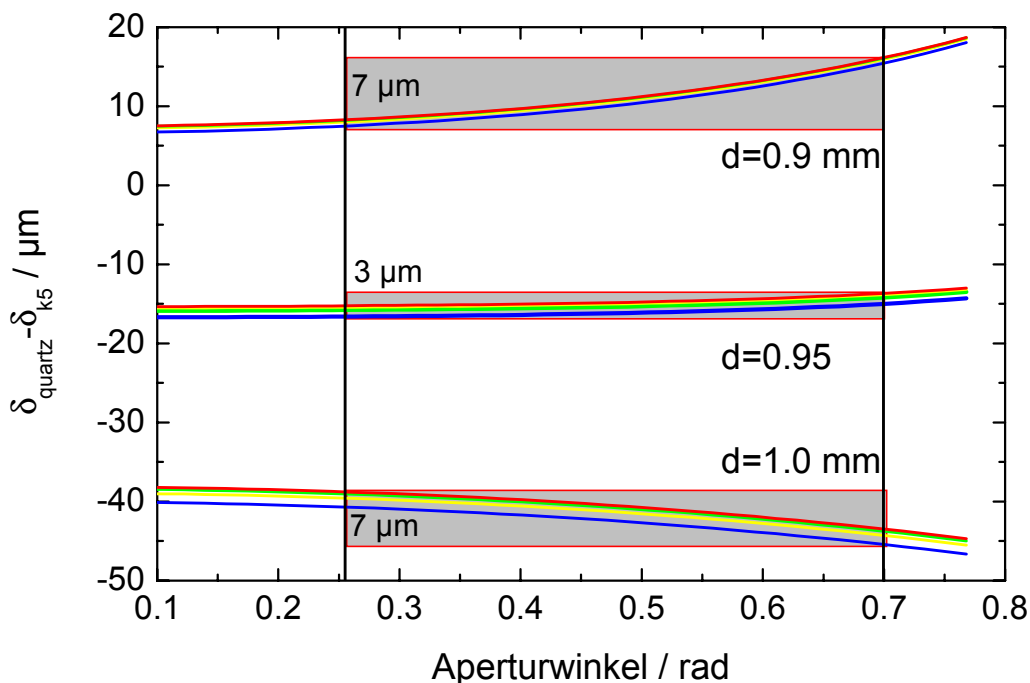


Abbildung 47: Differenz der Schärfentiefen für Quarzglas $d=1\text{mm}$ und Deckglaskorrektur mit Glas K5 der Dicke d in Abhängigkeit vom Aperturwinkel. Die farbigen Linien entsprechen den Wellenlängen 400 nm , 500 nm , 600 nm und 700 nm . Die grau unterlegten Bereiche entsprechen den an der Abbildung teilnehmenden Tiefenbereichen.

Dies kann durch Anpassung der korrigierten Dicke teilweise kompensiert oder überkompensiert werden, wie in den beiden oberen Beispielen zu sehen ist. In der Rechnung wurde für eine Dicke von $d=0,965$ die minimale Schärfentiefe bei ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ gefunden. Eine vollständige Korrektur ist durch die unterschiedlichen Brechungsindexverläufe nicht möglich.

Durch eine gezielte Fehleinstellung ist es möglich, die Schärfentiefe der Abbildung über die beugungsbedingte Schärfentiefe zu erhöhen und gezielt zu verändern. Hier muss darauf hingewiesen werden, dass diese Berechnung der Schärfentiefe geometrisch optisch erfolgte. Die Intensität eines Bildpunktes ergibt sich aus der Interferenz aller Lichtwellen mit entsprechenden Phasenunterschieden. Eine exakte Berechnung macht allerdings keinen Sinn, da sie Annahmen über die Abstrahlung an den entsprechenden Punkten erfordern würde. Hier kann die geometrisch optische Betrachtung eine Erklärung für die große Abbildungstiefe der im folgenden gezeigten Bilder liefern. Andere Erklärungsansätze, wie z. B. der Talbot Effekt [129, 130] (Selbstabbildung) konnten die Abbildungstiefe und die beobachteten Bewegungsmuster nicht erklären.

Ortsbilder beobachteter Strukturen

Eine zu große Schärfentiefe verursacht normalerweise ein unscharfes Bild, da ein Bildpunkt die Information des Objektpunktes und seiner dreidimensionalen Umgebung als Projektion auf die zwei Dimensionen eines Bildes enthält. Im vorliegenden Fall einer verdünnten kolloidalen Suspension ist in der direkten Umgebung eines Partikels allerdings kein Objekt, welches einen quasi unscharfen Beitrag zum Bildpunkt leisten kann. Das die Partikel umgebende Wasser streut kein Licht und trägt somit auch nicht zum Bild bei. Der im Vorangegangenen beschriebene Abbildungsmechanismus bildet somit verschiedene Tiefen mit unterschiedlichen Aperturbereichen ab, ohne dass die Abbildungsqualität wesentlich herabgesetzt wird. Abbildung 48 zeigt die Aufnahme eines bcc Kristalls im Platte-Platte Rheometer bei einem Plattenabstand von $30\ \mu\text{m}$. Die Objektebene liegt direkt an der unteren Platte. Deutlich ist die langreichweitige Ordnung über die ganze Bildebene zu erkennen. In der Bildvergrößerung ist eine (110) Ebene einer Einheitszelle der bcc Einheitszelle eingezeichnet.

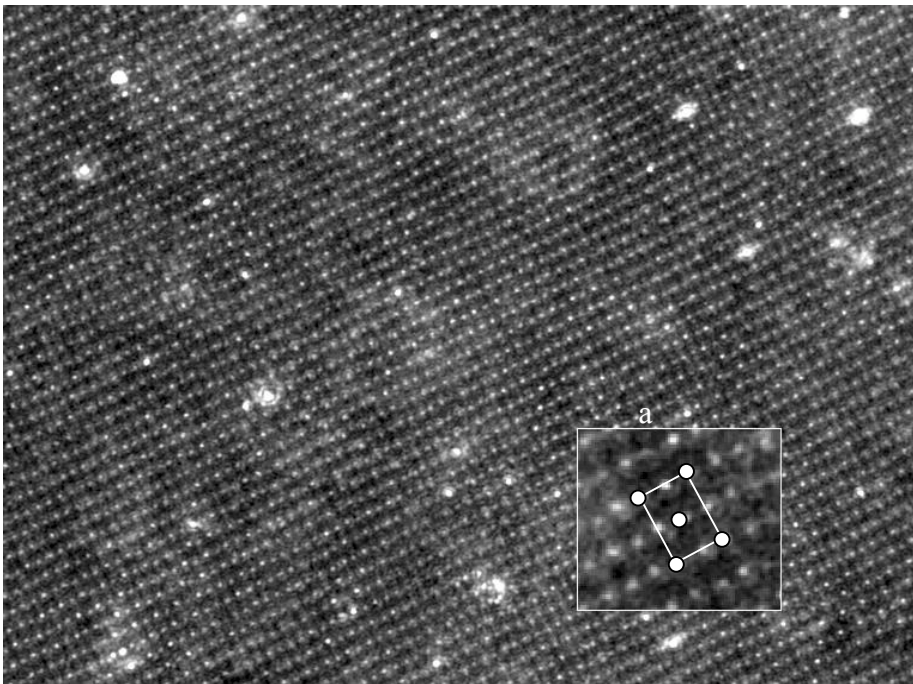


Abbildung 48: Dunkelfeldaufnahme eines bcc Kristalls. Die Bildbreite beträgt $100\ \mu\text{m}$. Im Bildeinsatz ist eine Ausschnittvergrößerung zu sehen. Die markierten Punkte entsprechen den Partikeln einer (110) Ebene in der Einheitszelle des bcc Kristalls. Auf den Linien sind Partikel der nächsten äquivalenten Ebene zu sehen. Gitterkonstante $a=2,8\ \mu\text{m}$

Die bcc Einheitszelle wurde bereits in Abbildung 20 a mit der (110) Ebene dargestellt. Auf den Verbindungslinien sind deutlich weitere Partikel zu sehen. Dies sind Partikel der nächsten Ebene, welche in der Einheitszelle um den Vektor $[100]$ verschoben sind. Bei der Betrachtung aus einer zur (110) Ebene senkrechten Richtung liegen diese Partikel genau in der Mitte der langen Verbindungslinie innerhalb der Einheitszelle. Die Partikel einer dritten Ebene werden

von der ersteren verdeckt. Das Seitenverhältnis der langen zur kurzen Kante ist im Bild ca. 1,4 wie es für eine bcc Einheitszelle erwartet wird. Die Anordnung entspricht der typischen Anordnung der bcc Gleichgewichtsphase mit der (110) Ebene entlang der Grenzfläche.

Abbildung 49 zeigt die Aufnahme einer hexagonalen Lagenphase nach Scherung. Der Bildausschnitt entspricht einer Vergrößerung des Bereichs neben den Ausschnitt. In der Kreismarkierung sind die Nächsten-Nachbarpartikel des zentralen Partikels markiert.

Diese zeigen gegenüber einer idealen hexagonalen Struktur eine leichte Verzerrung durch thermisch bedingte Auslenkungen der Partikel aus der Gleichgewichtslage. Zwischen den markierten Partikeln sind weitere Partikel zu beobachten, welche zusammen wiederum ein Dreieck ergeben. Diese entsprechen wiederum einer zweiten Lage oberhalb der ersten. Die Partikelanordnung entspricht einer B Position auf der A Lage eines fcc oder hcp Kristalls wie in Abbildung 18 in der Einheitszelle für einen fcc Kristall zu sehen. An der entsprechenden C Position eines hcp Kristalls sind hier keine Partikel zu beobachten. Der Grund kann zum einen in der Abdeckung der dritten Lage durch die unterste in der A Position im Falle einer fcc Anordnung liegen. Zum anderen kann der abgebildete Tiefenbereich eventuell nur die unteren beiden Lagen der hexagonalen Ebenen einschließen.

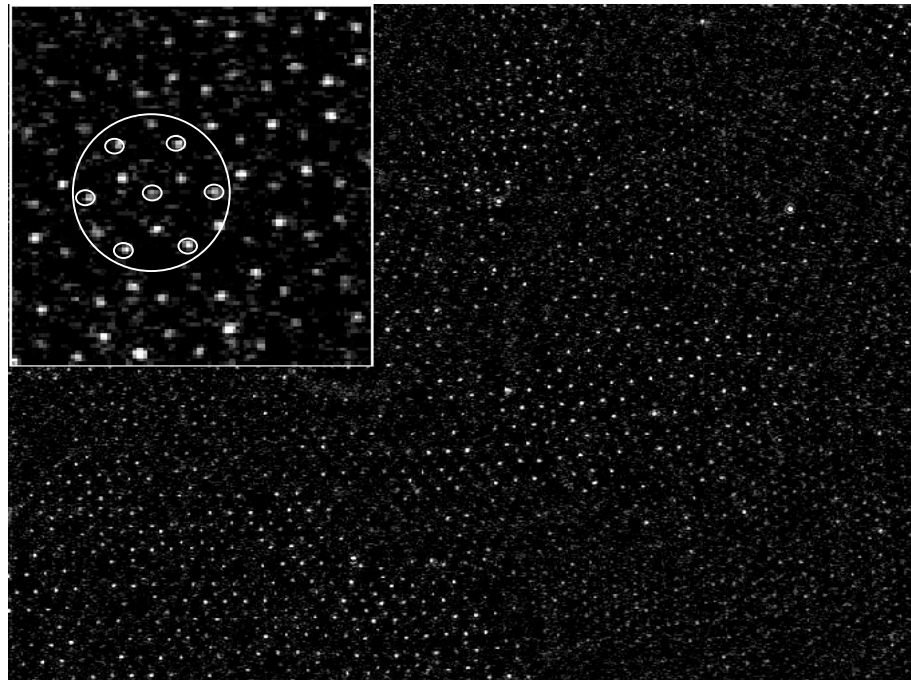


Abbildung 49: Abbildung einer hexagonalen Phase in Ruhe nach Beendigung der Scherung. Im Bildeinsatz ist eine Vergrößerung zu sehen. Im Kreis sind die Partikel einer hexagonalen Lage markiert. Zwischen den markierten Partikeln sind die Partikel der nächsten Ebene zu sehen. Der nächste Nachbar Abstand in einer Ebene beträgt $2,1 \mu\text{m}$ bei einer Partikelzahldichte von $n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$. Die Bildbreite beträgt $100 \mu\text{m}$.

In Abbildung 50 ist eine fluide Suspension mit einer Partikelzahldichte von $0,05 \mu\text{m}^{-1}$ dargestellt. In dieser Aufnahme ist keine langreichweitige Struktur zu erkennen. Auffallend sind die hellen Bereiche, die durch Verunreinigungen oder Koagulat verursacht werden. Es ist eine Vielzahl von Partikeln ohne wahrnehmbare Ordnung oder Orientierung erkennbar.

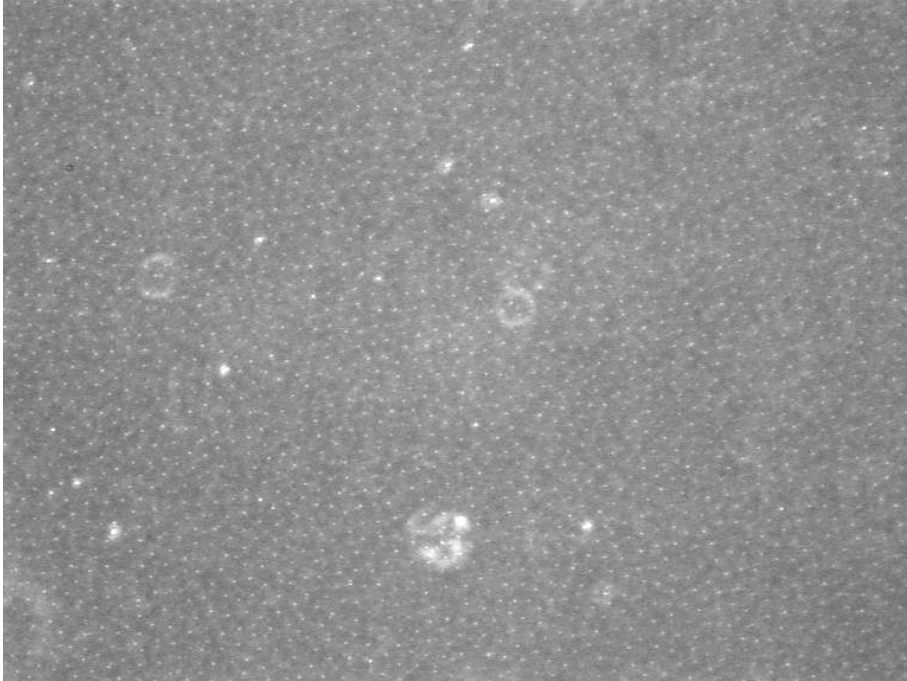


Abbildung 50: Fluide Suspension bei einer Partikelzahldichte von $0,05 \mu\text{m}^{-3}$ entsprechend einem mittleren Partikelabstand von $2,7 \mu\text{m}$. Die Bildbreite beträgt $157 \mu\text{m}$.

In allen Bildern ist mehr als eine Ebene der vorliegenden Struktur zu sehen. Der Ebenenabstand beträgt im ersten Fall $1,3 \mu\text{m}$ und im zweiten Fall ca. $2 \mu\text{m}$. Beides sind Minimalwerte für die vorliegende Schärfentiefe. Da aus den Partikelabbildungen keine Information über die Anordnung der Ebenen gewonnen werden kann, ist eine Schärfentiefe, welche wesentlich mehr als zwei Ebenen abbildet, nicht sinnvoll. Im Folgenden wird die Einstellung der Schärfentiefe so gewählt, dass die Schärfentiefe im Bereich von 2-3 Ebenenabständen liegt⁹. In allen Bildern liegt die mittlere Intensität im Bereich von 150 Pixelwerten (8-Bit Graustufen mit maximalem Pixelwert 255) und einer Überhöhung der Partikelbilder von 5-10 Pixelwerten. Dies liegt im Bereich der Erwartungen für das Kontrastverhältnis.

⁹ Die Schärfentiefe wird über einen Einstellring am verwendeten Objektiv eingestellt.

5.1.3 Realisierung der Fourier-Mikroskopie

Laserbeleuchtung

Die Fourier-Mikroskopie kann, wie in Kapitel 4 erläutert und in Abbildung 32 und Abbildung 39 bereits gezeigt, Informationen aus dem reziproken Raum abbilden. Der Informationsgehalt ist äquivalent zur statischen Lichtstreuung, allerdings sind die bisher gezeigten Aufnahmen durch die Halogenbeleuchtung mit weißem Licht noch nicht für eine quantitative Analyse geeignet. Eine spektrale Analyse der Streubilder wäre durch einen spektralen Filter beleuchtungsseitig oder abbildungsseitig möglich, soll hier aber nicht weiter verfolgt werden.

Die quantitative Analyse erfordert eine wohldefinierte parallele Beleuchtung mit möglichst kleiner Apertur. Eine zu große Apertur der Beleuchtung vergrößert den Fehler im Streuvektor q , wodurch die quantitative Analyse erschwert wird. Die Berandung der zentralen Intensitätsmaxima in Abbildung 32 a entspricht einem Streuvektor von $q=0,7 \mu\text{m}^{-1}$ bei einem Durchmesser der Öffnungsblende von etwa zwei Millimetern. Dadurch sind die Reflexe in den vorgenannten Abbildungen deutlich verbreitert. Eine Verbesserung stellt die Beleuchtung durch einen Laser dar, welcher in die Beleuchtungsoptik eingekoppelt wird. Abbildung 51 zeigt eine Skizze der benutzten Lasereinkopplung mit einem Diodenlaser der Wellenlänge 635 nm und einer Leistung von ca. 10 mW [131]. Der polarisierte Laserstrahl trifft zuerst auf eine Kombination aus Polarisator und nachfolgendem $\lambda/4$ Plättchen. Die Polarisationsrichtung des Polarisators ist um 45° gegenüber den optischen Achsen des $\lambda/4$ Plättchens gedreht und arretiert, so dass nach der Kombination zirkular polarisiertes Licht vorliegt. Beim Drehen der Kombination gegenüber der Laserpolarisationsrichtung kann die Intensität des zirkular polarisierten Laserlichts durch die erfolgende Verdrehung des Polarisators verändert werden, ohne dass die zirkulare Polarisation beeinflusst wird. Der nachfolgende Beamcleaner bereinigt das Strahlprofil von unerwünschten Reflexen. Der Laserstrahl wird dazu durch eine Linse auf eine im Brennpunkt befindliche Lochblende fokussiert. Durch eine nachfolgende Linse, deren Brennpunkt mit dem Brennpunkt der Ersten übereinstimmt, wird der Laserstrahl wieder parallelisiert. Durch diese Anordnung werden alle Randstrahlen oder nichtparallelen Anteile ausgeblendet. Der parallele Strahl wird durch einen Umlenkspiegel um 90° gedreht und von der folgenden Linse wieder fokussiert. Die ganze Anordnung ist mit einem optischen Baukastensystem realisiert und kann auf die Kondensorhalterung der Mikroskopbeleuchtung aufgesteckt werden, wie es in Abbildung 42 dargestellt ist.

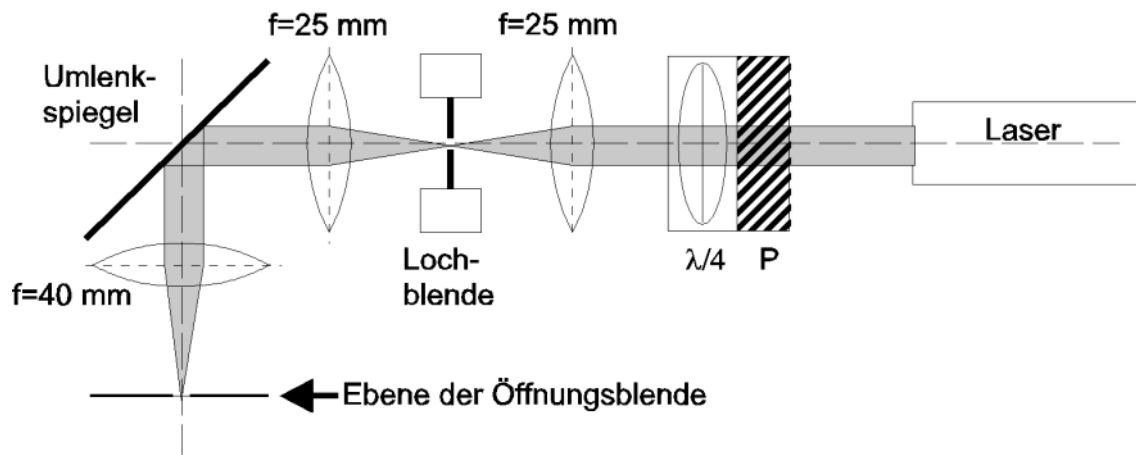


Abbildung 51: Beleuchtungsseitige Lasereinkopplung mit Polarisator P, Lambdaviertelplatte $\lambda/4$, Lochblende $50\mu\text{m}$, Umlenkspiegel und diversen Linsen. Abbildung 42 zeigt im oberen Bereich die Anbringung der Lasereinkopplung.

Alle Komponenten der Laserbeleuchtung müssen auf die optische Achse des Mikroskops ausgerichtet werden. Dies erfolgt nach Justage der Lasereinkopplung durch den in drei Freiheitsgraden beweglichen Umlenkspiegel. Die dritte Linse hinter dem Umlenkspiegel bildet, in Kombination mit der zweiten Linse des Beamcleaners, die $50\mu\text{m}$ Lochblende in die Ebene der Öffnungsblende der Beleuchtungsoptik ab. Wie in Kapitel 4 dargelegt, erzeugen Punkte dieser Ebene parallele Strahlbündel in der Objektebene. Das Bild der Lochblende hat in dieser Ebene einen Durchmesser von $80\mu\text{m}$. Aus dem Vergleich mit der oben genannten Irisblende erhält man den Fehler des Streuvektors zu etwa $0,03\mu\text{m}^{-1}$. Die Laserbeleuchtung verringert hier durch die Benutzung der Lochblende den Fehler des Streuvektors in erheblichem Maße.

Statische Lichtstreuung mit dem Mikroskop

Gegenüber der Standardanordnung der Lichtstreuung entsprechend Abbildung 2 sind für quantitative Analysen einige Veränderungen zu beachten. In der Standardanordnung wird eine Zylindergeometrie bevorzugt, deren Symmetrieachse der Polarisationsrichtung des einstrahlenden Lichts entspricht. Dadurch wird in der Streuebene der polarisationsabhängige Anteil in F 25 konstant $(n_s \cdot n_0)^2 = 1$ und muss nicht weiter berücksichtigt werden. Eine Streuebene in Polarisationsrichtung liefert hier allein durch die Polarisationsabhängigkeit der Streuung eine $(n_s \cdot n_0)^2 = \cos^2\Theta$ Abhängigkeit der Streuintensität. Die Fourier-Mikroskopie liefert nun eine zweidimensionale Information, so dass die Polarisationsabhängigkeit berücksichtigt werden muss. Die räumliche Darstellung der Streuintensität liefert das bekannte Bild eines Torus, dessen Drehachse mit der Polarisationsrichtung zusammenfällt. Um ein von der Polarisationsrichtung unabhängiges Streubild zu erhalten, verwenden wir in der Laserbeleuchtung zirkular polarisiertes Licht. Zirkular polarisiertes Licht kann immer in zwei zueinander senkrecht ste-

hende linear polarisierte Feldstärkekomponenten mit einem Phasenunterschied von $\lambda/4$ zerlegt werden. Werden diese Komponenten als die zur jeweiligen Streuebene senkrecht und parallel orientierten Richtungen gewählt, so ergibt sich der Gesamtstreubeitrag als Summe der polarisationsabhängigen Terme. Für die Gesamtstreuintensität folgt als Polarisationsabhängigkeit

$$(n_s \cdot n_o)^2 = (1 + \cos \Theta)^2 \quad \text{F 54}$$

mit Θ als Streuwinkel.

Eine weitere Veränderung ist in der Volumenkorrektur zu finden. In einer zylindersymmetrischen Anordnung kreuzen sich Beleuchtungsstrahl und Detektionsstrahl. Das Überlappvolumen der beiden Strahlen zeigt eine Streuwinkelabhängigkeit entsprechend $V=a^2/\sin\Theta$, welche korrigiert werden muss. Die Fourier-Mikroskopie an einer dünnen Schicht erfordert eine andere Betrachtung. Der Detektionsstrahl ist hier gegeben durch die Eintrittsöffnung des Objektivs, welche hier einen Durchmesser von 6,2 mm hat. Das Streuvolumen unter einem Streuwinkel ist durch den Überlapp beider Strahlen gegeben. Ist der Beleuchtungsstrahl wesentlich größer als der Detektionsstrahl oder unendlich groß, so ist das Volumen das Produkt aus Detektionsstrahlfläche und Schichtdicke. Ist der Beleuchtungsstrahl wesentlich kleiner, gilt entsprechendes für Beleuchtungsstrahlfläche und Schichtdicke. In beiden Fällen ist das Streuvolumen unabhängig vom Streuwinkel. Lediglich in den Randbereichen des zugänglichen Streuwinkelbereichs ist eine Winkelabhängigkeit vorhanden, wenn die jeweils kleinere Querschnittsfläche die Randlinie der Größeren schneidet. Für große Querschnittsverhältnisse kann dies jedoch vernachlässigt werden und das Streuvolumen somit als konstant gelten.

Der Streuvektor q in den fourier-mikroskopischen Streubildern muss aus den Pixelkoordinaten gewonnen werden. Der maximale Streuwinkel entspricht der Apertur des verwendeten Objektivs von 0,7. Die Aperturblende in der Fokalebene ist in den Streubildern als äußerer schwarzer Kreis zu sehen in dessen Zentrum der ungestreute Laserstrahl durch die Zentralfeldblende ausgeblendet wird. Der Streuwinkel ergibt sich aus der Relativkoordinate w ($w=r/r_{\text{Apertur}}$), dem Durchmesser der Aperturblende in der Fokalebene $r_{\text{Apertur}}=2,22$ mm und der Brennweite des Objektivs $f_{\text{objektiv}}=2,2649$ mm [128] als Arcustangens. Die Lichtstrahlen werden an den Grenzflächen entsprechend dem Snelliuschen Gesetz ($n \cdot \sin\Theta=\text{konstant}$) gebrochen. Mit F 18 ergibt sich für den Betrag des Streuvektors

$$q(w) = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_w}{\lambda} \cdot \sin \left(\frac{1}{2} \cdot \arcsin \left(\frac{1}{n_w} \cdot \sin(\arctan(w \cdot \frac{r_{\text{Apertur}}}{f_{\text{Objektiv}}})) \right) \right) \quad \text{F 55}$$

Streubilder

Abbildung 52 zeigt die Streubilder in der Fokalebene des Objektivs fluider Suspensionen im Gleichgewicht. Der dunkle Bereich liegt außerhalb der Objektivapertur. Der Randumkreis entspricht der Apertur und einem Winkel von $44,4^\circ$ oder einem Streuvektor von $7,2 \mu\text{m}^{-1}$. Im Inneren ist die Zentralfeldblende zu sehen.

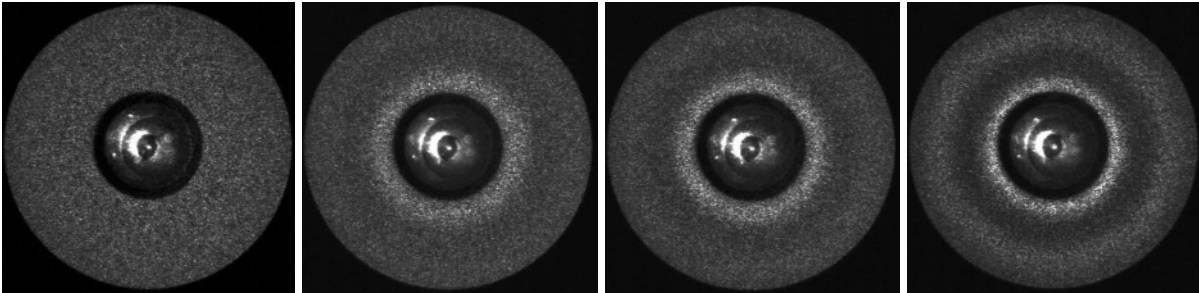


Abbildung 52: Fourier-Mikroskopie an einer Suspension aus 300 nm großen Polystyrolteilchen bei einer Partikelzahldichte von 10^{17} m^{-3} . Die H_2CO_3 Konzentration beträgt von links nach rechts: $13,6 \mu\text{mol/l}$, $0,52 \mu\text{mol/l}$, $0,32 \mu\text{mol/l}$, $0,07 \mu\text{mol/l}$. Die Salzkonzentrationen liegen noch im fluiden Bereich des Phasendiagramms.

Der äußere Umkreis im Inneren entspricht einem Streuvektor von $3,5 \mu\text{m}^{-1}$. Die Salzkonzentrationen fallen von links mit $13,6 \mu\text{mol/l}$, nach rechts zu $0,52 \mu\text{mol/l}$, $0,32 \mu\text{mol/l}$ und $0,07 \mu\text{mol/l}$. Im ersten Bild ist keine Struktur erkennbar. Im zweiten Bild ist ein erstes Strukturformmaximum zu sehen. Im dritten und vierten Bild sind zwei Strukturformmaxima zu erkennen. Um die zweidimensionalen Streubilder mit eindimensionalen Messungen zu vergleichen, mitteln wir über alle Positionen mit gleichem Abstand vom Ursprung. Der Streuvektor ergibt sich aus dem relativen Abstand w eines Pixels zwischen dem Zentrum der Blende und der Aperturblende entsprechend $F 55$.

Die erhaltenen Streuintensitäten sind in Abbildung 53 dargestellt. Die über ein Einzelbild azimutal gemittelten Streuintensitäten zeigen bereits ein gutes Signal/Rauschverhältnis. Der zugängliche Streubereich erstreckt sich von $3,5 \mu\text{m}^{-1}$ bis $7,2 \mu\text{m}^{-1}$, wie durch die vertikalen Striche angedeutet. An diesen Grenzen ist der Verlauf durch die Überlappung von Detektionsstrahl und Beleuchtungsstrahl bestimmt. Im Zwischenbereich ergibt sich die gestreute Intensität entsprechend $F 25$ unter Berücksichtigung der Korrektur der zirkular Polarisation durch $F 54$. Zusätzlich ist eine Hintergrundintensität vorhanden, die in Abbildung 54 im unteren Bereich blau dargestellt ist. Grund für die Hintergrundintensität ist hier vor allem der Blacklevel der CCD-Kamera, welcher elektronische Ursachen hat. Dieses Hintergrundsignal wurde bei abgeschalteter Beleuchtung aufgenommen und ist im wesentlichen konstant. Die rote Kurve in Abbildung 53 gibt die Streuintensität für eine Salzkonzentration von $13,6 \mu\text{mol/l}$ H_2CO_3 wieder. Es ist keine Struktur zu erkennen, so dass hier der Strukturfaktor gleich

eins gesetzt werden kann.

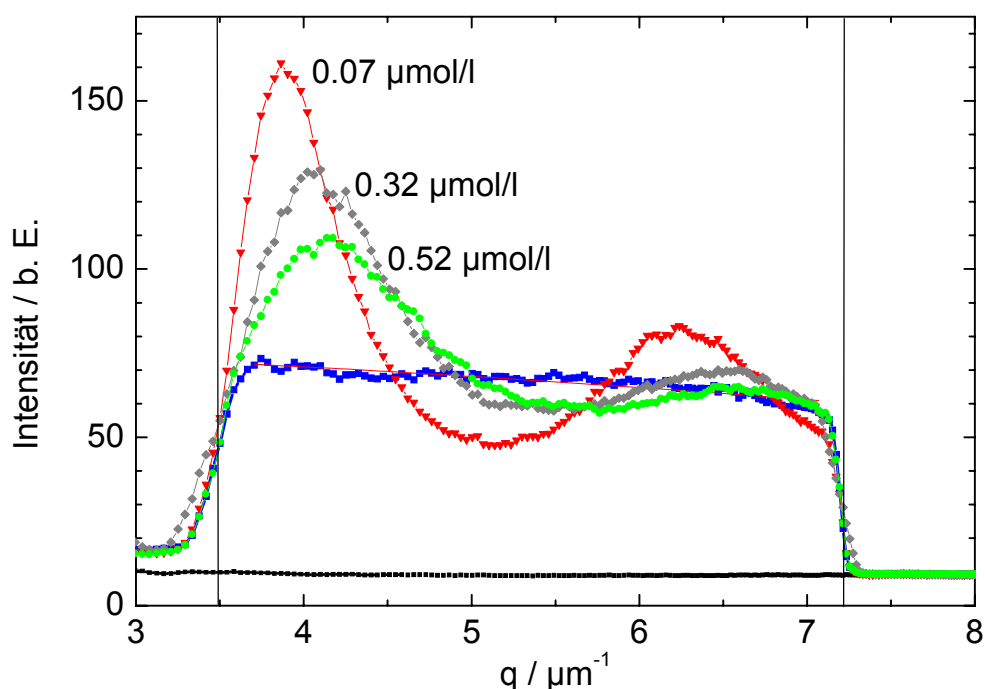


Abbildung 53: Gemittelte Intensitäten der Streubilder aus Abbildung 52

Somit kann unter Berücksichtigung des additiven Blacklevels und der Polarisationskorrektur ein Rayleigh-Debye-Gans Formfaktor nach F 28 angefitet werden.

Das Ergebnis ist in Abbildung 53 als rote Linie angedeutet. Es ergibt sich daraus ein Partikelradius von ca. 140 nm. Ursache für die Abweichung von anderen Messungen mit statischer Lichtstreuung (155,5 nm) gibt es einige. Zum einen ist die Partikelzahldichte relativ hoch, so dass ein Strukturfaktoreinfluss bei der Messung des Formfaktors nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Zum anderen kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich innerhalb des Messvolumens an der Zellwand schon Struktur ausgebildet hat, wenn im Volumen noch keine Struktur vorliegt. Weiterhin bewirken Fehljustagen des Beleuchtungslichts ebenfalls Veränderungen im Intensitätsverlauf. In Anbetracht der Tatsache, dass hier ein Mikroskop zur statischen Lichtstreuung benutzt wird und keine für die Lichtstreuung optimierte Messapparatur kann der Radius von 140 nm als qualitativ gute Übereinstimmung gewertet werden und demonstriert die lichtstreutechnischen Möglichkeiten der Fourier-Mikroskopie.

Die weiteren Kurven zeigen die Intensitätsverläufe für 0,52 $\mu\text{mol/l}$, 0,32 $\mu\text{mol/l}$ und 0,07 $\mu\text{mol/l}$. Bei einem mittleren Partikelabstand von 2,15 μm ergeben sich für die Salzkonzentrationen reziproke Abschirmlängen κ^{-1} nach F 4 zu 350 nm, 400 nm und 550 nm. Hier zeigt sich, dass sich durch die langreichweitige Wechselwirkung eine Struktur herausbildet. Mit steigender Wechselwirkung zeigt sich eine Erhöhung der Maxima und eine Verschiebung zu kleineren Streuvektoren, wie auch anderweitig von Härtl beobachtet [132]. Division der Inten-

sitäten durch den Intensitätsverlauf ohne Struktur ($S(q)=1$) unter Berücksichtigung des Blacklevels ergibt die Strukturfaktoren in Abbildung 54.

In den Bereichen außerhalb des Messbereichs von $3,5 \mu\text{m}^{-1}$ bis $7,2 \mu\text{m}^{-1}$ ergibt sich durch die Division durch den vom Rauschen geprägten Intensitätsverlauf ein ausgeprägtes Rauschsignal. Innerhalb des Messbereichs sind die Strukturfaktoren der fluiden Suspensionen zu sehen. Die Verläufe zeigen deutlich die ersten und zweiten Strukturfaktormaxima, welche mit steigendem Salzgehalt weniger ausgeprägt sind. Für einen Salzgehalt von $0,07 \mu\text{mol/l}$ erhalten wir ein Strukturfaktormaximum bei $3,8 \mu\text{m}^{-1}$ mit einem Wert von 2,5. Dies liegt wie für ein Fluid erwartet noch unterhalb des Hansen-Verlet „freezing“ Kriteriums von 2,85 [133]. Die beobachteten Intensitätsverläufe stimmen im Verlauf gut mit den Erwartungen überein.

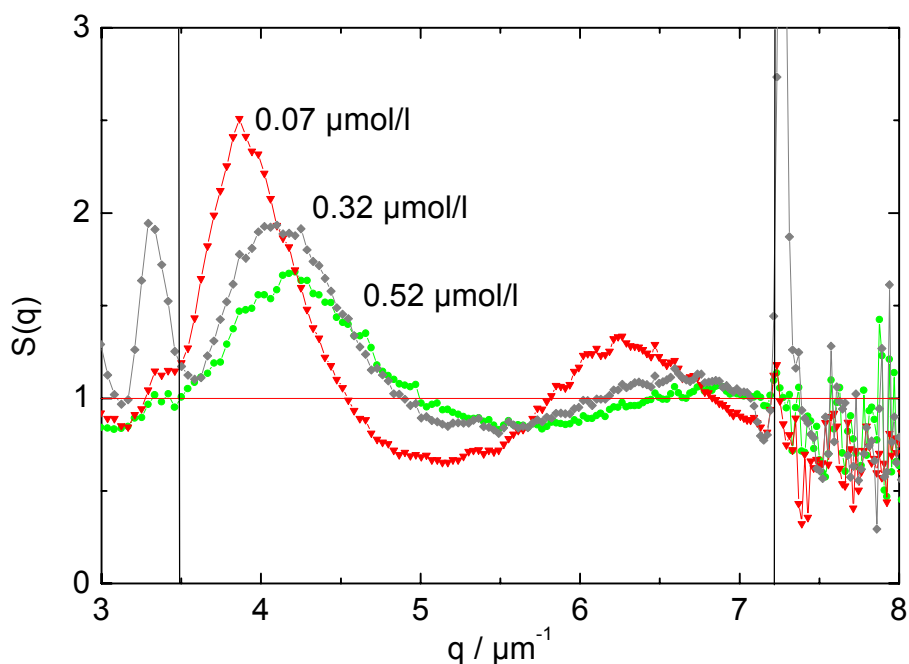


Abbildung 54: Strukturfaktoren entsprechend Abbildung 53.

Im ganzen konnte hier die Tauglichkeit der Fourier-Mikroskopie zur statischen Lichtstreuung gezeigt werden. Gegenüber der Standardgeometrie ergeben sich hier Vorteile durch die zweidimensionale Informationsgewinnung. Die Streubilder stellen hier Einzelaufnahmen dar, so dass hier durch die Mittelung über ganze Sequenzen die Statistik wesentlich verbessert werden kann. Es ergibt sich aber auch die wertvolle Möglichkeit die zeitliche Entwicklung der zweidimensionalen Streubilder oder der azimuthal gemittelten Streuintensitäten mit hoher Zeitauflösung zu untersuchen und eventuell gezielt verschiedene Bereiche auf vorhandene Kreuzkorrelationen zu prüfen.

5.2 Fourier-Mikroskopie

5.2.1 Statische Lichtstreuung zur Strukturbestimmung

Mittels der 2D-Streubilder können verschiedene Strukturen unterschieden werden. Die Streubilder stellen den Schnitt eines Teils der Oberfläche (Kugelschicht) der Ewaldkugel durch den reziproken Raum dar. Die oben gezeigten fluiden Streubilder entsprechen diesem Schnitt durch eine radialsymmetrische Verteilung, deren Zentrum auf der Oberfläche der Ewaldkugel liegt. Kristalline Strukturen zeichnen sich durch ein definiertes Gitter im reziproken Raum aus. Die im Streubild aufzufindenden Reflexe müssen also auf der Oberfläche der Ewaldkugel liegen oder im Falle von Bragg-Linien wie in Kapitel 3.2.4 die Ewaldkugel schneiden. In Abbildung 55 sind Streubilder nach Beendigung der Scherung abgebildet. Links (a) ist ein Streubild einer Mischung aus hexagonalen Bereichen und fluiden Bereichen dargestellt. Klar sind die hellen Reflexe hexagonaler Ebenen auf dem fluiden ersten Strukturfaktormaximum zu erkennen. Das zweite Strukturfaktormaximum ist weniger klar, doch sind die hexagonalen Reflexe dritter Ordnung zu erkennen. Die Reflexe zweiter Ordnung, welche im zweiten fluiden Strukturfaktormaximum zwischen den Reflexen dritter Ordnung zu finden sein sollten, sind nur zu erahnen. Hier kann nicht entschieden werden, ob die hexagonalen Ebenen z. B. an der Wand vorzufinden sind und die fluide Phase in der Mitte ist oder eine andere geometrische Verteilung vorliegt. Die Streuung liefert hier eine über das Messvolumen integrierte Information.

In der Mitte (b) ist das Streubild einer rein hexagonalen Struktur zu beobachten. Hier ist kein fluider Ring erkennbar. Die hexagonalen Reflexe zweiter Ordnung sind nun deutlich ausgeprägt aber mit geringerer Intensität als die Reflexe erster und dritter Ordnung. Ähnliche Streubilder wurden von Dux et al. mittels Kleinwinkelneutronenstreuung aufgenommen [76]. Dort ist die Intensität der Reflexe zweiter Ordnung größer als die erster Ordnung (entsprechend Abbildung 27 links). Dies ist wie schon erwähnt darauf zurückzuführen, dass die Ewaldkugel der Neutronenstreuung wesentlich größer ist als die der Lichtstreuung und in der Längenskala des hier relevanten reziproken Raums als Ebene angenähert werden kann.

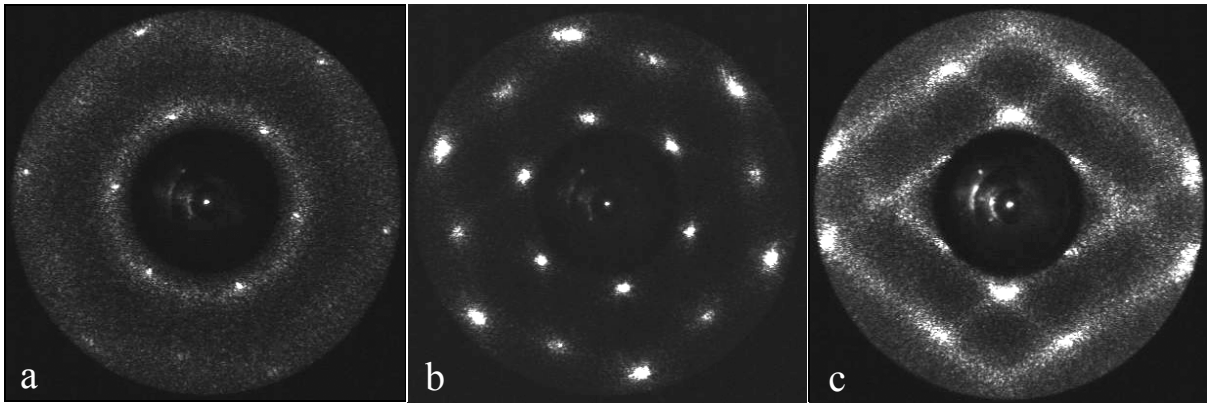


Abbildung 55: Streubilder verschiedener Strukturen in der Scherzelle nach Scherung: a: Mischung hexagonal und fluid, b: rcp, c: bcc. ($n=0,1 \mu\text{m}^{-3}$)

Die Neutronenstreuung liefert, bei der hier benutzten Einstrahlrichtung, nämlich senkrecht zu den (111) Ebenen, das Streubild der zu den hexagonalen Ebenen parallelen Ebenen im reziproken Raum (siehe Kapitel 3.2.4 und Abbildung 25). Die Reflexe zweiter Ordnung sind bei der Lichtstreuung mit einer kleineren Ewaldkugel nur aufgrund der Verbreiterung der Bragg-Reflexe durch die geringe Ebenenanzahl (ca. 10-15 Ebenen) zu beobachten.

Rechts (c) ist das Streubild einer einzelnen bcc Domäne mit einer geringen Dicke in der Scherzelle zu sehen. Auffallend sind hier die Verbindungslinien zwischen den Intensitätsmaxima. Die Symmetrie des Streubildes zeigt hier jeweils eine Spiegelsymmetrie zur horizontalen und vertikalen Achse der Aufnahme. Die Reflexe können hier nicht eindeutig als Bragg-Reflexe identifiziert werden, da die Positionen der Bragg-Reflexe im reziproken Raum nicht in dieser Form auf der Oberfläche der Ewaldkugel liegen können. Die Intensitätsmaxima, welche seitlich von der Zentralfeldblende liegen, zeigen allerdings eine verzerrte, doch ähnliche Struktur wie das erwartete Muster eines bcc Kristalls in Form eines Vierecks mit einem zusätzlichen Reflex im Zentrum. Die Reflexe erster Ordnung zeigen auch ein ähnliches Muster wie das bcc Streubild in Abbildung 14 b. Somit liegt die Identifizierung als Streubild eines bcc Kristalls nahe.

Die Verbindungslinien zwischen den Maxima werden dem Einfluss von Phononen im bcc Kristall zugeschrieben [134, 135, 136]. Die Entstehung der Phononen folgt den Gesetzmäßigkeiten der Festkörperphysik unter Berücksichtigung der speziellen Verhältnisse kolloidaler Suspensionen, speziell der Hydrodynamik [137]. Der Nachweis kann z. B. mittels Brillouin-Streuung erfolgen [138]. Entsprechend der Vektoraddition von Phononenwellenzahl und Photonwellenzahl tritt Streuung auf, wenn Photonimpuls und Phononenimpuls einen reziproken Gitterpunkt erreichen. Die Gitterpunkte im reziproken Raum werden durch die zusätzlich möglichen Streuvektoren miteinander verbunden. Schneiden diese Verbindungslinien die Ewald-Kugel so tritt an den Schnittpunkten Streuung auf. Die Schnittpunkte bilden die in

Abbildung 55 b erkennbaren Linien. An den Schnittpunkten mehrerer Linien auf der Ewaldkugel erscheinen hellere Intensitäten. Dies tritt auch an den Bragg-Reflexen und in ihrer direkten Umgebung auf. Dadurch entsteht das bcc ähnliche Streumuster, ohne dass die reziproken Gitterpunkte direkt auf der Ewaldkugel liegen müssen.

In Abbildung 56 ist für eine Partikelzahldichte von $n=0,05 \mu\text{m}^{-3}$ das hexagonale Streubild mit Reflexen bis zur vierten Ordnung zu sehen. Die Reflexe erster Ordnung sind teilweise durch die Zentralfeldblende verdeckt. In Bild (b) sind oberhalb und unterhalb der seitlichen Reflexe dritter Ordnung die ersten Anzeichen von bcc Reflexen zu sehen. Hier zeigt sich der Beginn der Umordnung von der metastabilen, hexagonalen Phase zur bcc Gleichgewichtsphase. Es kann wiederum keine Aussage über die Verteilung der Phasen (z. B. Wandkristallisation) oder den Mechanismus gemacht werden.

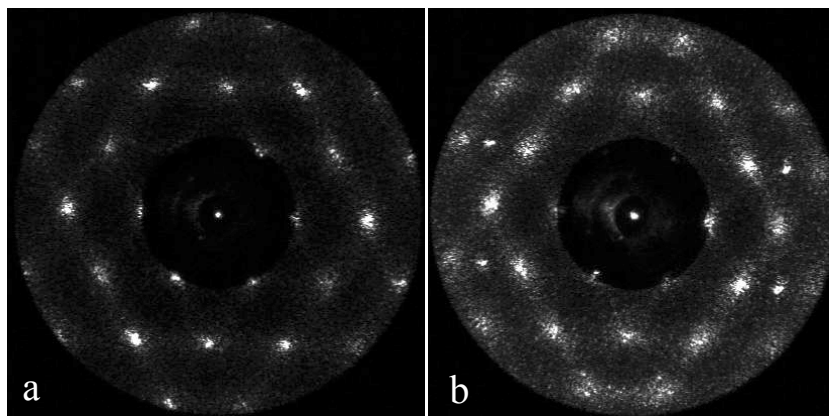


Abbildung 56: Streubilder bei einer Partikelzahldichte $n=0,05 \mu\text{m}^{-3}$

5.2.2 Dynamische Aspekte

Die erwarteten Streubilder unter Scherung wurden bereits in Kapitel 3.2.4 für die Gleitmechanismen rastend-gleitend und frei-gleitend besprochen. Beide Schermechanismen in Abbildung 27 zeigen im Streubild eine Verstärkung der Reflexe erster Ordnung in Scherrichtung und eine Verringerung des Reflexes erster Ordnung senkrecht zur Scherrichtung. Der Reflex senkrecht zur Scherrichtung verschwindet bei frei-gleitenden Lagen. Abbildung 57 zeigt die Streubilder für die Scherraten 0,75 Hz, 3,74 Hz und 17,4 Hz bei einer Partikelzahldichte von $0,15 \mu\text{m}^{-3}$ ohne zusätzliches Salz. Im Gleichgewicht besitzt die Suspension eine bcc Struktur. Die Scherrichtung entspricht hier der Vertikalen. Es sind senkrecht zur Scherrichtung schwächere Reflexe erster Ordnung zu beobachten als in Scherrichtung. Bei einer Scherrate von 17,4 Hz sind die Reflexe senkrecht zur Scherrichtung fast vollständig verschwunden. Da nach den vorangegangenen Ausführungen in Kapitel 3.2.4 im Bereich der Reflexe erster Ordnung keine wesentliche Änderung im Ebenenstrukturfaktor erfolgt, bestäti-

gen die Reflexe erster Ordnung die Erwartungen rastend-gleitender Lagen bei geringen Scherraten und frei-gleitender Lagen bei hohen Scherraten. Die Reflexe höherer Ordnung zeigen hier, wie erwartet, ein anderes Verhalten als in Kapitel 3.2.4 dargestellt. Der Reflex dritter Ordnung senkrecht zur Scherrichtung zeigt hier ein Verhalten analog zum Reflex erster Ordnung anstelle eines gegenläufigen Verhaltens. Die Intensität der Reflexe zweiter Ordnung ist in Abbildung 27 senkrecht zur Scherrichtung größer als in Scherrichtung. Der Unterschied ist für den rastend-gleitenden Mechanismus stärker ausgeprägt als für frei-gleitende Lagen. Dies kann hier nicht beobachtet werden. Die Reflexe zweiter Ordnung sind hier eher als gleich intensiv zu betrachten. Weiterhin zeigt sich insgesamt eine deutliche Verbreiterung der Reflexe höherer Ordnung.

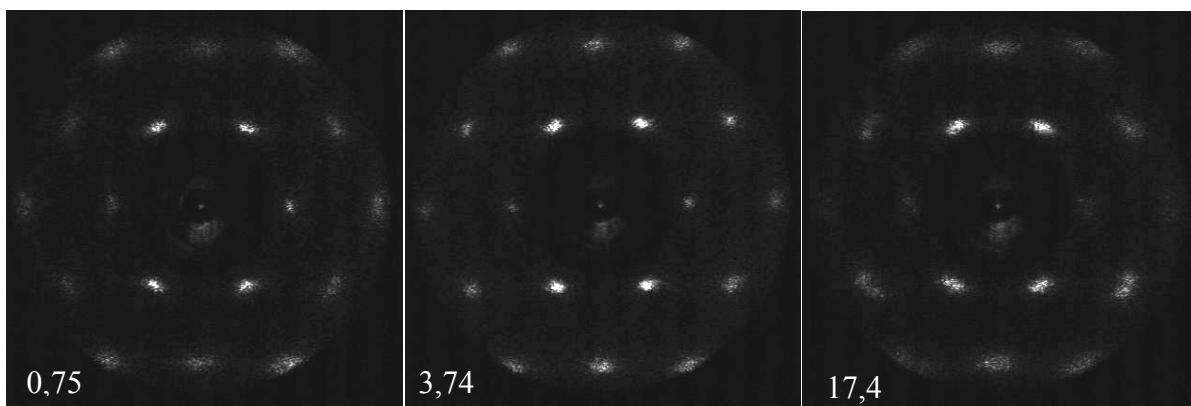


Abbildung 57: Streubilder einer Suspension mit einer Partikelzahldichte von $n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$ ohne zusätzliches Salz. Die Scherraten sind in Hz angegeben. Die Scherrichtung ist vertikal.

Die in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Streubilder der Schermechanismen von rastend-gleitenden Lagen und freigleitenden können hier, soweit es mit der Streuung möglich ist, nachvollzogen werden. Die im Vorfeld erläuterten Scherpfade ergeben prinzipiell eine Übereinstimmung mit den hier gefundenen Streubildern. Worauf innerhalb der Modellbildung nicht eingegangen wurde ist z. B. die Wirkung von kleinen Abweichungen von den zugrundeliegenden Scherpfaden durch thermische Bewegungen. Ebenso wurden keine Alternativen Scherpfade überprüft, welche eventuell ähnliche Streubilder ergeben können. Die Streubilder können also nicht als Nachweis eines Schermechanismus angesehen werden, sondern sind nur ein erster Hinweis auf die zugrundeliegenden Bewegungen. Die Streuung stellt insofern für den Schermechanismus eine indirekte Beobachtungsmethode dar. Zur Identifizierung der eigentlichen Schermechanismen ist also eine direkte Beobachtungsmethode zwingend erforderlich.

In Abbildung 58 sind die Streubilder einer Suspension unter Scherung bei einer Partikelzahldichte von $n=0,1 \mu\text{m}^{-3}$ und einer zusätzlichen Salzkonzentration von $0,1 \mu\text{mol/l}$ gezeigt. Die bcc-fluid Phasengrenze liegt bei dieser Partikelzahldichte bei einer zusätzlichen

bcc-fluid Phasengrenze liegt bei dieser Partikelzahldichte bei einer zusätzlichen Salzkonzentration von $0,05 \mu\text{mol/l}$. Die Suspension ist hier also im fluiden Bereich des Phasendiagramms, wie in der ersten Abbildung (0 Hz) zu erkennen. Bei einer Scherrate von $0,9 \text{ Hz}$ und $2,2 \text{ Hz}$ ist das Streubild weitgehend unverändert. Die Abbildung mit einer Scherrate von $4,5 \text{ Hz}$ zeigt auf dem ersten fluiden Strukturformmaximum nun sechs Intensitätsmaxima mit einer hexagonalen Anordnung. Das zweite Strukturformmaximum weist eine leicht sechseckige Form auf. Die Abbildung mit einer Scherrate von $6,7 \text{ Hz}$ zeigt nochmals stärkere Maxima auf dem ersten fluiden Strukturformmaximum und das zweite Strukturformmaximum ist wesentlich durch die klar erkennbaren Reflexe geprägt. Bei der höchsten Scherrate von 9 Hz ist die hexagonale Struktur größtenteils verschwunden und es ist eine eher fluide Struktur zu erkennen.

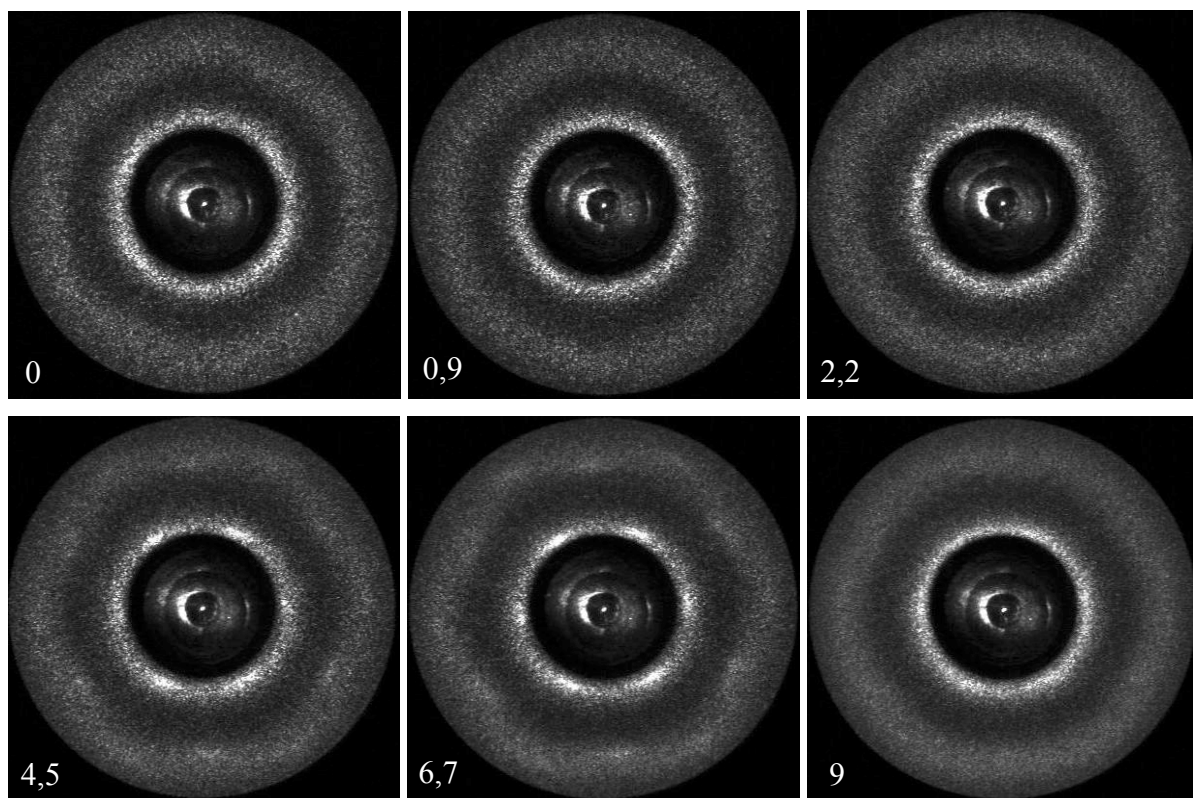


Abbildung 58: Streubilder im fluiden Bereich an der Phasengrenze bcc-fluid bei verschiedenen in Hz angegebenen Scherraten. Die Partikelzahldichte beträgt $n=0,1 \mu\text{m}^{-3}$ bei einer zusätzlichen Salzkonzentration von $c_s=0,1 \mu\text{mol/l}$. Die Gleichgewichtsphasengrenze liegt bei einer zusätzlichen Salzmenge von etwa $0,05 \mu\text{mol/l}$.

Hier zeigt sich im fluiden Gleichgewichtsbereich eine, durch die Scherung induzierte, hexagonale Struktur, welche die fluide Struktur überlagert. Diese hexagonale Struktur verschwindet wieder bei weiter steigender Scherrate. Die Scherung begünstigt hier die Ausbildung hexagonaler Strukturen, welche die Suspension als Ganzes leichter scheren lässt. Hier kann mit der Streuung nicht geklärt werden ob die angedeutete hexagonale Struktur homogen in der

Suspension anzutreffen ist oder ob z. B. eine hexagonale Wandstruktur mit einem fluiden Bereich in der Zellmitte kombiniert ist. Eine homogene Verteilung entspräche der Entstehung einer kurzreichweitigen, geordneten Struktur oder einer stark gestörten, langreichweitigen Struktur. Eine inhomogene Verteilung z. B. an der Zellwand spricht für eine Ausbildung eines strukturierten Bereichs durch eventuelle Wandeinflüsse. Um die lokalen Schermechanismen direkt aufzuklären ist die Streuung aufgrund des über das Streuvolumen integrierenden Charakters der Messmethode nicht geeignet. Die Streuung erfordert hier erst eine Modellannahme über den Streumechanismus und eine entsprechende Berechnung der Streubilder zur Überprüfung. Dieser Schritt ist allerdings nicht zwingend umkehrbar.

5.2.3 Experimentelle Besonderheiten

In Abbildung 59 a ist ein doppeltes hexagonales Streubild zu sehen. Die Aufnahme wurde ohne Zentralfeldblende mit Weißlichtbeleuchtung durch einen Interferenzfilter der Wellenlänge 670 nm aufgenommen. Nach Beendigung des Umpumpens des Kreislaufs zur Deionisation wurde die Drehung der oberen Platte gestartet. Der Winkel zwischen beiden Mustern entspricht dem Winkel zwischen den Scherrichtungen durch das Pumpen und durch die Drehung der Platte. Nach dem Pumpen ist das Streumuster durch das parabolische Geschwindigkeitsprofil zwischen den Platten in Flussrichtung orientiert. Diese Orientierung bleibt erhalten bis die obere Platte gedreht wird. Die durch die Platte induzierte Strömung orientiert die hexagonalen Ebenen erst an der drehenden Platte in die bevorzugte Richtung bis die Vorzugsrichtung in der gesamten Zelle dadurch bestimmt ist. Dazwischen sind Teile des Zellvolumens noch durch die Pumprichtung orientiert und andere Anteile schon durch die Drehung.

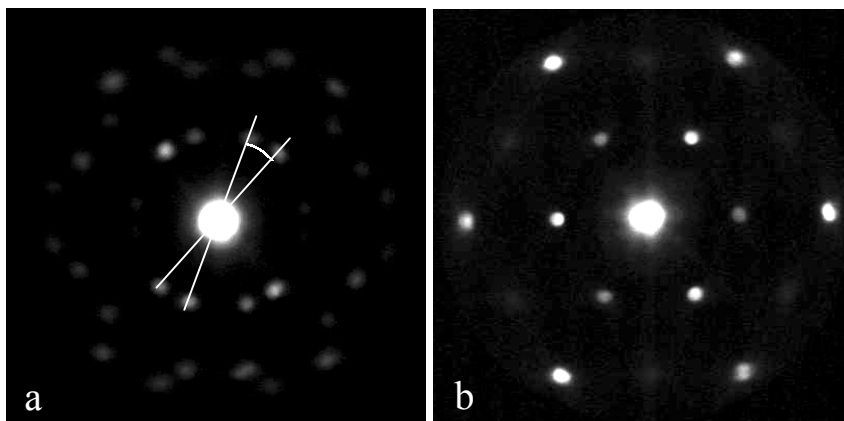


Abbildung 59: Streubilder ohne Zentralfeldblende mit einem 670 nm Interferenzfilter: a: doppeltes hexagonales Muster mit angedeutetem Drehwinkel, b: fcc Streumuster. Partikelzahldichte $n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$

In Bild (b) ist eine Konfiguration abgebildet in der jeweils drei Reflexe einer Ordnung verschiedene Intensität aufweisen. Dies entspricht einem fcc Streubild in dem die Intensitätsun-

terschiede in den Reflexen die Anteile der beiden möglichen fcc Zwillinge repräsentieren. Anhand des Verhältnisses könnte man die Volumenanteile der Zwillinge bestimmen. Die Belichtungsverhältnisse entsprechen der vorherigen Aufnahme.

In Abbildung 60 ist schließlich das Streubild einer bcc Kristalldomäne (a) und ein hexagonales Streubild (b) mit einigen zusätzlichen noch unverstandenen Reflexen zu sehen. Die Streubilder wurden hier mit Weißlicht und Zentralblende aufgenommen und weisen einen Farbverlauf wie in Abbildung 32 a auf.

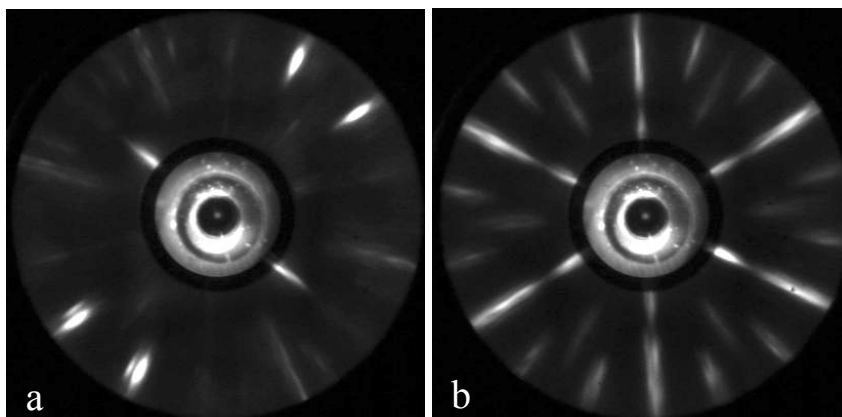


Abbildung 60: SW Streubilder mit Zentralfeldblende unter Weißlichtbeleuchtung: a: bcc, b: hexagonales Streumuster.

5.3 Ultramikroskopie

5.3.1 Teilchenidentifikation und Ensemblebetrachtung

Der Vorteil der Ultramikroskopie gegenüber der Lichtstreuung ist die lokale Erfassung der Teilchen im Ortsraum. Somit können direkt die Teilchenpositionen und ihre lokale Konfiguration am Einzelbeispiel beobachtet werden. Als Problem zeigt sich jedoch die Erfassung verschiedener Konfigurationen von ca. 3000 Teilchen in einem Bild. Es muss also ein Weg gefunden werden, um aus einem Bild die Teilchenpositionen zu ermitteln und in geeigneter Form darzustellen. Ziel dabei ist die Identifikation des Bewegungsmechanismus bei Verscherung der Suspension.

Im folgenden werden die nötigen Schritte erläutert. Die aufgenommenen Bilder müssen erst aufbereitet werden um Bildrauschen zu minimieren. Die Identifikation erfolgt nach adaptiven Identifikationsregeln, welche die Bildqualität berücksichtigen. Identifizierte Partikel müssen anhand ihrer relativen Position zueinander in Bezug gesetzt werden. Dies geschieht durch die Berechnung einer zweidimensionalen (2D) Partikelkorrelation, welche anhand einiger Beispiele erläutert wird. Die Statistik kann anschließend durch Auswertung ganzer Sequenzen soweit

verbessert werden, dass der Bewegungsmechanismus eines Ensembles von Teilchen dargestellt werden kann.

Bildaufbereitung und Identifikation

Die Bilddaten können beschrieben werden als diffuser Hintergrund mit vereinzelt auftretenden Partikeln. Die Partikel stellen lokal eine Intensitätserhöhung gegenüber dem Hintergrund dar. Um Partikel zu identifizieren, müssen sie also gegenüber dem Hintergrund hervortreten, damit eine Vorschrift zur Identifikation ermittelt werden kann. Die Parameter, welche diese Vorschrift beschreiben, sollen nach einem einfachen Model aus dem Bild gewonnen werden und möglichst für alle Bilder einer Auswertung gleich sein, um Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Das hier benutzte Beschreibungsmodel geht von einem lokal, konstantem Hintergrund mit Gaußschem-Rauschen aus. Die Intensitätsverteilung eines Partikels soll einer Erhöhung der lokalen Intensität entsprechen. Da die Partikelgröße mit ca. 300 nm etwa der Ortsauflösung entspricht, kann eine der Intensitätsverteilung eines Punktobjekts entsprechende Verteilung angenommen werden. Die Identifikation sollte ohne Kenntnis der Verteilung oder anderer bildspezifischer Parameter möglich sein.

Als erster Schritt erfolgt die Filterung des gesamten Bildes mit einem 3x3-Gauß-Filter [139]. Der Filter glättet das Bild und beseitigt als Tiefpass das hochfrequente Detektorrauschen der Einzelpixel. Die Fluktuation der nicht abgebildeten Teilchen außerhalb der abbildenden Ebene um ihre Positionen verursacht eine Intensitätsfluktuation im gesamten Bild. Weiterhin verursachen Verunreinigungen wie in Abbildung 50 lokale langsam variierende Schwankungen der Hintergrundintensität. Diese Schwankungen können durch eine lokale Korrektur des Hintergrundes beseitigt werden. Dazu wird innerhalb eines Quadrats mit einer Kantenlänge von etwa 1-2 mittleren Partikelabständen die mittlere Intensität bestimmt und der zentrale Pixelwert um die Differenz zu einem gewählten neuen Mittelwert berichtigt. Dies wirkt als Hochpass und beseitigt die langwelligen Intensitätsschwankungen des Hintergrundes.

Der Hintergrund sollte im Idealfall nun nur noch Schwankungen durch die Partikel als lokale Intensitätserhöhungen aufweisen. Die Ausdehnung der Intensitätserhöhung sollte von der Größenordnung der Ortsauflösung des Mikroskops sein. Ein einzelnes Partikel sollte entsprechend innerhalb einer Umgebung mit der Größe der Ortsauflösung als lokales Maximum auftreten. Um nun ein Partikelmaximum von einem Restrauschen der Hintergrundintensität zu unterscheiden, welches auch lokale Maxima aufweist, wird als zweites Kriterium das Übersteigen des globalen Restrauschens durch das lokale Rauschen gefordert. Das lokale Rauschen in der lokalen Umgebung wird hier durch die Minimum-Maximum-Differenz in der lokalen Umgebung beschrieben, da bei kleinen Anzahlen dieser Wert das Rauschen besser

beschreibt als die Definition einer Standardabweichung¹⁰.

Ein Pixel wird als Partikelposition identifiziert, wenn die Minimum-Maximum-Differenz der lokalen Umgebung des Pixels die globale Standardabweichung um ein Vielfaches übersteigt und gleichzeitig in der lokalen Umgebung das Maximum darstellt. Die Parameter, die den Filter beschreiben, sind das Vielfache der Standardabweichung vom globalen Rauschens als Rauschsperrung und die Größe der lokalen Umgebung.

Um die erforderlichen Daten aus dem jeweiligen Bild zu gewinnen, wird nach der Aufbereitung des Hintergrundes aus dem Intensitätshistogramm der Mittelwert der Intensität sowie die Standardabweichung als Beschreibungsmaß des Hintergrundrauschens gewonnen. Für jeden Pixel wird aus der lokalen Umgebung die Minimum-Maximum-Differenz ermittelt. Wenn die beiden Bedingungen erfüllt sind, wird der Pixelwert auf 255 gesetzt, sonst auf Null. Partikelpositionen sind nun hell markiert.

Abbildung 61 zeigt eine typische Sequenz der Partikelidentifikation. Die Filtergröße zur Hintergrundkorrektur beträgt hier 20 Pixel. Dies entspricht bei einem Pixelabstand von $0,13 \mu\text{m}$ einer Filtergröße von $2,6 \mu\text{m}$ gegenüber einem mittleren Abstand der Partikel von etwa $2,15 \mu\text{m}$ bei einer Partikelzahldichte von $0,1 \mu\text{m}^{-3}$. Die Wirkung des Filters auf das Original in Abbildung 61 a ist in Abbildung 61 b mit erhöhtem Kontrast gezeigt.

Das Ergebnis der Partikelidentifikation mit einer Filtergröße von 5×5 und einer Rauschsperrung von 2 Standardabweichungen ist in Abbildung 61 c zu sehen. Die Filtergröße ist abgestimmt auf das Auflösungsvermögen von $0,48 \mu\text{m}$. Invertierung des Bildes und Addition zu Abbildung 61 b zeigt die identifizierten Teilchen auf der ursprünglichen aufgebesserten Intensitätsverteilung. Die meisten starken Intensitätsverteilungen sind als Partikel identifiziert.

¹⁰ Für kleine Umgebungen wie eine z. B. 4×4 Umgebung mit 16 Werten ist eine Gaußsche Statistik nicht unbedingt anwendbar.

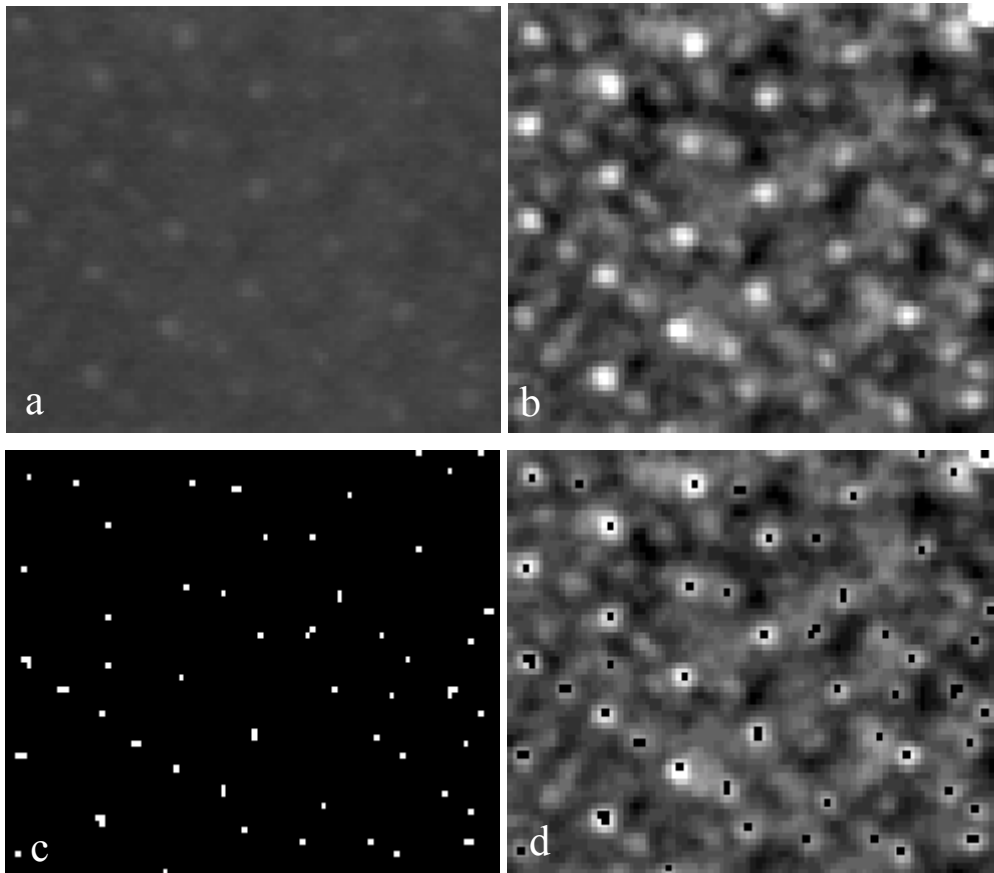


Abbildung 61: Stufen der Bildanalyse: a) Original, b) nach 3x3 Gauß-Filter, lokaler Hintergrundkorrektur und Kontrastverbesserung, c) Ergebnis der Partikelidentifikation d) Vergleich des verbesserten Originals aus b und invertiertes c. Die meisten Partikel wurden identifiziert. Für das gezeigte Beispiel ergibt sich die Effizienz der Identifikation aus dem Vergleich von erkannten Partikeln zu erwarteten Partikelzahlen unter Annahme von defektfreier Struktur. In der ersten Ebene wurden fast alle Partikel erkannt. In der zweiten Ebene wurden ca 50 % erkannt und in der dritten ca. 30%. Die Gesamteffizienz wird im Text erläutert. Filtergröße globaler Hintergrund 20 Pixel, lokale Umgebung 5x5 Pixel, Rauschsperr 2.

Einige schwächere Verteilungen sind nicht identifiziert, da sie vom Filter als Rauschen eingestuft worden sind, auch wenn sie als Partikel gewertet werden könnten. Im Bild sind einige doppelte und dreifache Pixelkonfigurationen erkennbar. Der Ursprung sind Intensitätsverteilungen deren Verteilung mehrere Pixel im Maximum mit dem gleichen Maximalwert liefern. Diese Pixel erfüllen alle das Identifikationskriterium, da sie lokales Maximum sind. In einem Bild mit einer Hintergrundintensität im Bereich von 100-150 und einem additiven Signal von ca. 10 (Signal-Hintergrundverhältnis 1/10) ergeben sich die mehrfach Pixelkonfigurationen durch das ebenfalls additive Rauschen von etwa 2-3 Pixelwerten.

2D-Partikelkorrelation und radiale Partikelkorrelation

Die Abbildung 61 zeigt die Komplexität schon allein eines Bildausschnittes. Um die strukturelle Korrelation der Partikelpositionen aufzuzeigen und gleichzeitig viele Partikelkonfigura-

tionen zu erfassen, wird aus den detektierten Partikelpositionen in Analogie zu den bekannten radialen Paarkorrelationen (siehe F 27 und Abbildung 3 a) eine zweidimensionale (2D) Partikelkorrelation $G_{xy\Sigma z}(x,y)$ ermittelt. Die radiale Paarkorrelation stellt eine radiale Mittelung über die dreidimensionale Paarkorrelation dar. Die ist natürlich nur sinnvoll, wenn eine radialsymmetrische Verteilung vorliegt. Hier ist zu beachten, dass die Bilder eine Schärfentiefe von 2-3 Partikelebenen im ganzen Bildraum besitzen. Die im folgenden beschriebene Vorgehensweise liefert dementsprechend eine Projektion der dreidimensionalen Korrelation aus einem Volumen entsprechend 2-3 Partikelebenen in z-Richtung auf die xy-Ebene. Dies berücksichtigt die erwartete Symmetrie von hexagonalen Ebenen bei Scherung.

Nach erfolgter Partikelidentifikation wird für alle identifizierten Pixel (Pixelwert 255) die 100x100 Umgebung des Pixels betrachtet. Innerhalb der Pixelumgebung wird jedes identifizierte Nachbarpixel gesucht und an der entsprechenden Relativposition ein Zähler der neu gebildeten 2D-Partikelkorrelation erhöht. Jedes Pixel der 2D-Partikelkorrelation ist somit Zähler für die an dieser Relativposition gefundenen Nachbarpartikel in einem Bild. Auf diese Art erhalten wir eine 100x100 Pixelumgebung in der die Gesamtstruktur als Häufigkeitsverteilung der Nachbarpartikelpositionen erkennbar ist. Da die Partikel in den Bildern ununterscheidbar sind, liefert ein Partikelpaar immer einen Beitrag durch beide Partikel. Die 2D-Partikelkorrelation sind daher immer punktsymmetrisch. Die Ortsauflösung beträgt demnach auch ein Pixel (130 nm).

Um die Darstellungsform der 2D Partikelkorrelation leichter zugänglich zu machen sollen im folgenden bekannte Strukturen als Beispiel dienen. Die bereits gezeigten Strukturen sind der bcc Kristall aus Abbildung 48, der hexagonale rcp Kristall aus Abbildung 49 und die fluide Struktur aus Abbildung 50. Abbildung 62 zeigt die 2D-Partikelkorrelation, jeweils zusammen mit einer daraus berechneten radialen Partikelkorrelation, welche jeweils aus den entsprechenden Einzelbildern berechnet wurden.

- bcc Kristall

Die oberen beiden Abbildungen zeigen die Korrelationsfunktionen für den bcc Kristall aus Abbildung 48. Rechts sind zusätzlich die Positionen einer (110) Ebene in der Einheitszelle aus Abbildung 20 umrahmt. In den Ecken sind die Partikel einer (110) Ebene zu finden. Dazwischen sind an den Kanten die Partikelpositionen der nächsten Nachbarebene erkennbar. Die Häufigkeiten im Zentrum sind dem zentralen Partikel zuzuordnen. Die Ausdehnung des Zentrums ist auf die Detektion der bereits erwähnten mehrfach Pixelkonfigurationen zurückzuführen. Die 2D-Partikelkorrelation zeigt hier besser als die Partikelkorrelation die langreichweitige Ordnung des Kristalls. Die Partikelkorrelation links fällt von Null zu höhe-

ren Werten erst auf Null ab und steigt dann wieder an. Die Anfangswerte bei Null sind auf die mehrfach Pixelkonfigurationen zurückzuführen. Der Abfall auf Null wird durch die Ausschlussbedingung in der Pixelumgebung bei der Pixelidentifikation bedingt. Abgesehen von den mehrfach Pixelkonfigurationen werden Partikel nur mit einem Minimalabstand entsprechend der Pixelumgebung detektiert. Dieses Korrelationsloch ist, bedingt durch die Partikelidentifikation, in allen Partikelkorrelationen zu beobachten. Die Partikelkorrelation zeigt hier deutlich die Abstände hoher Häufigkeit. Das erste Maximum bei $1,4 \mu\text{m}$ und das zweite, kleinere Maximum entspricht Partikelpositionen einer Nachbarebene in z-Richtung. Dieser Bereich der Partikelkorrelation wird im weiteren als interebenen Bereich bezeichnet, da hier Partikel unterschiedlicher Ebenen detektiert werden. Das dritte Maximum bei $2,3 \mu\text{m}$ wird durch die Partikel der gleichen Ebene hervorgerufen. Dementsprechend bezeichnen wir dieses Maximum als intraebenen Maximum. Der Abstand zweier Maxima an der kurzen Seite des eingezeichneten Rechtecks der bcc Einheitszelle ((110) Ebene) ergibt direkt die Länge einer Kante der bcc Einheitszelle. Hier beträgt der Abstand $2,8 \mu\text{m}$. Insgesamt ist anhand der regelmäßig angeordneten Maxima die starke langreichweitige Ordnung über viele Partikelabstände zu erkennen.

- rcp Kristall

In der Mitte sind die Partikelkorrelationen hexagonaler Ebenen nach Scherung zu sehen. Die hexagonalen Ebenen relaxieren nach der Scherung in die Gleichgewichtspositionen eines hcp oder fcc Kristalls. Hier liegt wahrscheinlich nach Scherung ein rcp Kristall vor. Die ersten hexagonal angeordneten Partikelpositionen um das Zentrum der 2D-Partikelkorrelation gehören zu Partikeln einer zweiten Lage. Die Partikel der ersten Lage entsprechen hier den Positionen des zweiten hexagonal angeordneten Rings. Auch hier ist eine langreichweitige Ordnung über beide Ebenen zu erkennen.

In der Partikelkorrelation sind hier um Null die gleichen Merkmale wie bei der bcc Partikelkorrelation zu beobachten. Hier sind aufgrund der veränderten Symmetrie im Nahbereich nur zwei Maxima zu sehen. Das erste Maximum entspricht den Partikeln der Nachbarebene (interebenen Partikel) und der zweite den Partikeln der gleichen Ebene wie die Zentralposition (intraebenen Partikel). Die langreichweitige Ordnung ist hier ebenfalls anhand der Maxima ersichtlich.

Die Höhen der Maxima in der Partikelkorrelation sind im hexagonalen Beispiel etwa gleich. In der 2D-Partikelkorrelation sind die entsprechenden Maxima allerdings deutlich in ihrer Intensität zu unterscheiden. Die ersten Maxima der 2D-Partikelkorrelation haben Werte im Bereich von 150 und die nächsten Maxima haben Werte von etwa 350. Ursache für die Dis-

krepanz ist die Mittelung über Punkte gleichen Abstandes zur Gewinnung der Partikelkorrelationsfunktion. Im fluiden Fall ist die Mittelung der Symmetrie der Verteilung angepasst. Eine hexagonale Struktur, ebenso wie die kubische bcc Struktur, zeigen allerdings eine andere Symmetrie. Der erste und zweite Ring hexagonaler Maxima unterscheidet im wesentlichen der Abstand der Reflexe. Form und Ausdehnung sind annähernd identisch. Die Mittelung berücksichtigt hier nur die radialen Flächenelemente und führt zu einem Informationsverlust. Aus diesem Grund sind die Partikelkorrelationsfunktionen nur geeignet, den Gesamtverlauf mit der Lage der Maxima aufzuzeigen. Eine Analyse der absoluten Häufigkeiten sollte nur in den 2D-Partikelkorrelationen erfolgen.

- Fluid

Die unteren Abbildungen zeigen die Partikelkorrelationen einer fluiden Suspension. Die Fokalebene des Objektivs lag bei der Aufnahme etwas außerhalb der Zellwand, so dass die abgebildete Tiefe in der Suspension stark eingeschränkt ist. Die 2D-Partikelkorrelation weist um das Zentrum konzentrische Ringe erhöhter Häufigkeiten auf. Dies entspricht den Erwartungen einer Nahordnung mit einer Reichweite von einigen nächste Nachbarabständen. Eine langreichweitige Ordnung ist nicht zu erkennen. Der Bereich um das Zentrum zeigt hier deutlich das Korrelationsloch. Die Partikelkorrelation zeigt um Null die schon bekannten Merkmale. Das erste Maximum entspricht hier dem Nächste-Nachbarabstand in einer Ebene. Der Bereich vor diesem Maximum sollte für einzelne Ebenen fast ganz verschwinden. Die beobachteten Häufigkeiten sind hier wieder auf die erhöhte Schärfentiefe zurückzuführen, wenn gleich nun keine Ebenen mehr definierbar sind. Im weiteren Verlauf der Partikelkorrelation sind die erwähnten konzentrischen Ringe als schwache Maxima zu erkennen.

Die fluiden Partikelkorrelationen in Abbildung 63 wurden im Gegensatz zu den fluiden Partikelkorrelationen in Abbildung 62 in der Mitte der Zelle aufgenommen. Sie zeigen die Partikelkorrelationsfunktionen für fluide Suspensionen bei verschiedenen Salzkonzentrationen. Mit steigendem Salzgehalt ist das Verschwinden der Maxima und die Verschiebung zu kleineren Abständen zu erkennen.

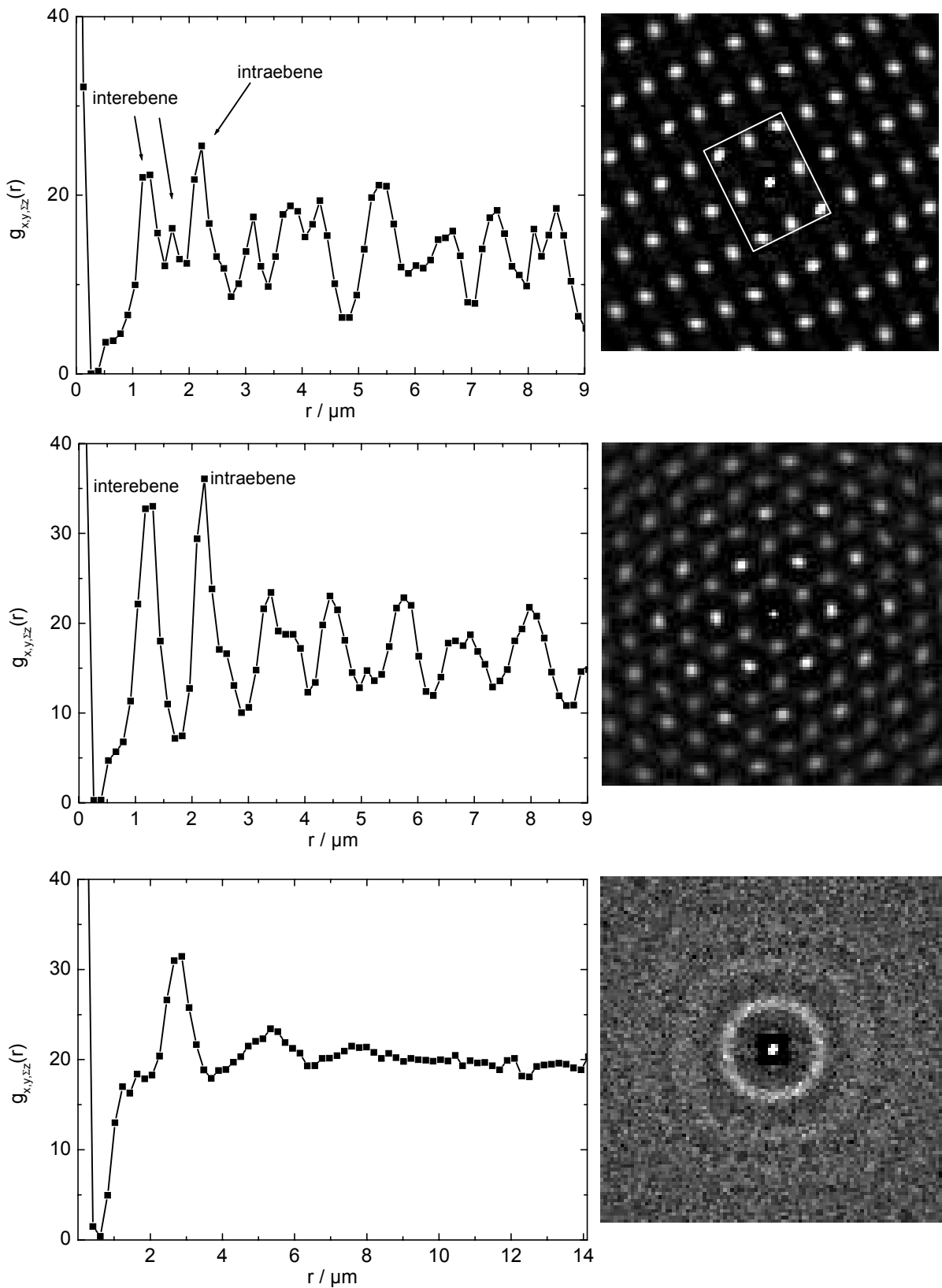


Abbildung 62: Partikelkorrelation (links) und 2D-Paarkorrelationen (rechts) berechnet aus (von oben nach unten): Abbildung 48 bcc Bildbreite $13,1 \mu\text{m}$, Abbildung 49 hexagonal Bildbreite $13,1 \mu\text{m}$, Abbildung 50 fluid Bildbreiten $21 \mu\text{m}$. Näheres im Text.

In allen gezeigten Partikelkorrelationen zeigt sich um das Korrelationsloch eine Überhöhung der Häufigkeiten, wie sie in Abbildung 62 nicht zu beobachten ist. Die Korrelationsfunktionen unterscheiden sich durch die abgebildete Tiefe innerhalb der Zelle. Die abgebildete Tiefe in Abbildung 62 ist durch die außerhalb der Zelle liegende Fokalebene stark eingeschränkt. In Abbildung 64 liegt die Fokalebene in der Zellmitte, wodurch die abgebildete Tiefe nicht durch die Zellwand eingeschränkt ist. Hier wird der Unterschied zwischen der hier berechneten Korrelationsfunktion $g_{xy\Sigma z}$ und der normalerweise betrachteten radialen Paarkorrelation $g_0(r)$ deutlich. Die Paarkorrelation $g_0(r)$ beschreibt die Partikelverteilung für homogene, isotrope Fluide bei starker Verdünnung unter Vernachlässigung der Wechselwirkung und Position von dritten Partikeln. Ist die abgebildete Tiefe wesentlich kleiner als der mittlere Partikelabstand, so wird bei der Projektion auf die xy -Ebene annähernd die Paarkorrelation $g_0(r)$ als xy -Ebenenschnitt durch die dreidimensionale Verteilung abgebildet. Ist die abgebildete Tiefe größer als der mittlere Abstand, so werden nicht nur Nachbarpartikel, sondern auch dritte Partikel entsprechend einer Dritte-Partikel-Korrelation $g_3(r_1, r_2, r_3)$ berücksichtigt. Betrachtet man das erste Maximum der Paarkorrelation als Kugelring um ein zentrales Partikel, so ist um ein zweites Partikel ebenso ein entsprechender Kugelring anzuordnen in welchem ein drittes Partikel vorzufinden ist.

Die Projektion auf die xy -Ebene bildet diesen zweiten Ring um das zentrale Teilchen ab und bildet dadurch das Maximum um das Korrelationsloch in den Partikelkorrelationsfunktionen. Natürlich ist die Paarkorrelation um das zweite Teilchen vom ersten Teilchen beeinflusst. Dies erfordert die Betrachtung der Dritte-Partikel-Korrelation $g_3(r_1, r_2, r_3)$. Im Streuexperiment wird durch die Geometrie der Streuanordnung ein Streuvektor \mathbf{q} selektiert, so dass nur die Periodizität in eine Richtung abgefragt wird. Eine nach F 27 aus dem Strukturfaktor gewonnene Paarkorrelationsfunktion berücksichtigt bei Vernachlässigung von Mehrfachstreuung entsprechend nur die Nachbarpartikel in die durch \mathbf{q} selektierte Richtung. Die Projektion auf die xy -Ebene bewirkt keine Selektion einer Richtung, und liefert somit zusätzliche Information. Dies erschwert die Interpretation der Partikelkorrelationen, liefert jedoch auch einen Zugang zu Korrelationsfunktionen höherer Ordnung.

Die genauere Betrachtung zur Analyse der Korrelationsfunktionen erfordert hier die Berechnung der Korrelationsfunktionen höherer Ordnung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung und soll hier nicht weiter verfolgt werden.

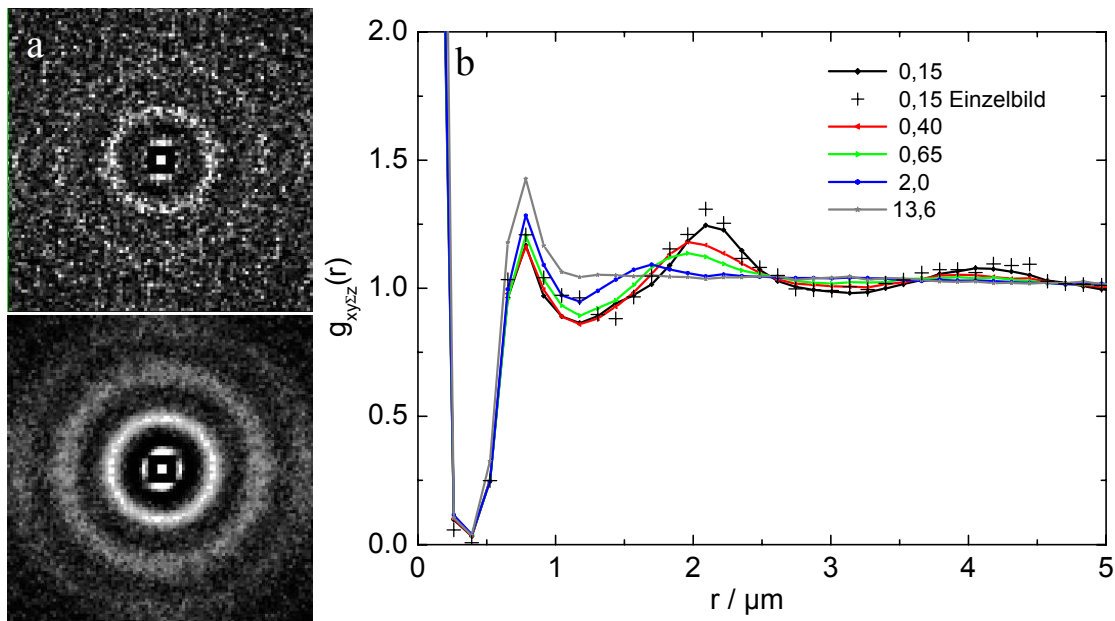


Abbildung 63: a: 2D-Partikelkorrelationsfunktionen Einzelbild (oben) und Sequenz von 37 Bildern (unten) $c_s=0,15 \mu\text{mol/l}$, $n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$ Bildbreite $13,1 \mu\text{m}$. b: Fluide Partikelkorrelationen aus Bildsequenzen für Salzkonzentrationen von $0,15 \mu\text{mol/l}$, $0,40 \mu\text{mol/l}$, $0,65 \mu\text{mol/l}$, $2,00 \mu\text{mol/l}$ und $13,6 \mu\text{mol/l}$. Die Partikelkorrelation eines Einzelbildes aus der Sequenz bei $0,15 \mu\text{mol/l}$ ist ebenfalls dargestellt (+).

Ensemblemittelung durch Bildaddition

Die Partikelkorrelationen in Abbildung 62 wurden aus jeweils einem Bild gewonnen. In Abbildung 63 sind links die 2D-Partikelkorrelationen eines Einzelbildes und einer Sequenz von 37 Bildern abgebildet. Durch die Auswertung einer Sequenz wird hier die Deutlichkeit der Struktur wesentlich verbessert. Bei der statischen Lichtstreuung wird das betrachtete Ensemble vergrößert, indem das Streuvolumen entsprechend groß gewählt wird. Hier kann zur Verbesserung der Statistik statt der Volumenvergrößerung nur die Mittelung über einen längeren Zeitraum herangezogen werden. Dies bietet die Möglichkeit zur Ermittlung lokaler Korrelationsfunktionen, im Gegensatz zu den großvolumigen Ensemblemittelungen der statischen Lichtstreuung. Zum Vergleich ist in Abbildung 63 b zusätzlich zu den Partikelkorrelationen von Sequenzen (Linien) die Partikelkorrelation des Einzelbildes links oben dargestellt (+).

Um den Bewegungsmechanismus unter Scherung zu analysieren, müssen die Ebenen zu verschiedenen Zeitpunkten in einem Bewegungsablauf beobachtet werden. Wir addieren daher auch hier die 2D-Partikelkorrelationen einer Sequenz von 37 Einzelbildern. Die Bilder werden mit einem zeitlichen Abstand von 40 ms aufgenommen. Die Anzahl ist hier durch den zur

Verfügung stehenden Speicher des verwendeten Rechners begrenzt¹¹. Gleichzeitig wird durch die Verwertung einer Sequenz eine bessere Statistik und ein geringeres Rauschen erreicht. Als Beispiel ist in Abbildung 64 die 2D-Partikelkorrelation eines Einzelbildes (a) und der entsprechenden Sequenz (b) bei einer Scherrate von 0,89 Hz gezeigt. Die Scherrichtung entspricht den gewundenen Linien in der 2D-Partikelkorrelation der Sequenz. Beide Bilder sind in der dargestellten Intensität aufgebessert. Die verwendete Aufbesserung ist in den Histogrammen (c) als Linie erkennbar. Nach der Aufbesserung ist die Verteilung des Histogramms eine fallende Exponentialfunktion. Die Aufbesserung hat etwa die Wirkung einer logarithmischen Darstellung. Sie hebt Intensitätsunterschiede bei kleinen Intensitäten hervor.

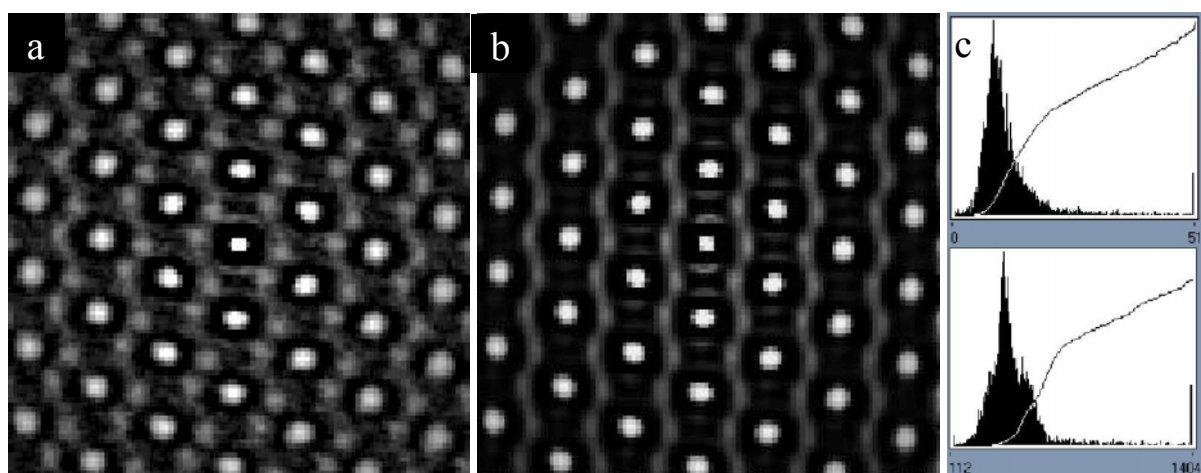


Abbildung 64: 2D-Partikelkorrelation eines Einzelbildes (a) und addiert aus 37 Einzelbildern einer Sequenz (b). In c sind die Histogramme der beiden 2D-Partikelkorrelationen zu sehen (oben Einzelbild). Die Linien in den Histogrammen entsprechen einer Neuordnung der Zähler zu den dargestellten 8 Bit Graustufen der Darstellung. Hier wird nach der Neuordnung in den Bilddaten ein Histogramm in Form einer Exponentialfunktion erzeugt um die Details herauszustellen.

Im Einzelbild sind die Grundstrukturen inklusive der intraebenen Positionen erkennbar, wenngleich ein Bewegungspfad der Ebenen noch nicht klar erkennbar ist. Um die intraebenen Partikelpositionen ist die Wirkung des Korrelationsloches zu sehen. In der 2D-Partikelkorrelation sind die Strukturen wesentlich deutlicher zu erkennen. Zwischen den intraebenen Positionen ist deutlich ein gewundener Pfad der interebenen Partikel einer zweiten Ebene erkennbar. Die Häufigkeiten im interebenen Bereich geben hier die Wahrscheinlichkeit an ein Partikel einer zweiten Ebene zu finden. Der gewundene Pfad beschreibt somit den Weg, den eine Ebene relativ zur ersten Ebene des Zentrums beschreibt. Eine detaillierte Beschreibung

¹¹ Die Bilder werden als Vollbilder mit einer SW Kamera [125] aufgenommen und live im RAM abgespeichert. Die alternative Videoaufzeichnung liefert zwar längere Sequenzen, wird aber als Halbbild aufgezeichnet. Dies würde die erreichbare Auflösung verringern und die Positionsbestimmung erschweren.

der Bewegungsmechanismen erfolgt später.

Im Zentrum werden etwa 270 000 Partikel gezählt. Analyse der Verteilung um das Zentrum ergibt ca. 184000 echte Partikel. Dazu werden die Positionen um das Zentrum den korrespondierenden mehrfach Konfigurationen zugeordnet und anteilig berücksichtigt. Die Anzahl entspricht ca. 5000 identifizierten Partikeln pro Bild („identified particles per Image“ kurz *ippi*). 40% der Partikel erzeugen mehrfach Konfigurationen. Die vorherrschende Dreiecks-konfiguration hat im Maximum etwa 800 *ippi* bei einer Entfernung vom Zentrum von 2,17 μm . Dies entspricht 1830 Partikeln in einer Bildebene von $7500 \mu\text{m}^2$. Die 2D-Partikelkorrelation $G_{xy\Sigma z}(x,y)$ beinhaltet somit die Information von fast 3 Partikelebenen.

Die Gesamtzählrate eines einzelnen Maximums ergibt die gleiche Gesamtzählrate wie im Zentrum, ebenso wie die Integration der Häufigkeiten innerhalb einer Dreierkonfiguration von Maxima ohne die Maxima selbst. Beides ist die Konsequenz aus der Tatsache das jedes Partikel im Zentrum auch ein interebenen und intraebenen Partikel ist.

In Abbildung 65 ist zum Vergleich die Partikelkorrelation des Einzelbildes und der Sequenz gezeigt. Die wesentlichen Merkmale beider Diagramme sind gleich. Hier zeigt sich noch mal deutlich der interebenen Bereich als erstes schwächeres Maximum und der intraebenen Bereich mit dem zweiten starken Maximum. Im weiteren werden die gezeigten Partikelkorrelationen durch den Mittelwert der Werte nach dem Hauptmaximum ($r > 3 \mu\text{m}$), geteilt um eine Normierung zu vollziehen.

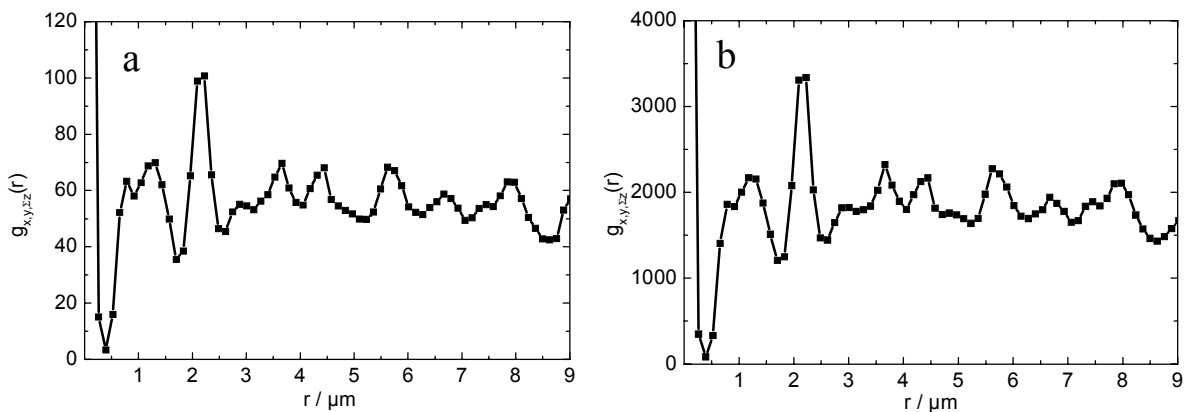


Abbildung 65: Partikelkorrelationen des Einzelbildes (a) und der Sequenz (b) aus Abbildung 64.

5.3.2 Lokale Bewegungsmechanismen

Die 2D-Partikelkorrelationen gibt (siehe oben) die Häufigkeit wieder, wie oft an einer bestimmten Position ein Nachbarpartikel zu finden ist. Dabei sind die Bewegungsmechanismen im interebenen Bereich der 2D-Partikelkorrelation zu erkennen. Ein Überblick über die ge-

fundenen Strukturen in der 2D-Partikelkorrelation gibt Abbildung 66 für eine Scherrate von 0,89 Hz (Scherrichtung entlang der gewundenen Linien) bei einer Partikelzahldichte von $n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$ für unterschiedliche Salzkonzentrationen. Die Aufnahmen wurden in direkter Nähe der unteren Zellwand gemacht. Die Phasengrenze dieser Partikelzahldichte im Gleichgewicht ohne Scherung liegt bei einer zusätzlichen Salzkonzentration von 0,29 $\mu\text{mol/l}$.

Es ist in den 2D-Partikelkorrelationen bis zu einer Salzkonzentration von etwa 0,33 $\mu\text{mol/l}$ eine langreichweitige hexagonale Struktur zu erkennen. Diese wird oberhalb von einer eher fluiden Struktur abgelöst. Bei einer Salzkonzentration von 0,33 $\mu\text{mol/l}$ deutet sich in der Verbreiterung der nächste Nachbar Positionen ein entstehender fluider Ring an. Der fluide Ring ist bei 0,4 $\mu\text{mol/l}$ voll ausgeprägt, zeigt aber auf dem fluiden Ring noch sechs hexagonal angeordnete Maxima. Die fluiden Ringe zeigen hier keine eindeutig ringförmige Struktur, sondern weisen noch eine sechseckige Form auf. Die weiteren Aufnahmen zeigen dann eindeutig fluide Ringe. Bei weiter steigender Salzkonzentration werden die äußeren Ringe schwächer. Die Lage der fluiden Ringe verschiebt sich mit steigenden Salzkonzentrationen zu kleineren Abständen vom Zentrum und werden gleichzeitig breiter.

In den fluiden 2D-Partikelkorrelationen ist um das Korrelationsloch eine erhöhte Zählrate zu sehen. Das ist wie bereits erwähnt auf Partikel einer dritten Ebene zurückzuführen. Betrachtet man die direkte Umgebung, dann ist in der Bildzusammenstellung in Abbildung 66 eine stärkere Ausprägung mit steigendem Salzgehalt feststellbar. Insbesondere senkrecht zur Scherrichtung ist dies zu beobachten. Bei niedrigen Scherraten sind die Partikel dritter Ebenen über die indirekte Wechselwirkung, übertragen durch Partikel der zwischenliegenden Ebene, stark mit der ersten Ebene in Scherrichtung korreliert. Mit steigender Salzkonzentration sinkt die direkte Wechselwirkung der Partikel. Gleichzeitig sinkt dadurch die Korrelation innerhalb einer Ebene und somit auch die Korrelation der dritten Ebene zur ersten. Gerade der Verlust der Korrelation senkrecht zur Scherrichtung in den Ebenen führt zwangsweise zu einer größeren Bewegungsmöglichkeit der Nachbarebenen in diese Richtung. Die möglichen Positionen der dritten Ebene werden mit steigendem Salzgehalt immer weniger vom Korrelationsloch überdeckt.

Im interebenen Bereich ist bei geringer Salzzugabe eine zackige Linie zu sehen. Auf den Ecken der Linie sind bis zu einer Salzkonzentration von 0,28 $\mu\text{mol/l}$ deutlich erhöhte Häufigkeiten zu beobachten. Diese Häufungspunkte zeigen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an diesen Punkten. Die zackige Linie entspricht den in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Pfaden einer Zick-Zack Bewegung mit den Eckpositionen an den Gleichgewichtspositionen eines fcc oder hcp Kristalls. Die Häufungspunkte an den Eckpunkten sind das erste echte Indiz für

ein kurzzeitiges Einrasten der nächsten Ebene an der Gleichgewichtsposition des hcp oder fcc Kristalls. Der entsprechende Gleitmechanismus wird als rastend-gleitend bezeichnet.

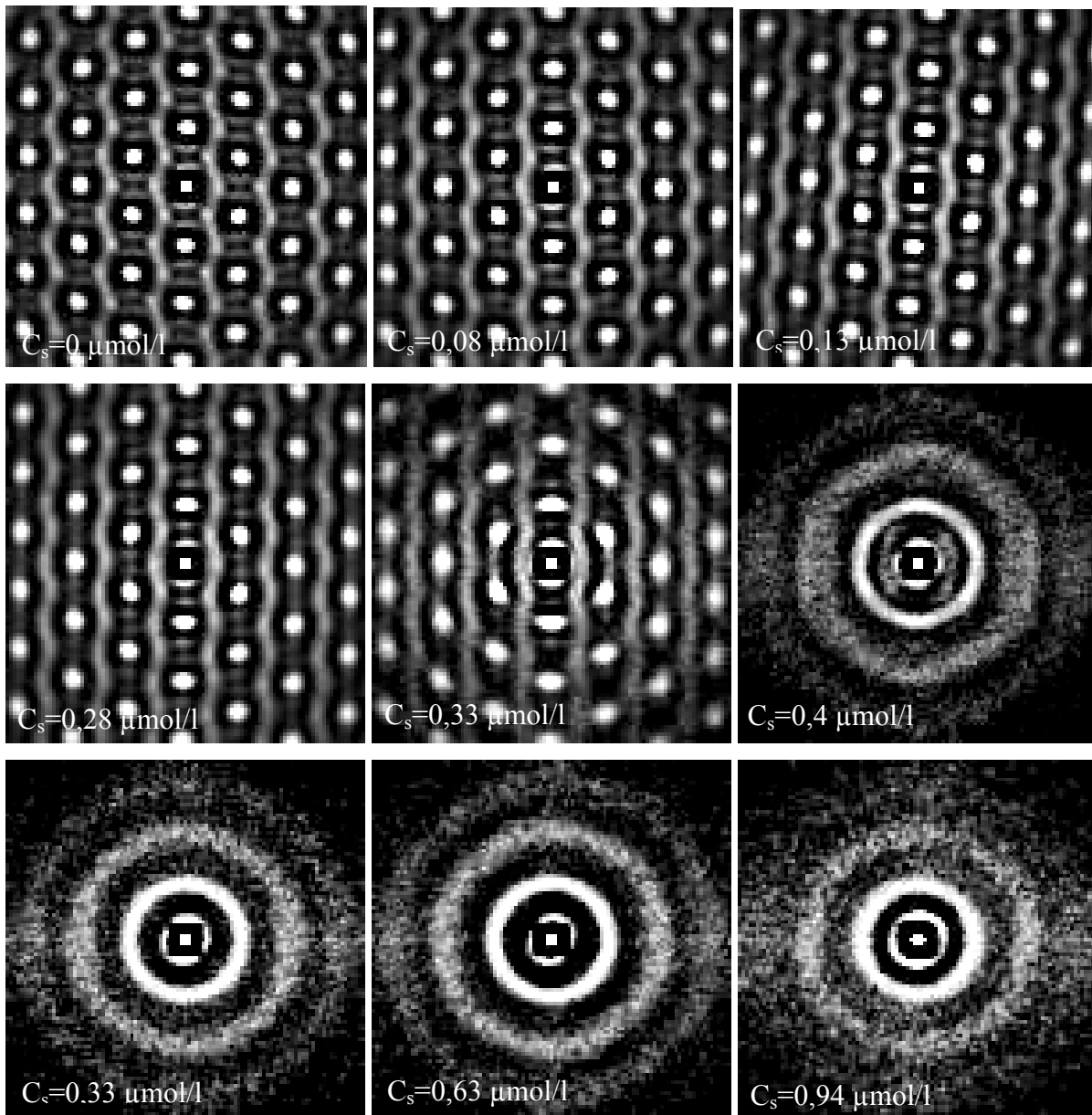


Abbildung 66: 2D-Partikelkorrelationen bei einer Scherrate von 0,89 Hz in vertikaler Richtung und verschiedenen Salzkonzentrationen. Die Aufnahmen wurden in der Nähe der unteren Zellwand gemacht. Angegeben ist jeweils die zusätzlich eingebrachte Menge an H_2CO_3 . Die Bildbreite beträgt jeweils 13,13 μm .

Mit steigender Salzkonzentration verliert die zackige Linie die ausgeprägte eckige Struktur und entspricht eher einer gewundenen Schlangenlinie. Innerhalb dieser Veränderung sind zuerst immer noch Häufungspunkte zu erkennen, die aber bei einer Salzkonzentration von 0,33 $\mu\text{mol/l}$ nicht mehr wahrnehmbar sind. Die Häufungspunkte sind hier stark verknüpft mit der eckigen Struktur der Linien. Bei 0,4 $\mu\text{mol/l}$ sind innerhalb des fluiden Rings noch Reste der Linien sichtbar. Die Interebenenkorrelation in den gewundenen Pfaden inklusive der Häu-

fungspunkte und die Intraebenenkorrelation in den hexagonalen Positionen scheinen hier gleichmäßig zurückzugehen. Der Zusammenhang zwischen der Struktur innerhalb einer Ebene und des Bewegungsmechanismus wird über die Wechselwirkung der Partikel vermittelt. Je stärker die Lokalisierung in einer Ebene ist, desto stärker muss die Nachbarebene beim Gleiten ausweichen. Entsprechend Abbildung 18 bedeutet dies, dass die Minima der potentiellen Energie tiefer werden und die Energie kT der Partikel nur ausreicht, um Positionen in der sehr schmalen Talsohle zu erreichen. Mit dem Zusammenbrechen der Intraebenenstruktur bricht auch die Interebenenstruktur zusammen.

Die 2D-Partikelkorrelationen aus Abbildung 66 sind im Nahbereich der unteren Zellwand aufgenommen worden (untere drei Ebenen). In Abbildung 67 sind für die Salzkonzentrationen $0,33 \mu\text{mol/l}$ und $0,4 \mu\text{mol/l}$ 2D-Partikelkorrelationen aus der Mitte der Zelle abgebildet. Im Vergleich zu den zellwandnahen 2D-Partikelkorrelationen sind die wesentlichen Charakteristika identisch. Bei einer Salzkonzentration von $0,33 \mu\text{mol/l}$ ist der fluide Ring in Wandnähe etwas ausgeprägter als in der Zellmitte. Bei einer Salzkonzentration von $0,4 \mu\text{mol/l}$ ist in der Zellmitte keine hexagonale Struktur auf dem fluiden Ring beobachtbar und im Interebenenbereich ist keine Korrelation festzustellen.

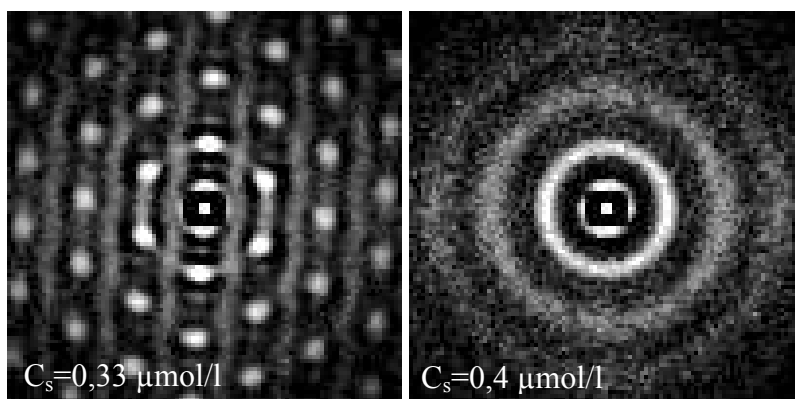


Abbildung 67: 2D-Partikelkorrelationen bei einer Scherrate von $0,89 \text{ Hz}$ und zwei verschiedenen Salzkonzentrationen. Die Aufnahmen wurden in der Mitte der Zelle gemacht. Angegeben ist jeweils die zusätzlich eingebrachte Menge an H_2CO_3 .

Um den Wandeinfluss genauer darzustellen ist in Abbildung 68 für eine Scherrate von $7,09 \text{ Hz}$ eine Reihe von 2D-Partikelkorrelationen wiedergegeben. Es sind acht Paare von 2D-Partikelkorrelationen gezeigt, jeweils bei der im oberen Bild angegebenen Salzkonzentration. Die obere 2D-Partikelkorrelation wurde jeweils in der Zellmitte aufgenommen und die untere an der unteren Zellwand. Im Unterschied zu der Bildreihe bei einer Scherrate von $0,89 \text{ Hz}$ sind bei dieser höheren Scherrate nur bei minimaler Salzkonzentration in der Zellmitte hexagonale Strukturen zu finden. An der Zellwand sind die hexagonalen Strukturen im Intraebenenbereich bis zu einer Salzkonzentration von $0,2 \mu\text{mol/l}$ erkennbar. Zwischen $0,13 \mu\text{mol/l}$

und $0,23 \mu\text{mol/l}$ ist der Übergang von einer hexagonalen Struktur in eine fluide Struktur zu beobachten. Die hexagonalen Häufungspunkte verbreitern zunächst bis sie einen durchgehenden Ring bilden, der allerdings eine leichte sechseckige Verzerrung aufweist. Bei einer Salzkonzentration von $0,2 \mu\text{mol/l}$ sind auch die Häufungspunkte höherer Ordnung durch die Verbreiterung verbunden, zeigen aber immer noch die sechseckige Form. In diesem Konzentrationsbereich existiert eine hexagonale Struktur in den Ebenen, doch ist im Interebenenbereich keinerlei Korrelation zu einer Nachbarebene feststellbar. Diese Beobachtung kann im Sinne von vollständig frei-gleitenden Lagen interpretiert werden. Für höhere Salzkonzentrationen treten vollständige fluide Ringe auf. Mit steigender Salzkonzentration werden die fluiden Ringe höherer Ordnung schwächer und der erste Ring wird deutlich kleiner.

Die 2D-Partikelkorrelationen aus der Zellmitte zeigen bereits ab einer Salzkonzentration von $0,13 \mu\text{mol/l}$ eine fluide Struktur. Auffällig an allen fluiden Ringen erster Ordnung aus der Zellmitte sind die Maxima in Scherrichtung. Bei einer Salzkonzentration von $0,13 \mu\text{mol/l}$ sind sechs leichte hexagonale Maxima wahrzunehmen. Die Maxima in Scherrichtung sind hier wesentlich ausgeprägter als die Maxima senkrecht zur Scherrichtung.

Die Maxima in Scherrichtung sind auch bei erhöhter Salzkonzentration erhalten, wenn die fluiden Ringe an Stärke verlieren. Augenfällig sind auch die seitlichen Maxima im Interebenenbereich neben dem Zentrum. Diese erscheinen, wie die Maxima auf dem fluiden Ring, vorwiegend in der Zellmitte. Die Maxima in Scherrichtung zeigen nach Zerfallen der hexagonalen Struktur in den Scherebenen eine in Scherrichtung fortbestehende lineare Ordnung an. Die Reichweite dieser linearen Ordnung beträgt allerdings nur wenige Partikelabstände.

Die seitlichen Maxima könnten eine Folge der linearen Korrelation in der nächsten Scherebene sein, doch ist die Position der Maxima senkrecht zur Scherrichtung derzeit noch nicht erklärbar. Im Rahmen einer rein repulsiven, elektrostatischen Wechselwirkung ist die Position neben dem Zentrum innerhalb der Scherebene sowie in einer Nachbarscherebene ungünstig, da die Wechselwirkung in der Nähe einer kristallinen Gleichgewichtsposition geringer wäre.

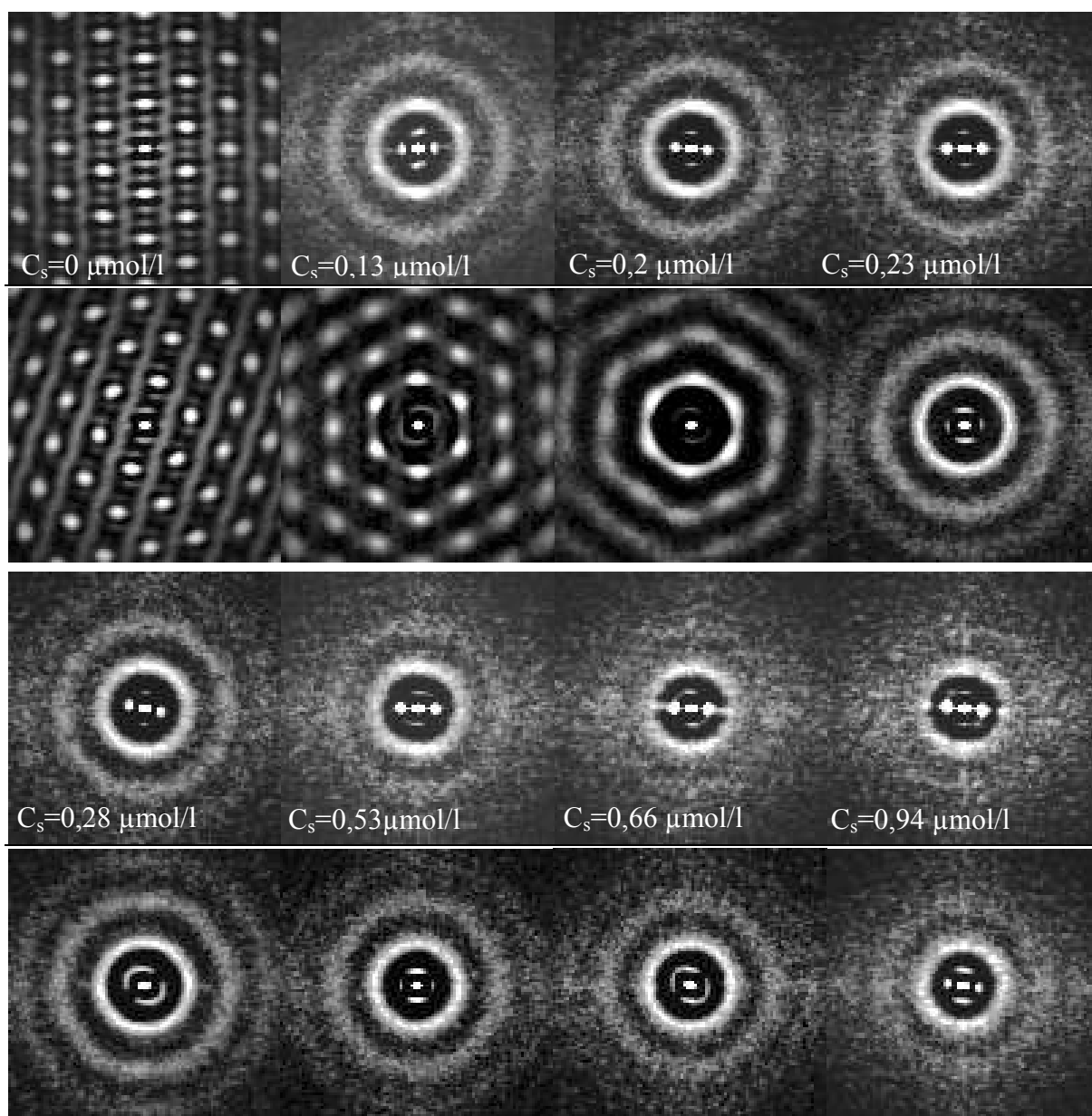


Abbildung 68: 2D-Partikelkorrelationen bei einer Scherrate von 7,09 Hz und verschiedenen Salzkonzentrationen. Die Aufnahmen wurden in der Mitte (jeweils oberes Bild mit Salzkonzentration) und an der Zellwand (jeweils unteres Bild ohne Salzkonzentration) der Zelle gemacht. Die Salzkonzentration gilt für beide Bilder. Angegeben ist jeweils die zusätzlich eingebrachte Menge an H_2CO_3 .

Die Maxima zeigen allerdings, dass an dieser Position die Wahrscheinlichkeit ein Partikel anzutreffen, sehr hoch ist. Die Ursache für die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit kann in der hydrodynamischen Wechselwirkung gesucht werden. Die Partikel befinden sich in einem Scherfeld in dem sich die Partikel mitbewegen und eine Eigenrotation durchführen. Im Inertialsystem eines Partikels ändert das Geschwindigkeitsfeld um das Partikel in Richtung des Schergradienten das Vorzeichen, wodurch die Eigenrotation hervorgerufen wird. Ein Nachbar-Partikel in Richtung des Schergradienten führt die gleiche Rotation aus, doch sind die Scherfelder auf der Verbindungslinie entgegengesetzt. Hier könnte unter Berücksichtigung

der Gesetzmäßigkeiten der Hydrodynamik eine gegenseitige Anziehung der Partikel entstehen und somit für eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der beobachteten Position beim Passieren der Partikel sorgen. Dies könnte als eine Quasianziehung der Partikel, vermittelt durch das Scherfeld, gesehen werden, kann aber hier leider nicht durch Berechnungen belegt werden und sollte durch Simulationen weiter untersucht werden. Ein Hinweis auf eine Wechselwirkung von Partikeln in unterschiedlichen Scherebenen ist das Faktum, dass die Häufungspunkte nur in der Zellmitte beobachtet werden. Die Zellwand scheint den Effekt in ihrer Nähe zu unterdrücken oder wenigstens zu höheren Salzkonzentrationen zu verschieben.

Die hexagonale Intraebenenstruktur ist an der Zellwand wesentlich länger zu beobachten als in der Zellmitte. Ebenso sind die fluiden Strukturen an der Zellwand immer stärker ausgeprägt als in der Zellmitte. Insgesamt zeigen sich an der Wand die gleichen Veränderungen nur jeweils bei größeren Salzkonzentrationen. Hier zeigt die Wand scheinbar einen stabilisierenden Effekt auf die Ebenenstruktur in den nächsten Partikelebenen. Ebensolches wurde bei einer Scherrate von 0,89 Hz registriert. Die Zellwand als ebene Struktur fördert in ihrer Nähe die Ausbildung einer Struktur mit ähnlicher Symmetrie, welche in den Partikelebenen zu finden ist. Die Stabilisierung durch die Wand verliert nach einigen Ebenen die Wirkung.

Zusammenfassend ist ein gradueller Übergang in den 2D-Partikelkorrelationen von einer hexagonal gleitenden Struktur zu einer fluiden Struktur festzustellen. Die Hauptcharakteristika sind hierbei Häufungspunkte auf Zick-Zack Pfaden, Zick-Zack Pfade ohne Häufungspunkte, hexagonale Intraebenenstruktur mit freiem Gleiten und fluide Struktur. Die ersteren beziehen sich speziell auf die Interebenenstruktur und die beiden letzteren auf die Intraebenenstruktur. Die identifizierten Bewegungsmechanismen sind rastend-gleitend, frei-gleitend (ohne Häufungspunkte), vollständig frei-gleitend (ohne Interebenenkorrelation) und ungeordnet gleitend in einer fluiden Struktur.

5.3.3 Strukturelle Betrachtungen

Die Partikelkorrelationen in Abbildung 69 zeigen detailliert den Einfluss der Salzkonzentration auf die Struktur. Gezeigt sind die Partikelkorrelationen für die Scherraten 1,4 Hz und 7,09 Hz jeweils an der Zellwand und in der Zellmitte für verschiedene Salzkonzentrationen. Die Partikelkorrelationen sind durch die Mittelwerte für $r > 3 \mu\text{m}$ normiert. Der Zentralpeak bei $r=0 \mu\text{m}$ sowie die direkte Umgebung mit dem Korrelationsloch sind im wesentlichen identisch. Oberhalb von $3,5 \mu\text{m}$ sind die Strukturen durch die radiale Mittelung beim Übergang von 2D-Partikelkorrelation zur Partikelkorrelation verfälscht und zur besseren Darstellung nicht mehr dargestellt. Es zeigen sich drei Hauptcharakteristika: das Maximum direkt außerhalb des Kor-

relationsloches bei $0,8 \mu\text{m}$, das Hauptmaximum bei etwa $2 \mu\text{m}$ (Interebenenbereich) und der Bereich um $1,2 \mu\text{m}$ (Intraebenenbereich).

Für eine Scherrate von $1,4 \text{ Hz}$ ist der Randbereich des Korrelationsloches im wesentlichen unverändert. Das Hauptmaximum zeigt mit steigender Salzkonzentration, wie durch die Pfeile angedeutet, eine Erniedrigung des Maximumwertes, sowie eine Verschiebung zu kleineren Abständen. Bei geringen Salzkonzentrationen ist um das Maximum eine Erniedrigung der Häufigkeiten als klar abgrenzbare Minima erkennbar. Diese Partikelkorrelationen entsprechen klar abgegrenzten hexagonalen Strukturen in der 2D-Partikelkorrelation. Die Minima verlieren durch die Überlagerung mit den Häufigkeiten aus dem Interebenenbereich an Tiefe. Der Bereich am Rande des Korrelationsloches zeigt nur leichte Veränderungen der Häufigkeiten. Im Interebenenbereich bei $1,2 \mu\text{m}$ ist eine Erniedrigung der Häufigkeiten mit steigender Salzkonzentration zu beobachten. Dies ist der Bereich in dem die Häufigkeiten der Partikel von Nachbarebenen registriert werden. Mit steigender Salzkonzentration sinken die gemessenen Häufigkeiten. Das lokale Maximum geht langsam über in das Minimum des Hauptmaximums bei großen Salzkonzentrationen. Dies ist Ausdruck des Verlusts an Korrelation unter verschiedenen Ebenen. Die resultierende Struktur für höchste Salzkonzentrationen ist das Fluid. Die wichtigsten Charakteristika der Partikelkorrelation sind an der Zellwand und in der Zellmitte identisch. Die Ausprägung des Hauptmaximums und des Interebenenbereichs ist jedoch an der Zellwand deutlich stärker. Die gleiche Struktur der Partikelkorrelation scheint sich an der Wand erst bei höheren Salzkonzentrationen einzustellen.

Bei einer Scherrate von $7,09 \text{ Hz}$ ist die Verschiebung des Maximums mit steigender Salzkonzentration zu kleineren Werten, sowie die Erniedrigung der Maximalwerte zu sehen. Die Struktur im Interebenenbereich ist hier nicht so deutlich ausgeprägt wie bei $1,4 \text{ Hz}$. Es zeigt sich auch hier der deutliche Wandeinfluss mit ausgeprägteren Maxima. In der Zellmitte dominieren hier die fluiden Strukturen.

Die Absolutwerte der nächste Nachbar Abstände liegen für die seitlichen Partikelpositionen bei $2,25\text{-}2,3 \mu\text{m}$. Abgesehen von den Werten bei einer Scherrate von $3,5 \text{ Hz}$ zeigt sich tendenziell eine Verringerung der nächste Nachbar Abstände mit steigender Salzkonzentration. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei ungescherten fluiden Suspensionen in Kapitel 5.2.1. Dort verlagert sich das Maximum des fluiden Struktur factors im reziproken Raum mit steigender Salzkonzentration zu größeren Werten des Streuvektors q .

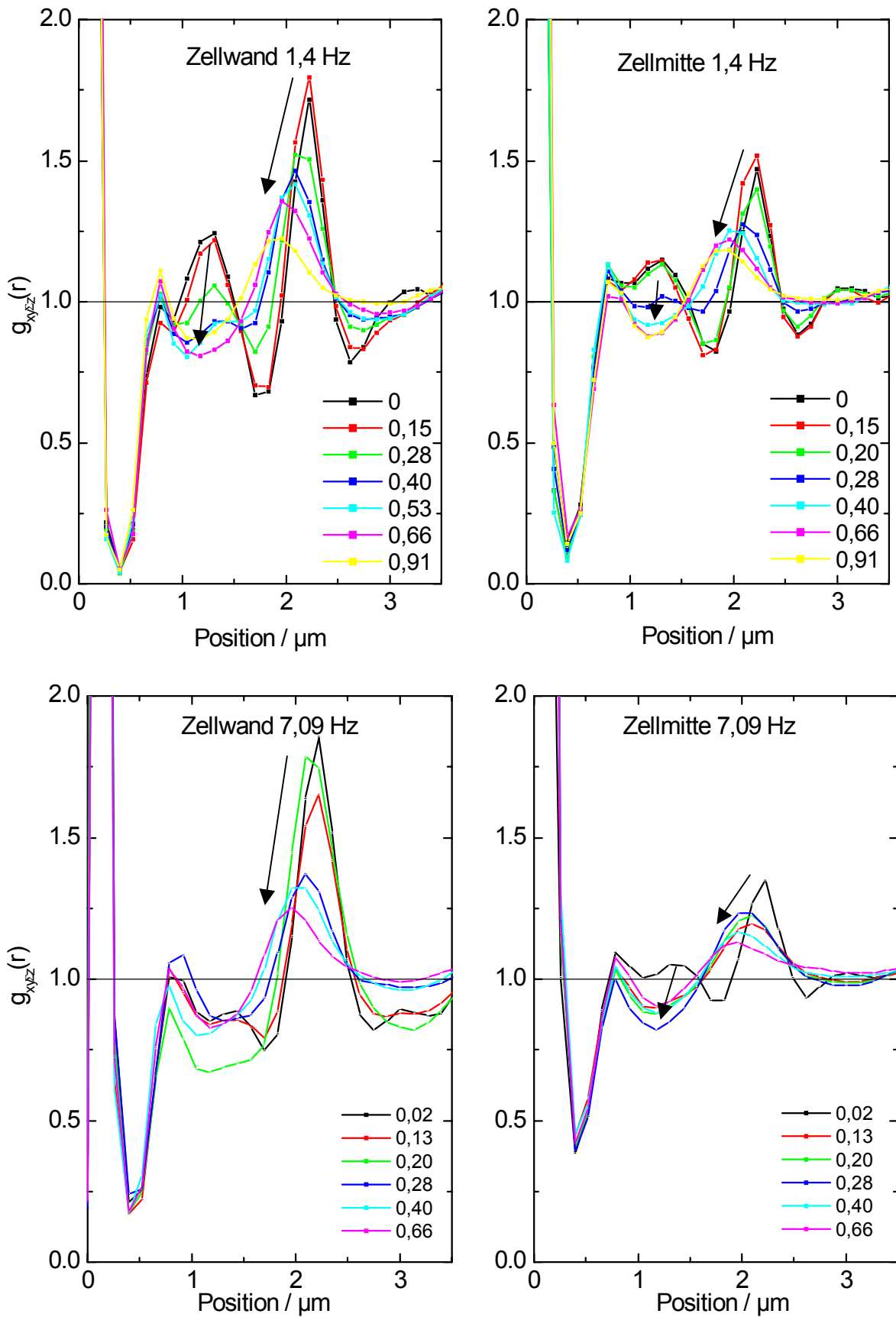


Abbildung 69: Partikelkorrelationen an der Zellwand und in der Zellmitte für zwei Scherraten und verschiedenen Salzkonzentrationen (Angaben in $\mu\text{mol/l H}_2\text{CO}_3$)

Wie schon erwähnt, sind die Partikelkorrelationen geeignet, radialsymmetrische Strukturen zu beschreiben. Hier wird allein schon durch die Häufigkeitsverteilung im Interebenenbereich in Form von Schlangenlinien entlang der Scherrichtung die Radialsymmetrie gebrochen. Die Analyse der Maxima im Intraebenenbereich setzt voraus, dass die Maxima gleiche Abstände vom Zentrum haben. Um dies genauer zu analysieren, wurden bei allen 2D-Partikelkorrelationen die Maxima erster Ordnung untersucht.

Sofern sich ein Maximum feststellen lässt, wurde anhand eines gewichteten Mittels der Schwerpunkt des Maximums als mittlere Position der Partikel ermittelt. Die Maxima auf den fluiden Ringen wurden ebenso ausgewertet, sofern sie erkennbar waren. Die ermittelten Positionen sind in Abbildung 70 für alle Scherraten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration aufgetragen. Salzkonzentrationen ohne Datenpunkt zeigten keine feststellbaren Maxima und können als vollständig fluid betrachtet werden.

Die Partikelpositionen geben innerhalb der Scherebenen den Abstand zum nächsten Nachbarn wieder. Rot-geschlossen dargestellt sind die Positionen, welche an der Zellwand aufgenommen wurden und blau-offen sind die Positionen aus der Zellmitte. Die Quadrate (■) entsprechen den Nächsten-Nachbarn in Scherrichtung (10). Die Dreiecke (▲) und Kreise (●) entsprechen den Positionen rechts (01) und links (-11) von der Scherrichtung. Eine hexagonale Struktur in den Scherebenen sollte für alle Partikelpositionen den gleichen radialen Abstand liefern. Beobachtet wird, besonders bei 0,89 Hz und 1,4 Hz, ein geringerer Abstand der Partikelpositionen in Scherrichtung (10) {■}. Die (10) Positionen in Scherrichtung liegen ca. 5% näher am Zentrum als die seitlichen Positionen. Es liegt also keine echte hexagonale Struktur vor, sondern eine verzerrte hexagonale. Eine andere Ordnung, wie die bcc Struktur kann hier ausgeschlossen werden, da das Abstandsverhältnis der nächsten und übernächsten Nachbarn in der bcc (110) Ebene 1,37 beträgt und in Scherrichtung nicht symmetrisch ist. Die Symmetrie in der Position der seitlichen Partikel ist innerhalb der Auflösung bei allen Scherraten zu erkennen.

Betrachtet man die unterschiedliche Anzahl von beobachteten hexagonalen Strukturen, so ist mit wachsender Scherrate ein Rückgang der hexagonalen Strukturen feststellbar. Die hexagonalen Strukturen verschwinden bei immer niedrigeren Salzkonzentrationen. Dieser Effekt ist an der Zellwand jeweils verzögert. Dies ist wie erwähnt auf den strukturerhaltenden Einfluss der Wand zurückzuführen. In allen Bereichen in denen in der Zellmitte keine hexagonale Struktur mehr erkennbar ist, zeigt sich an der Zellwand eine Annäherung der Abstände. Die Verzerrung der hexagonalen Strukturen geht zurück.

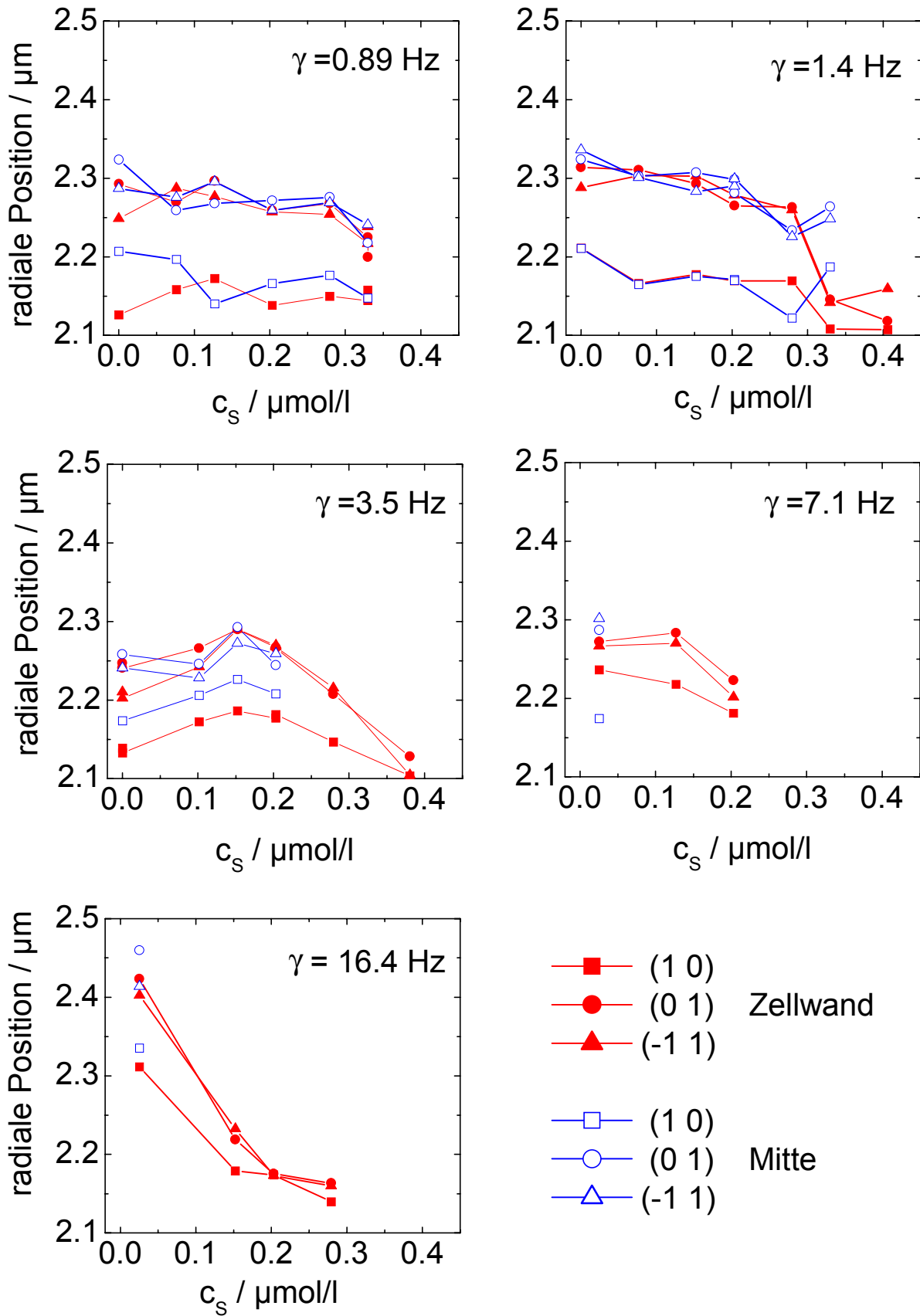


Abbildung 70: Radiale Position der hexagonalen Maxima in den 2D-Partikelkorrelationen für verschiedene Scherraten und Salzkonzentrationen.

Abgesehen von geringen Salzkonzentrationen bei einer Scherrate von 3,5 Hz zeigt sich mit steigender Salzkonzentration eine Verringerung des Abstandes der Maxima. Im Gegensatz zu dem Verhalten im fluiden Fall, welches Resultat einer Veränderung der Struktur der Partikelkorrelationsfunktion ist (siehe Kapitel 2.2), verändert sich die verzerrt hexagonale Struktur nicht. Dies heißt bei erhaltener Partikelzahldichte, dass mit Verringerung des Partikelabstandes in einer Ebene der Ebenenabstand der Nachbarebenen vergrößert wird. Die festgestellte Vergrößerung des Ebenenabstandes liegt bei einer Scherrate von 0,89 Hz und 1,4 Hz im Bereich von 2%. Bei 3,5 Hz Scherrate ist zuerst ein Anstieg des Abstandes und anschließend ein Abfall entsprechend den kleineren Scherraten sichtbar. Ein Abfall des Abstandes von ca. 10% ist bei einer Scherrate von 16,4 Hz an der Wand zu beobachten. Bei Tomita et al. [77] wurde anhand der Bragg-Reflexe ebenfalls eine Asymmetrie der hexagonalen Struktur unter Scherung festgestellt. Die Asymmetrie zeigt die gleiche Stauchung wie im vorliegenden Fall, sowie eine Kompression der Ebenenstruktur im Bereich von 1,5% – 10%. Dies entspricht einer Verringerung der mittleren Partikelabstände im Realraum, wie es auch hier direkt beobachtet wird.

Die Absolutwerte der Partikelpositionen zeigen hier im Allgemeinen zu hohe Werte für eine nominelle Partikelkonzentration von $0,15 \mu\text{m}^{-3}$. Zum Vergleich sind bei dieser Partikelkonzentration die nächste Nachbar Abstände einer (111) Ebene im fcc Kristall $2,11 \mu\text{m}$, im bcc Kristall in einer (110) Ebene $2,05 \mu\text{m}$ in (-111) Richtung und $2,37 \mu\text{m}$ in (001) Richtung und im Fluid $1,88 \mu\text{m}$. Dies kann auf eine Diskrepanz zwischen zugegebener Partikelzahl und tatsächlich vorhandener Partikelzahl zurückgeführt werden. Zu Beginn der Präparation wird eine Stammsuspension von etwa 8% Volumenbruch zugegeben. Durch Koagulation der Partikel und Ausfiltern des Koagulats im Ionentauschergefäß sinkt im Allgemeinen die Partikelkonzentration innerhalb mehrerer Tage um bis zu 15%. Eine realistische Partikelzahlbestimmung ist innerhalb eines Experimentes daher nur durch eine in situ Messung kristalliner Bragg-Reflexe möglich. Betrachtet man die Ausführungen über hexagonale Strukturen nach oder während Scherung (siehe Kapitel 3.2.4), so ist eine Messung der Partikelzahldichte nur in der bcc Phase mit einer speziell angepassten Messzelle möglich. Die vorgestellte Flachzelle ist nur bedingt geeignet, da bei den geringen Plattenabständen nur vereinzelt großflächige bcc Kristalle entstehen. Selbst diese zeigen aber eine Verbreiterung und charakteristische Verbindungslinien (siehe Kapitel 5.2.1), sodass eine exakte Positionsbestimmung des Schwerpunktes des Reflexes nicht ohne weiteres möglich wäre.

5.3.4 Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm

Die Struktur der kolloidalen Suspension unter Scherung zeigt in einer Scherebene zwei charakteristische Strukturen, verzerrt hexagonale Strukturen sowie fluide Strukturen. Um die Abhängigkeit der Strukturen von den die Suspension beeinflussenden Parametern Salzkonzentration und Scherrate darzustellen, ist in Abbildung 71 das Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm für eine Partikelkonzentration von $0,15 \mu\text{m}^{-3}$ in Abhängigkeit von Scherrate und Salzkonzentration dargestellt. Für eine zusätzliche Salzkonzentration von etwa $0,1 \mu\text{mol/l}$ wird bei dieser Partikelzahldichte im Gleichgewicht die bcc-fluid Phasengrenze erreicht. In der Abbildung ist zu erkennen, dass in weiten Bereichen eine langreichweitige zweidimensionale Ebenenstruktur dominiert. Diese ist auch für Salzkonzentrationen zu beobachten, bei denen im Gleichgewicht keine bcc kristalline Struktur, sondern eine fluide Struktur zu erwarten ist. Die Salzkonzentration, unter welcher noch eine hexagonale Struktur vorherrscht steigt mit sinkender Scherrate. Am Übergang zur fluiden Struktur (Nichtgleichgewichts-Phasengrenze) zeigt sich, dass die hexagonale Struktur an der Zellwand (\triangle) bei allen Scherraten erst bei höheren Salzkonzentrationen verschwinden als die hexagonalen Strukturen in der Zellmitte (∇). Entlang der Phasengrenze werden überall Überlagerungen von hexagonalen Maxima und fluiden Ringen registriert. Dies gilt vor allem für die Zellwand. Die fluide Struktur in Form des fluiden Rings wird fast ausschließlich gleichzeitig in der Zellmitte und an der Zellwand beobachtet.

Der Schermechanismus der kolloidalen Kristalle unter Scherung zeigt zwei Charakteristika: die Zick-Zack Bewegung der Nachbarebenen relativ zueinander und die Häufungspunkte an den Gleichgewichtspositionen von hexagonalen fcc oder hcp Kristallen. Wie an den Serien des letzten Kapitels demonstriert, sind diese Strukturen abhängig von Salzkonzentration und Scherrate. In Abbildung 72 ist das Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm des Schermechanismus gezeigt. Auch hier sind die Charakteristika des Schermechanismus mit sinkender Scherrate bei höheren Salzkonzentrationen zu finden. Dies gilt für die Beobachtung von Häufungspunkten, wie für die Zick-Zack Bewegung. Die Phasengrenzen verlaufen im Diagramm auf in etwa parallel liegenden Linien. Die Parallelität gilt auch im Vergleich mit dem in Abbildung 71 beobachteten Verlauf der Phasengrenze der hexagonalen Struktur. Der Wand-einfluss ist hier auch für die Zick-Zack Bewegung feststellbar. Beide Charakteristika des Bewegungsmechanismus sind außerhalb des bcc Gleichgewichtsbereichs anzutreffen.

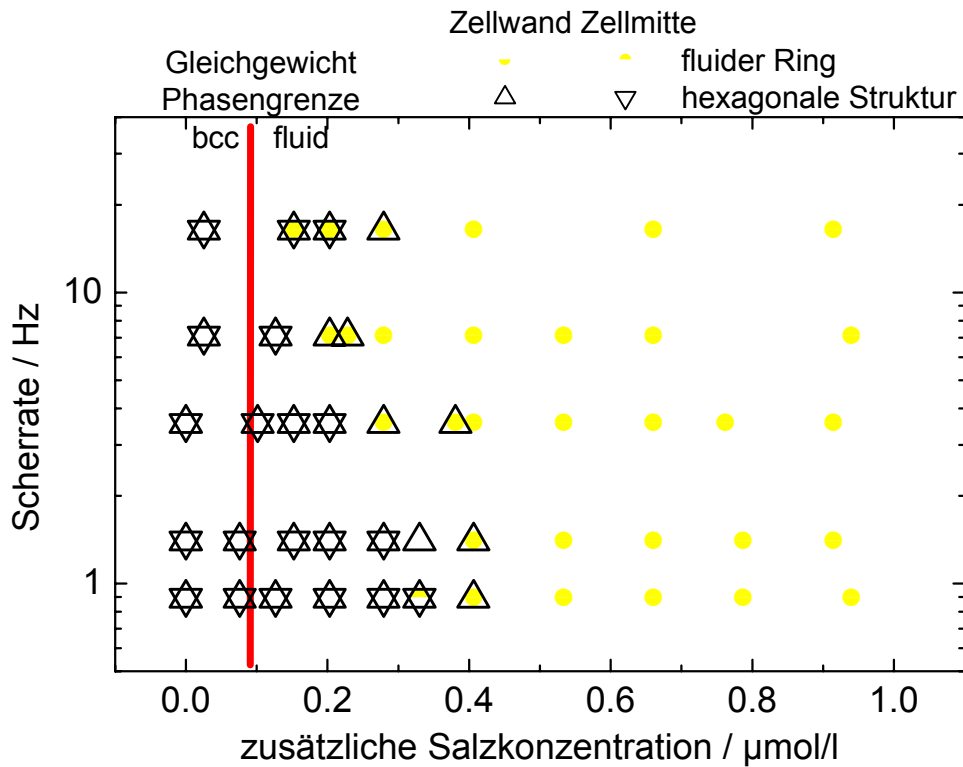


Abbildung 71: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm für die intraebenen Struktur unter Scherung in Abhängigkeit von Scherrate und zusätzlicher Salzkonzentration. Rot markiert ist die Gleichgewichts-Phasengrenze bcc-fluid.

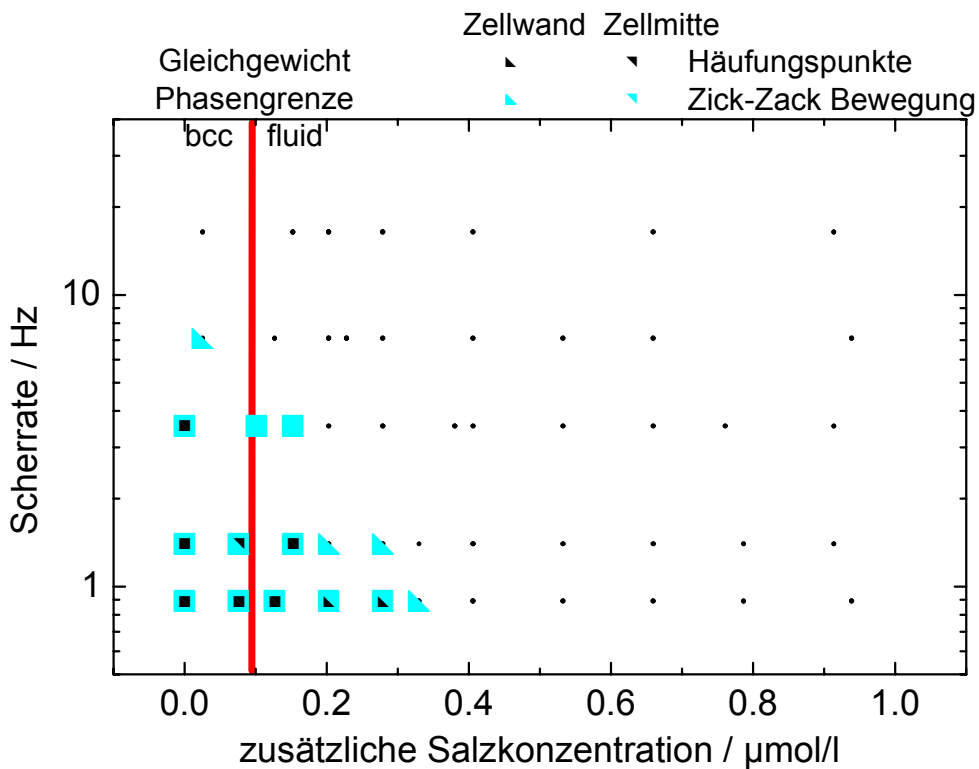


Abbildung 72: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm für die Charakteristika des Schermechanismus in Abhängigkeit von Scherrate und zusätzlicher Salzkonzentration.

Um die Phasendiagramme mit den Ergebnissen von Stevens et al. [65] zu vergleichen wird die Deborah-Zahl aus $De = \dot{\gamma} \cdot \tau$ mit τ aus F 41 berechnet. Für die Deborah-Zahl gilt somit $De \sim a^2 R$ mit dem Partikelabstand a und dem Partikelradius R . Um die Unterkühlung zu beschreiben, wird eine dimensionslose Temperatur T/T_{melting} berechnet. Da die Temperatur nicht wirklich verändert werden kann, wird entsprechend einem konstantem Boltzmann-Faktor $q\psi(r)/k_B T$ in F 2 mit dem Yukawa-Potential aus F 5, die dimensionslose Temperatur aus dem Potential bestimmt. T/T_{melting} ergibt sich aus dem inversen Verhältnis der Yukawa-Potentiale in F 2 mit T_{melting} an der Gleichgewichtsphasengrenze [65].

In Abbildung 73 sind die Datenpunkte aus Abbildung 71 und Abbildung 72 im De - T/T_{melting} Diagramm eingezeichnet. Es ist ein annähernd paralleler Verlauf der angedeuteten Phasengrenzen zu erkennen. Die Gleichgewichts-Phasengrenze ist bei $T/T_{\text{melting}}=1$ rot markiert mit dem kristallinen Bereich links und dem fluiden Bereich rechts. Hier ist unter Scherung wieder weit außerhalb des kristallinen Gleichgewichtsbereichs eine langreichweitige Struktur vorhanden. Auch sind die Schermechanismen mit einer Zick-Zack Bewegung, also einer strukturellen Kopplung der Scherebenen, bis weit in den fluiden Bereich zu beobachten.

Rot umrandet ist der Parameterbereich, der von Stevens et al. (siehe Abbildung 22) in ihrer Simulation betrachtet wurde. Es ist klar, dass hier in einem wesentlich größeren Bereich langreichweitige „kristalline“ Struktur existiert. Gemeinsam ist beiden Abbildungen der Verlauf der kristallin-fluiden Phasengrenze. Beide Phasengrenzen fallen mit steigender Temperatur zu niedrigeren Deborah-Zahlen De . Der von Stevens et al. gefundene Reentrantbereich bei hohen Deborah-Zahlen konnte hier nicht beobachtet werden. Dies kann daran liegen, dass die Scherraten noch nicht hoch genug gewählt wurden.

Ein klarer Unterschied zwischen den Simulationen von Robbins et al. und den hier vorliegenden Ergebnissen ist in den unterschiedlichen Größen der Partikel (Stevens ca. 45 nm, hier 300 nm) und den mittleren Partikelabständen (Stevens ca. 30 nm, hier ca. 2 μm) zu sehen. Diese werden in der Skalierung durch die Deborah-Zahl nur durch die Diffusion, als für die Relaxation verantwortlicher Mechanismus, berücksichtigt. Die hydrodynamische Wechselwirkung, welche von Robbins et al. vernachlässigt wurde, kann weitere Beiträge liefern, die noch nicht berücksichtigt sind. Rheologische Untersuchungen von Horn et al. [140] an ladungsstabilisierten Suspensionen ergaben, dass die rheologischen Messgrößen wenig durch die elektrostatische Partikelwechselwirkung beeinflusst werden und die Partikel hauptsächlich hydrodynamisch interagieren. Dies belegt die Bedeutung der Hydrodynamik, wenn auch die elektrostatische Wechselwirkung gegenüber den hier beschriebenen Präparationen wesentlich stärker

abgeschirmt wurde¹². Die Reskalierung durch die Deborah-Zahl sollte auf ihre Rechtmäßigkeit unter Berücksichtigung der Hydrodynamik überprüft werden.

Durch die Annahme, dass die Wechselwirkung rein elektrostatisch vermittelt wird ist die Reskalierung durch die dimensionslose Temperatur T/T_m begründet. Dies berücksichtigt die auf die Phasengrenze bezogene Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln. Die Ver-scherung bewirkt eine Auslenkung der Partikel aus den Gleichgewichtslagen. Diese Auslenkung wird durch den Verlauf respektive die Steigung der Wechselwirkung um die Gleichgewichtsposition beeinflusst. Ein Parameter der dies berücksichtigt ist der von Robbins et al. benutzte Parameter $\kappa(n)^{-3}$ [141], welcher erfolgreich zur Darstellung der Gleichgewichtsphasendiagramme benutzt wurde [142, 143, 144]. Je flacher die Steigung der Wechselwirkung ist, desto leichter kann ein Partikel aus der Gleichgewichtsposition ausgelenkt werden.

An dieser Stelle müssen beide Parameter, Wechselwirkungsenergie und Steigung, berücksichtigt werden. Zusammen mit einem die Scherung respektive die Hydrostatik beschreibenden Parameter ergäbe dies ein dreidimensionales Diagramm zur Beschreibung des Nichtgleichgewichtsdiagramms. Dies folgt auch aus den zweidimensionalen Gleichgewichtsphasendiagrammen von Robbins et al. [141] durch hinzufügen eines weiteren das Nichtgleichgewicht beschreibenden Parameters. Um einen geeigneten Parameter zu bestimmen, muss eine weitere Analyse der hydrodynamischen Wechselwirkung erfolgen.

Ein Hauptunterschied zwischen den Simulationen und den experimentellen Beobachtungen ist in der Klassifizierung der Struktur zu sehen. Die Simulationen von Robbins et al. betrachten nur kristalline und fluide Strukturen, ohne auf die Schermechanismen einzugehen.

Die experimentellen Beobachtungen zeigen ein weit komplexeres Verhalten der gescherten Suspensionen. Anhand der Schercharakteristika ist hier ein Übergang von rastend-gleitend, frei-gleitend zu fluid zu beobachten. Hier kann nicht entschieden werden in wie weit ein echter Phasenübergang vorliegt. Es scheint hier eher ein gradueller Wechsel des den Schermechanismus bestimmenden Parameters von der Elektrostatik zur Scherung vorzuliegen.

¹² Verschiedene elektrostatische Wechselwirkungspotentiale können durch den Parameter κR als Produkt aus Partikelradius R und Abschirmlänge κ^{-1} beschrieben werden. Bei Horn et al. beträgt dieser dimensionslose Parameter minimal 3,5. Bei den hier präparierten Suspensionen liegt dieser Parameter für die vollentsalzten Suspensionen mit Werten von etwa $\kappa R=0,2$ wesentlich niedriger.

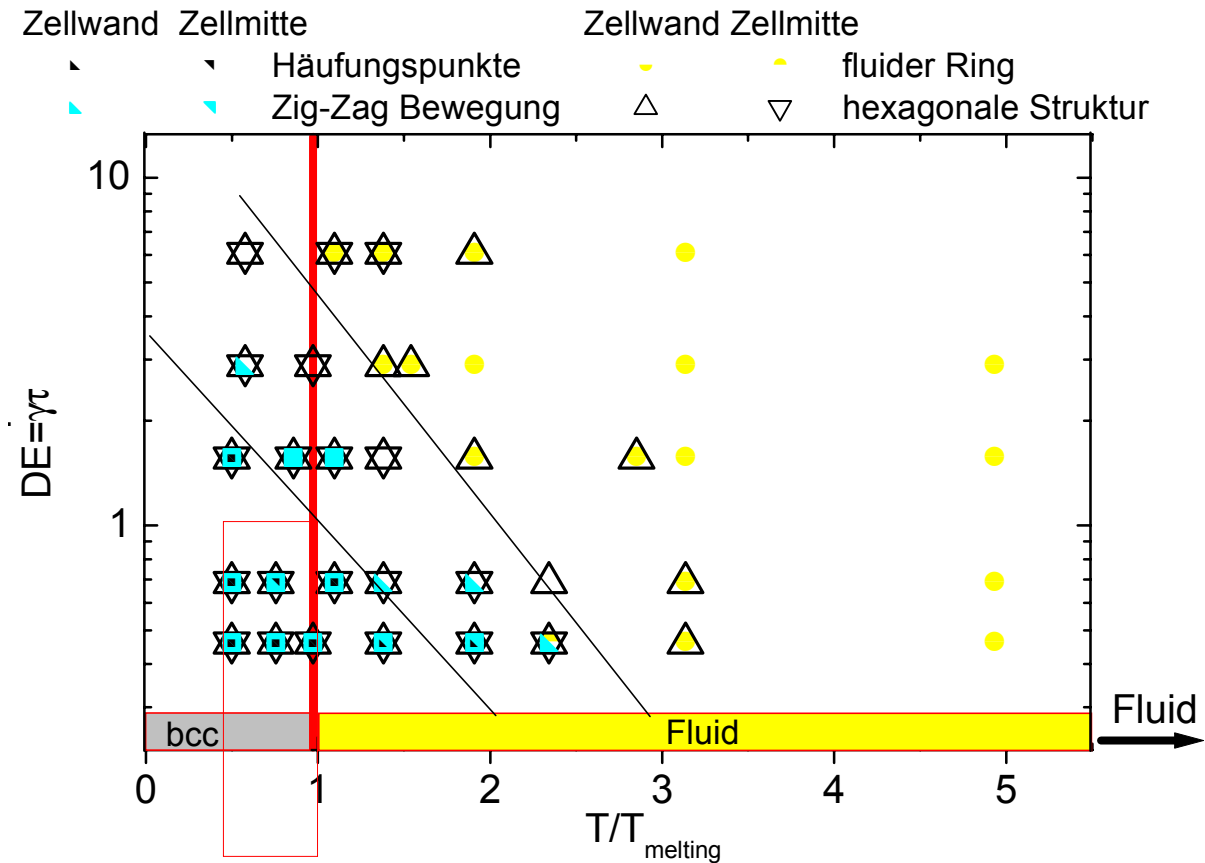


Abbildung 73: Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm der Schercharakteristika in Abhängigkeit von Deborah-Zahl und relativer Unterkühlung der Suspension T/T_{melting} . Der fluide Bereich kann zu größeren T/T_{melting} fortgesetzt werden. Das rot umrandete Gebiet stellt den Parameterbereich von Stevens et al. dar (siehe Abbildung 22) [65].

Bei niedrigen Scherraten kann ein gescherter Kristall in die durch die Elektrostatik der Partikel bedingten kristallinen Gleichgewichtspositionen einrasten. Bei steigenden Scherraten wird die Bewegung der Partikel immer weniger durch die Gleichgewichtspositionen bestimmt, obwohl die hexagonal verzerrte Ebenenstruktur noch erhalten bleibt. Bei höheren Scherraten wird die Hydrodynamik immer bedeutsamer bis sie bei hohen Scherraten ein vollständiges aufschmelzen bewirkt. Die Intraebenenstruktur wird weiterhin länger durch die Elektrostatik bestimmt als die Interebenenstruktur. Hier liegt die Vermutung nahe, dass innerhalb einer Ebene, in welcher sich die Partikel relativ zueinander nicht bewegen, die elektrostatische Wechselwirkung auch im stark verscherten Fall dominiert. Erst wenn durch die Scherung induzierte Fluktuationen senkrecht zur Scherebene zu groß werden, bricht auch die Intraebenenstruktur auf.

Die Hydrodynamik kann dieses Verhalten entweder verzögern, indem sie die Intraebenenstruktur stabilisiert, oder sie bewirkt und verstärkt erst die Fluktuationen, welche zur Destabilisierung führen. Da in den hier gemachten Beobachtungen die Ebenenstruktur bis weit in den fluiden Bereich des Gleichgewichtsphasendiagramms beobachtet wird kann von einer

stabilisierenden Wirkung ausgegangen werden. Dies kann einerseits auf eine direkte Wirkung zurückgeführt werden oder auf eine indirekte Wirkung. Die indirekte Wirkung kann z. B. dadurch vermittelt werden, dass unter Scherung die gescherten Ebenen senkrecht zur Scherrichtung einen größeren Abstand haben und dadurch die Partikel in den Ebenen dichter zusammenrücken müssen. Durch den veränderten Abstand wird auch die elektrostatische Wechselwirkung verändert. Ebenso ist hier die beobachtete Asymmetrie bzw. Stauchung der hexagonalen Struktur zu berücksichtigen.

Eine eingehende Untersuchung der Bedeutung von Elektrostatik und Hydrodynamik kann nur durch die Simulation unter Berücksichtigung beider Wechselwirkungen erfolgen. Insbesondere sollten in den Simulationen die vorliegenden Strukturen und Bewegungsmechanismen stärker berücksichtigt werden, um den Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen. Eine einfache Aussage wie kristallin bzw. fluid reicht für die komplexen Schermechanismen kristalliner und fluider Suspensionen unter Scherung nicht aus.

6 Morphologie und Entwicklung der Gleichgewichtsphase nach Scherung

6.1 Morphologie unter Scherung

Die bisherigen Untersuchungen fanden auf einer Längenskala statt, in welcher die Scherrate in Betrag und Richtung als konstant angesehen werden konnte. Zur Untersuchung des Einflusses von Orientierung und Scherrate auf die Morphologie muss eine Methode gewählt werden, die strukturelle Unterschiede auf großen Längenskalen sichtbar macht. Abbildung 74 zeigt eine Aufnahme mittels Bragg-Mikroskopie unter Scherung. Die Aufnahme mit diesem großen Maßstab (Bildbreite 11,45 mm) erfolgt mit der Bertrandlinse als abbildende Linse und einer zusätzlichen Zerstreuungslinse in der Anschraubebene des Objektivrevolvers. Die Zerstreuungslinse verlegt die Objektebene der Bertrandlinse in die Ebene der Scherzelle. Durch diese nicht optimierte Vorgehensweise ist im Randbereich der Abbildung der Bildwölbungsfehler in Form von unscharfen Bereichen beobachtbar. Die Beleuchtung erfolgt entsprechend Abbildung 39 seitlich unter einem Winkel, der das ungestreute Licht am Objektiv vorbeiführt. An der Bildentstehung teilnehmendes Licht ist lokal an einem Objektpunkt in die Objektivapertur gestreutes Licht. Liegt eine kristalline Struktur vor, so ist die Orientierung der Struktur relativ zu Beleuchtungsrichtung und Betrachtungsrichtung des Objektivs maßgebend für die unter der Bragg-Bedingung ins Objektiv gestreuten Lichtanteile. Dies zeigt Abbildung 39 anhand des Streubildes einer hexagonalen Struktur. Deutlich ist dort ein Bragg-Reflex im Zentrum zu sehen, welcher bei kleiner Apertur die Bildentstehung maßgebend bestimmt. Drehung der Objektstruktur bewirkt eine Drehung des Streumusters und dadurch die Veränderung der ins Objektiv gestreuten Lichtanteile in Intensität und Farbzusammensetzung.

Im Bild ist eine sternförmige Anordnung gleichfarbiger Bänder zu sehen. Im Zentrum der Anordnung liegt das Drehzentrum der Platte-Platte Anordnung. Es ist eine annähernd sechszählige Symmetrie zu erkennen. Eine eindeutige Symmetrie ist nicht zu erwarten, da der Winkel zwischen Beleuchtungsrichtung und Beobachtungsrichtung innerhalb der Abbildung variiert und dadurch die Reflexe leicht aus der Objektivapertur verschoben werden. Deutlich wird dies auch an den im linken Bildbereich erkennbaren rötlichen Farbbändern, welche in der rechten Bildseite nicht auftauchen. Im Bild werden auch leichte Verschiebungen der Farbbän-

Farbbänder deutlich, die auf eine inhomogene Scherung hindeuten. Im Bereich der im Vorfeld gemachten Messungen (5 mm rechts vom Zentrum) ist eine relativ gute Homogenität zu beobachten. Im gesamten Bild kann für Ortsbilder mit einer Größe von 0,1 mm eine gleichmäßige Orientierung festgestellt werden.

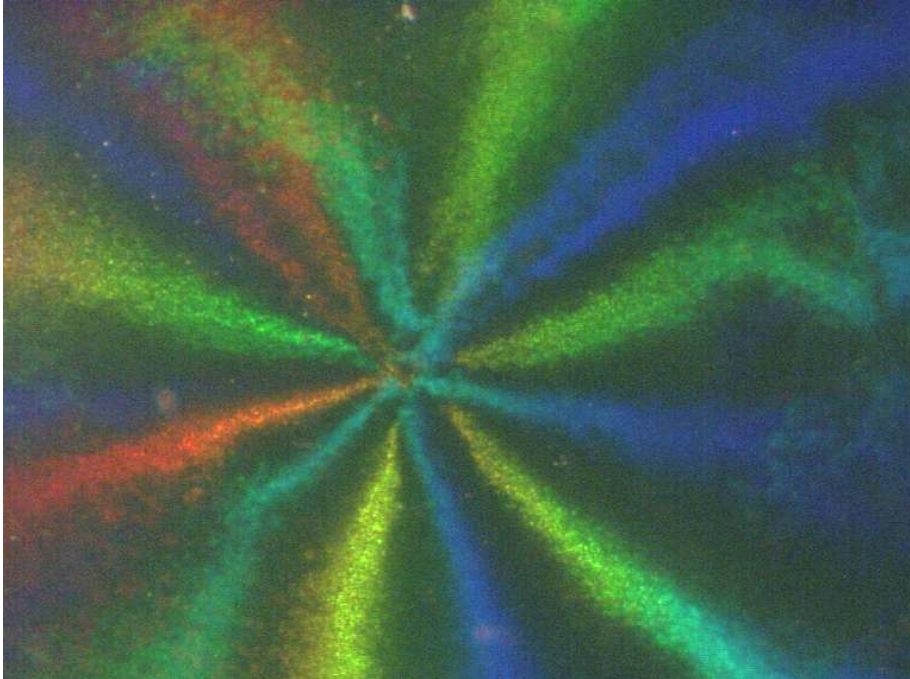


Abbildung 74: Bragg-Mikroskopie mit einem großen Ausschnitt des Platte-Platte Rheometers. Die Bildbreite beträgt 11,45 mm. In der Mitte ist das Drehzentrum zu erkennen.

Um die lokale Morphologie unter Scherung zu untersuchen wurde unter obigen Beleuchtungsbedingungen Aufnahmen mit einer größeren Auflösung aufgenommen. Abbildung 75 zeigt diese exemplarisch für eine Scherrate von 0,7 Hz (links), 3,4 Hz (mitte) und 6,8 Hz (rechts). Es sind lokal keine großen gleichfarbigen Domänen erkennbar, welche in einer definierten Anordnung gemeinsam scheren. Vielmehr ist eine Anhäufung kleiner Bereiche ähnlicher Farbe zu erkennen, deren Körnigkeit mit wachsender Scherrate kleiner wird¹³. Hier wird wieder die Komplexität der Schermechanismen deutlich. Der Schermechanismus zwischen benachbarten Ebenen entspricht den Darstellungen des vorhergehenden Kapitels. Die Scherung eines Ebenenstapels lässt ein inkohärentes Scheren nach den beschriebenen Mechanismen vermuten. Dabei sollte die Ebenenanordnung ständig wechseln. Die Größe und auch der Schermechanismus kohärent scherender Bereiche ist dabei stark von den Scherbedingungen

¹³ Die Aufnahmen wurden farblich aufgebessert und der Kontrast wurde verbessert, um die Unterschiede zu verdeutlichen. Eine Quantifizierung der Farbinformation war nicht möglich, da eine Konvertierung zu Graustufenbildern die Farbinformation vernichtet. Des Weiteren ist eine Klassifizierung im Farbraum durch die Komplexität der Farbinformation bei Bragg-Reflexen nicht möglich gewesen.

abhängig. Stevens et al. fanden in ihrer Simulation keine Abhängigkeit ihrer Ergebnisse von einer Einschränkung der Oszillationen senkrecht zur Scherrichtung und Geschwindigkeitsgradient [65]. Ein fcc Kristall ohne Stapelfehler schert allerdings nach den gezeigten Schermechanismen in allen Ebenen in die gleiche Richtung relativ zur Nachbarebene (Abbildung 18, Kapitel 3.2.3). So besetzen in einen solchen unverzwilligten fcc Kristall die Nachbarebenen immer z. B. die B Position. Die Nachbarebenen scheren bei kohärenter Scherung alle in die C Position. Das bewirkt eine Auslenkung in die oben beschriebene Richtung von einem Drittel der Kristalldicke in Richtung des Schergradienten. Nachbarkristalle anderer Stapelung müssen dieser Auslenkung folgen oder die Kristallstruktur bricht auf. Ebenenstapelungen, welche in größerer Anzahl eine fcc Stapelfolge aufweisen scheren also inkohärent oder brechen die laterale Struktur homogen scherender Bereiche auf. Der Mechanismus zeigt eine Möglichkeit auf mit steigender Scherrate kleinere homogen scherende Bereiche zu erhalten. Dies führt in Abbildung 75 zur Verkleinerung der Körnung der homogenen Farbbereiche mit steigender Scherrate.

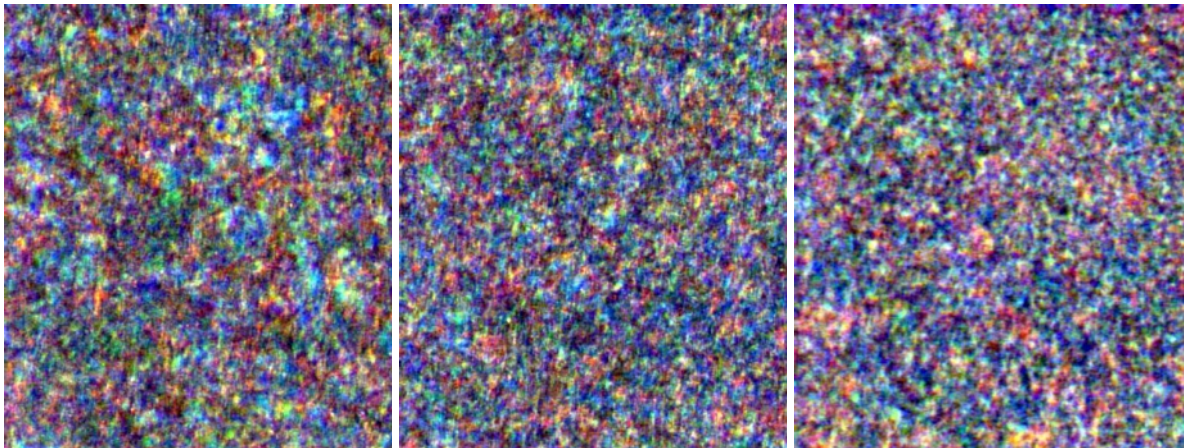


Abbildung 75: Bragg-Mikroskopie unter Scherung im Abstand von 5 mm vom Drehzentrum bei Scherraten von 0,7 Hz, 3,4 Hz und 6,8 Hz (von links nach rechts). Die Bildhöhe beträgt 0,47 mm.

6.2 Morphologie nach Scherung

Nach dem Ende der Scherung relaxieren die hexagonalen Ebenen in eine kristalline Gleichgewichtsposition. Die entstehenden Kristallstrukturen entsprechen am wahrscheinlichsten einem rcp Kristall mit einer zufälligen Stapelfolge hexagonaler Ebenen. Diese hexagonale Struktur bleibt stabil bis sich nach einiger Zeit bcc Keime bilden, welche in der hexagonalen Matrix wachsen. Abbildung 76 zeigt einen solchen bcc Keim mit einer Ausdehnung von 6×5 Partikeln in der Nähe der Zellwand bei einer Partikelkonzentration von $n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$ ohne

zusätzliches Salz. Es bilden sich unter diesen Bedingungen lokal begrenzte Keime im Gegensatz zu einer Wandnukleation mit idealer und vollständiger Benetzung der Zellwand. In der Abbildung ist ein größerer bcc Bereich in der rechten oberen Ecke erkennbar. Eine Aussage über die Ausdehnung des Keims in z-Richtung kann anhand dieser Aufnahmen nicht gemacht werden.

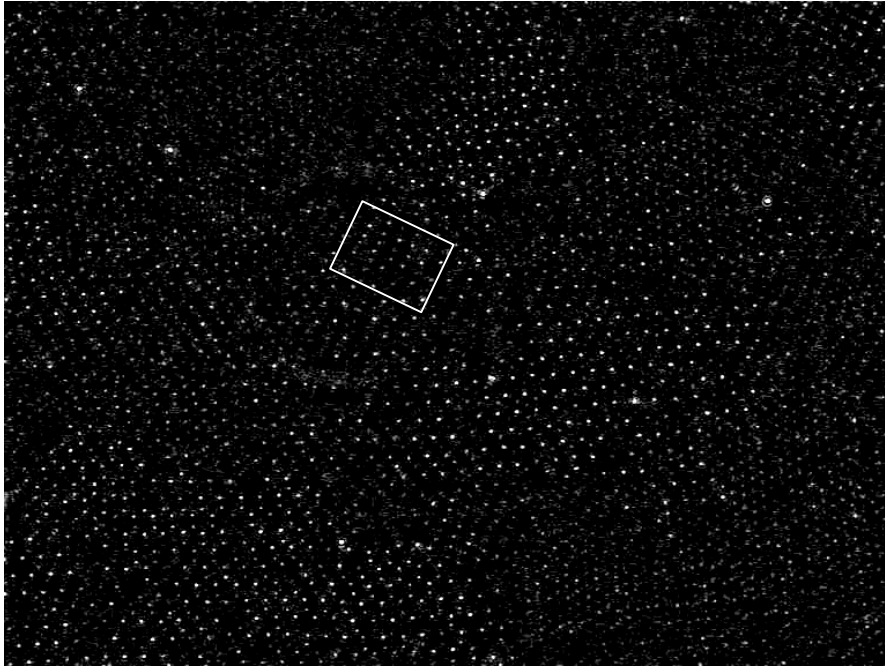


Abbildung 76: Ortsbildaufnahme nach Scherung. Im markierten Kasten ist ein bcc Keim mit einer Ausdehnung von ca. 6×5 Partikeln zu erkennen. Bildbreite $100 \mu\text{m}$.

Abbildung 77 a zeigt die Bragg-Mikroskopie Aufnahme mit einer bcc Domäne im Bereich links unten. Die Aufnahme wurde farblich verbessert, um die unterschiedlich strukturierten Bereiche hervorzuheben, gibt allerdings noch die echten Farbunterschiede wieder. Die bcc Domäne erscheint hier bläulich-lila in einer grün-gelb rötlichen Matrix. Die Abbildung 77 b zeigt den mittleren Bereich des Bildes mit dem rechten oberen Rand der bcc Domäne. Die Dunkelfeldaufnahme zeigt die bcc Struktur mit den umgebenden hexagonalen Bereichen. Die bcc Domäne zeigt in Abbildung 77 ein Vielfaches der Zellhöhe (ca. $30 \mu\text{m}$) als laterale Ausdehnung. Weiterhin hat die Domäne eine homogene Farbe was für eine homogene Struktur auch in z-Richtung spricht. Auffällig sind die Streifen innerhalb der bcc Domäne. Die Streifen verlaufen in $\langle 010 \rangle$ Richtung der (110) Ebenen an der Zellwand (siehe Abbildung 20). Die Streifen werden wahrscheinlich durch, unter den Beleuchtungsbedingungen in einem definierten Abstand der Partikel vorkommende, konstruktive Interferenz des Kristalls verursacht. Anhand der Streifen kann die Orientierung der bcc Kristalle festgestellt werden. Die Färbung der Kristallstrukturen ist, wie in dem vergrößerten Bereich in Abbildung 77 a zu sehen, auch auf Partikelebene vorzufinden. Die Vergrößerung zeigt den kleinen Bereich am Rande der bcc

Domäne. Im Ausschnitt sind einzelne Partikel unterschiedlicher Färbung zu sehen. Die Auflösung der Aufnahme liegt hier im Bereich des Partikelabstandes.

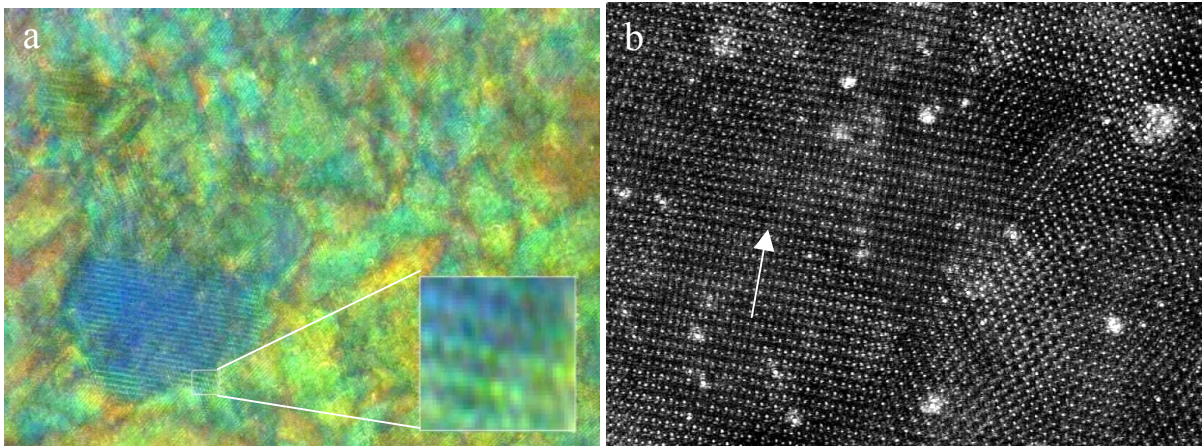


Abbildung 77: In a ist die Bragg-Mikroskopie nach Scherung mit einem bcc Keim (blau) in einer hexagonalen Matrix (Bildbreite 390 μm) gezeigt. In b ist die rechte Spitze des bcc Keims im Ortsbild vergrößert dargestellt (Bildbreite 63 μm). Der Pfeil gibt die $[-101]$ Richtung der (110) Ebene an.

Abbildung 78 a zeigt eine bcc Zwillingsdomäne mit den charakteristischen Streifen. Die Streifen in den Zwillingen sind um ca 70° gegeneinander gedreht, wie es für bcc Zwillinge zu erwarten ist. Die Orientierung und Lage der Domänengrenze sind in der Abbildung skizziert. Die Zwillinge zeigen hier eine scharfe Grenze zwischen den Zwillingsdomänen und farbliche Unterschiede zwischen beiden. Die farblichen Unterschiede demonstrieren den Einfluss der Beleuchtungsrichtung auf die Erscheinung der Domänen. Die Zwillinge sind weiterhin in eine hexagonale Matrix eingebunden.

In Abbildung 78 b ist nun eine orientierte bcc Domäne links mit einer hexagonalen Matrix rechts zu erkennen. Die hexagonale Matrix zeigt innerhalb Korngrenzen und ist insgesamt nicht so homogen wie die bcc Domäne. Die farbliche Erscheinung der hexagonalen Strukturen variiert von Bild zu Bild durch die veränderte Orientierung von Domänen. Die in allen Abbildungen deutlich hervortretende Domänenstruktur der hexagonalen Bereiche ist auf die Relaxation nach der Scherung zurückzuführen, in welcher sich lokal unterschiedlich strukturierte Lagenstapel unterschiedlicher Größe bilden.

Insofern ist hier die Entstehung der bcc Gleichgewichtsphase als Keimung von bcc Keimen in einer hexagonalen Matrix dokumentiert. Die hexagonale Matrix entsteht nach Scherung aus den gleitenden hexagonalen Ebenen. Sie besteht aus unterschiedlich großen Bereichen, welche wahrscheinlich eine rcp Struktur besitzen und noch die scherinduzierte Orientierung besitzen. Die bcc Keime wachsen oder besser reifen in der hexagonalen Matrix aus lokalen Keimen.

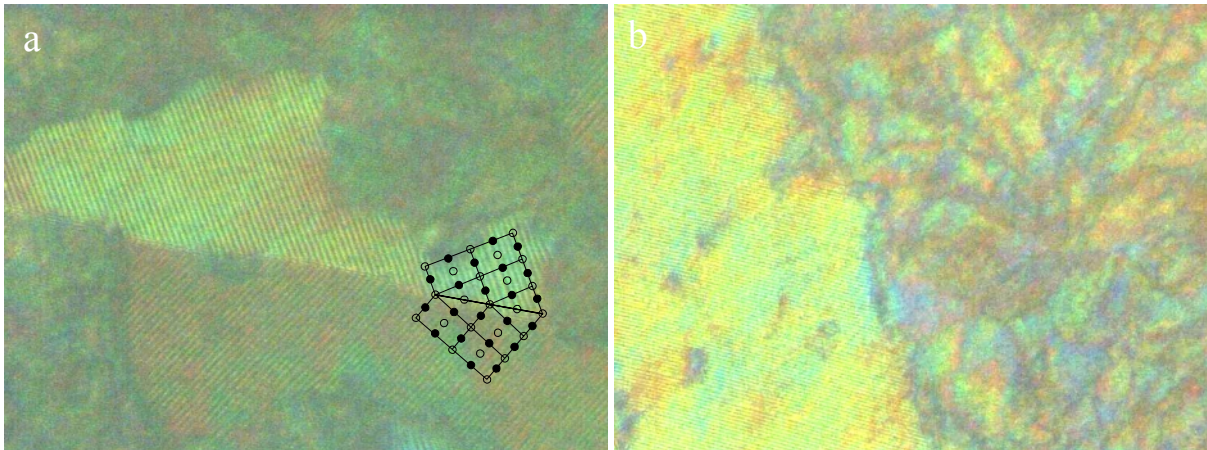


Abbildung 78: a: bcc Zwillinge mit Domänengrenze in hexagonaler Matrix (Bildbreite 390 μm). Die Skizze zeigt die Lage und Orientierung der bcc Zwillinge mit Partikeln aus zwei Ebenen (offene und geschlossene Kreise). b: bcc-hexagonal Domänengrenze (Bildbreite 0,63 mm).

Die globale Entwicklung der Gleichgewichtsphase ist in Abbildung 79 dokumentiert. Sie zeigt Aufnahmen aus der Bragg-Mikroskopie mit einer Bildbreite von 11,45 mm zu verschiedenen Zeitpunkten nach Scherende. Das Drehzentrum liegt außerhalb des Bildes am linken Bildrand, so dass etwa ein Quadrant der Platten zu sehen ist.

Die Bilder zeigen farbige Streifen entsprechend den Aufnahmen unter Scherung in Abbildung 74. Es sind jedoch in diesem Bereich der Zelle zusätzliche azimutale Verwischungen erkennbar. Entlang dieser Verwischungen zeigen die farbigen Streifen eine Farbverschiebung, welche in der Mitte nicht vorkam. Ursache ist die Interferenz des in der Suspension gestreuten Lichts. Bei einer Apertur von $A=0,25$ beträgt die Schärfentiefe 5,8 μm (Bragg-Mikroskopie Aufnahmen z. B. in Abbildung 77). Die Intensität im Bildpunkt ist hier durch die Interferenz des Lichts aus dem Bereich der Schärfentiefe bestimmt. Bei einer kleinen Apertur von etwa 0,1 ist die Schärfentiefe mit ca. 36 μm größer als die Zelldicke (ca. 30 μm). Das gestreute Licht der gesamten Zelldicke wird bei diesen Aufnahmen in einem Punkt gesammelt und interferiert dort. Die Zelldicke bestimmt hier die interferierenden Lichtanteile und damit die Intensität im Bildpunkt. Die Zelldicke variiert innerhalb der Zelle und verursacht somit die Interferenzerscheinung durch die Variation der optischen Weglänge aus verschiedenen Tiefen (siehe Abbildung 44). In der Zellmitte ist die Variation der Zelldicke zu klein um die Verwischungen zu erzeugen. Andere Möglichkeiten, wie z. B. die Interferenz zwischen den Grenzflächen der Platten können ausgeschlossen werden, da die Reflexionskoeffizienten kleiner als 3% sind. Die resultierende Farbe an einem Bildpunkt ergibt sich aus der Überlagerung der gestreuten Lichtanteile nach der Interferenz verschiedener Wellenlängen. Da die Interferenzerscheinung unabhängig von der vorliegenden Struktur ist, sie ist bei fluiden, hexagonalen und

bcc Struktur zu beobachten, beeinträchtigt sie die folgenden Beobachtungen nicht.

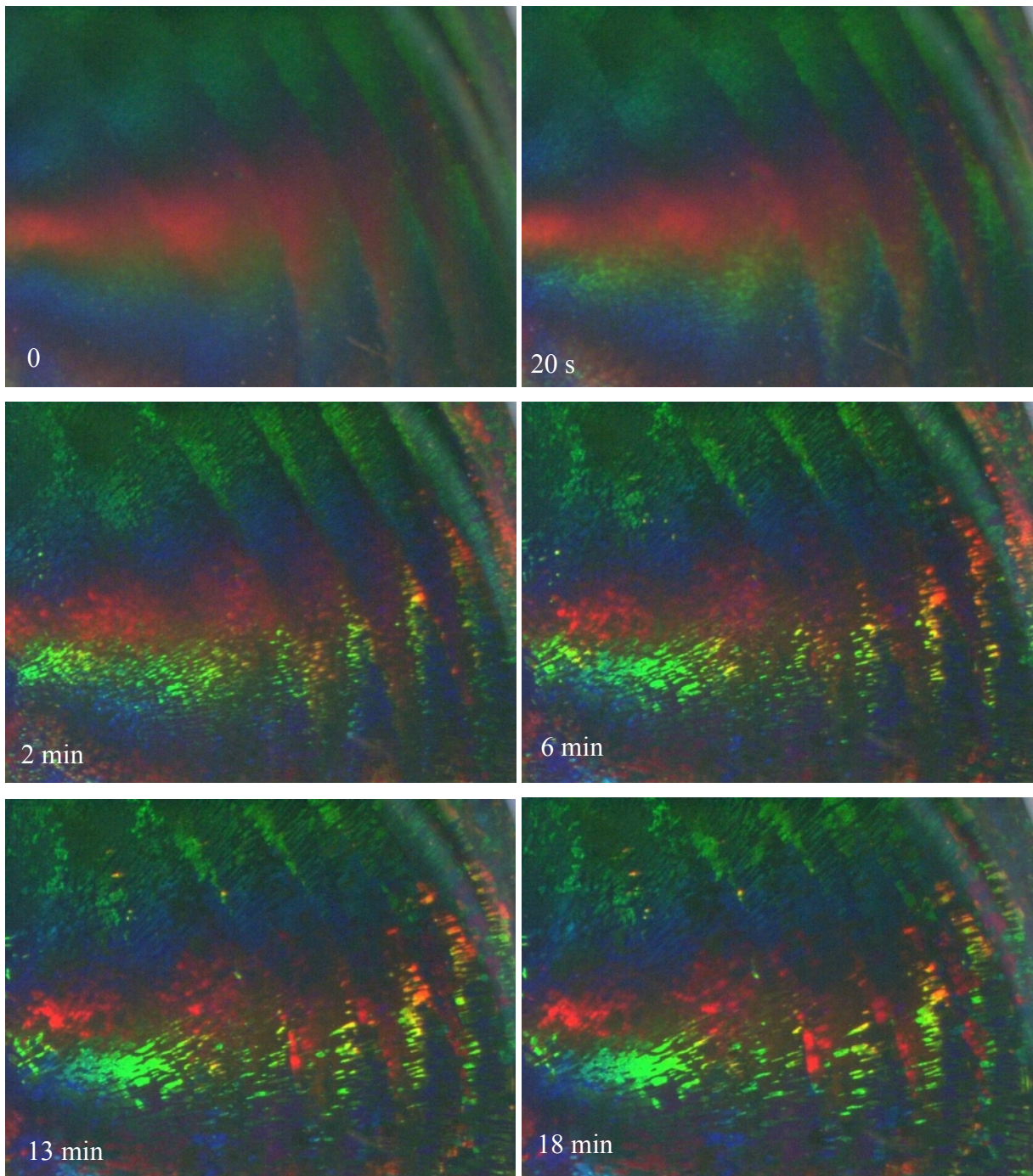


Abbildung 79: Bragg-Mikroskopie nach Scherung: Der Bildmittelpunkt ist nach 3,6/3.6 mm verschoben und zeigt den Bereich aus der rechten oberen Ecke von Abbildung 74. Das Drehzentrum liegt links außerhalb des Bildes. Zeit nach Scherende 0, 20 s, 2 min, 6 min, 13 min, 18 min.

Die Aufnahmen zeigen in allen Farbbändern eine Veränderung der Struktur. Zuerst sind homogene Verläufe sichtbar. Es entwickelt sich erst eine körnige Struktur die sich später zu einer streifenartigen Struktur entwickelt. Die Streifen sind dabei vom Drehzentrum wegorientiert und verbinden sich später.

Nach dem bisher vorgestellten Szenario liegen im Anfangstadium hexagonale Bereiche vor aus denen sich durch Keimung bcc Strukturen entwickeln. Entsprechend den streifenartigen Strukturen scheinen die Keime vor allem in radiale Richtung zu wachsen wodurch die streifenartigen Strukturen gebildet werden. Abbildung 80 zeigt, dass die Orientierung in der gesamten Zelle vom Drehzentrum wegorientiert ist. Keimung von bcc Kristallen mit einem anschließenden Wachstumsprozess in einer hexagonalen Matrix lassen eigentlich keine Orientierung oder Streifen erwarten.

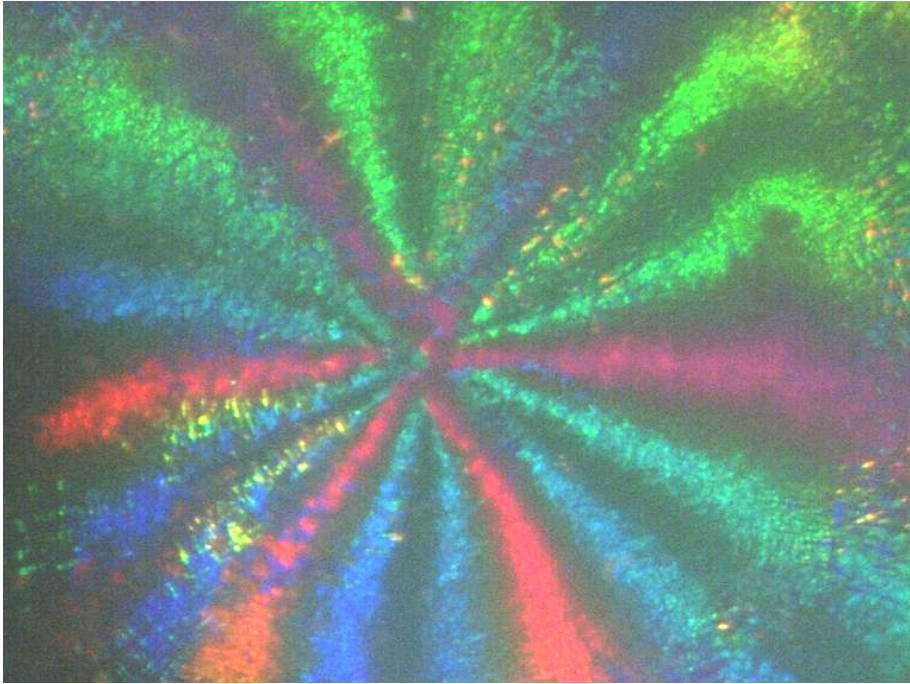


Abbildung 80: Bragg-Mikroskopie 6 min nach Scherung mit dem Drehzentrum in der Mitte. Bildbreite 11,45 mm

Abbildung 81 zeigt exemplarisch an zwei Positionen in der Scherzelle die lokale Morphologie. Die Pfeile geben die radiale Richtung vom Drehzentrum weg an. Die Ausrichtung der Kanten dieser bcc Domänen ist klar erkennbar.

Bei Untersuchungen des Kristallwachstums nach Scherung mittels Bragg-Mikroskopie fand Maroufi [60] unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten in Scherrichtung und senkrecht zur vorherigen Scherrichtung in einer durchströmten Kapillare mit Rechteckprofil. Dort wurde gefunden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit in Scherrichtung größer ist als senkrecht zur Scherrichtung. Hier zeigt sich genau das entgegengesetzte Verhalten, das in Scherrichtung (azimutal) scheinbar eine wesentlich geringere Wachstumsgeschwindigkeit vorliegt als senkrecht zu ihr (radial).

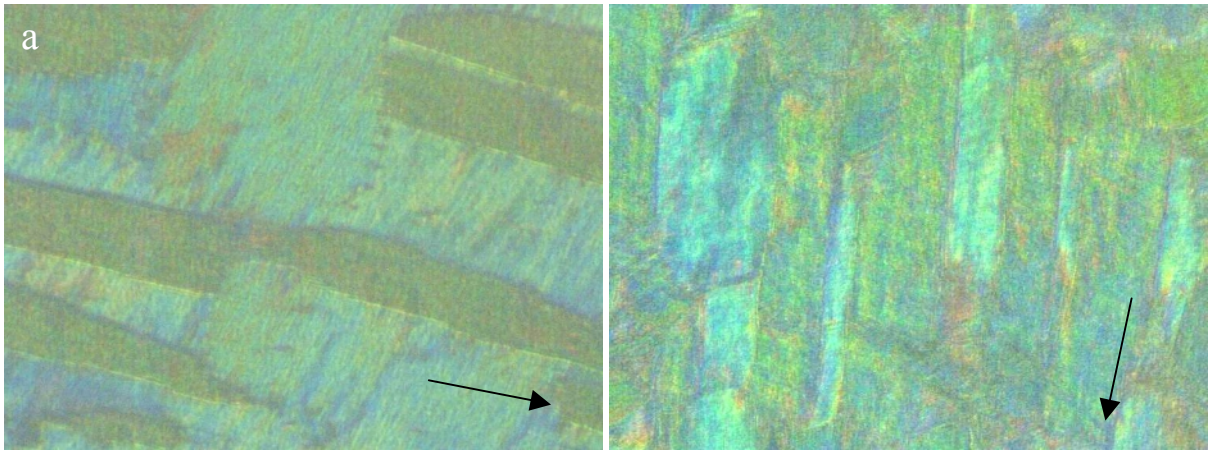


Abbildung 81 Bragg-Mikroskopie nach Scherung: Position a (5,-1), Position b (-1,4). Die Pfeile geben die radiale Richtung vom Drehzentrum wieder.

Eine genauere Untersuchung des Wachstums auf Partikelebene zeigt, dass die Partikel nach dem Ende der Scherung nicht in Ruhe sind. Vielmehr präsentiert sich eine gerichtete Bewegung der Partikel radial nach außen. In Abbildung 82 sind die an Koagulat gemessenen Driftgeschwindigkeiten nach Scherung abgebildet. Zu Beginn liegt noch eine hexagonale Phase vor, welche nach ca. 150 s im betrachteten Bereich von der bcc Struktur abgelöst wird (vertikale Linie). Die radial nach außen gerichtete Driftgeschwindigkeit zeigt einen deutlichen Abfall. Im Bildeinsatz ist die 2D-Partikelkorrelation in der Summe aller Aufnahmen abgebildet. In der 2D-Partikelkorrelation verdeutlicht sich die bcc Struktur. Es treten hier allerdings keine Scherpfade auf wie sie unter Scherung in der hexagonalen Phase aufgezeichnet wurden. Die Richtung der Drift ist entlang der $\langle 111 \rangle$ Richtung in der (110) Ebene (Pfeil).

Der radiale Charakter der Drift legt eine Volumenveränderung als Grund nahe. Tatsächlich wurde ein Absenken der oberen Platte beobachtet. Dies wird nach Scherende durch das Einrasten der Gleitlagerflächen aufeinander hervorgerufen, wodurch der Plattenabstand um ca. 1 μm verringert wird. Dieser Vorgang ist allerdings nach etwa 20 s abgeschlossen und kann die lange andauernde Drift nicht erklären. Die fehlenden Scherpfade deuten auf eine fehlende Verscherung und belegen die Drift des gesamten Kristalls. Nach der radialen Orientierung der Kristallite muss der Grund somit eine homogene Ausdehnung der Kristalle im gesamten Volumen sein. Diese kann durch ein Druckgefälle am Rand der Scherzelle hervorgerufen werden.

Wird in einer beliebigen Zelle lokal die Salzkonzentration erhöht, so sinkt im Volumen mit höherer Salzkonzentration der osmotische Druck [17, 18], wie es auch von Reus et al. experimentell gezeigt wurde [115, 116].

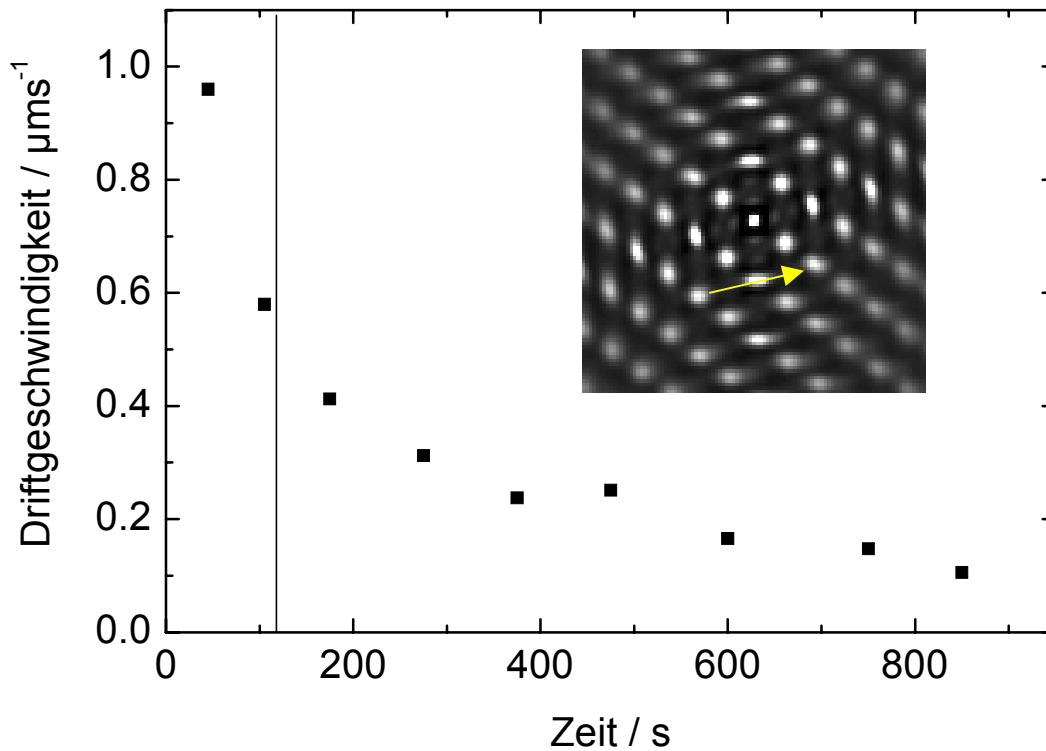


Abbildung 82: Driftgeschwindigkeit in 5 mm Entfernung vom Drehzentrum. Im Einsatz ist die Driftrichtung als Pfeil in der 2D-Partikelkorrelation dargestellt.

Abbildung 83 zeigt den osmotischen Druck in Abhängigkeit von der zugegebenen Salzkonzentration. Der osmotische Druck sowie die Potentialverläufe im Einsatz wurden mit einem Programm von Belloni berechnet [145]. Die verwendeten Parameter entsprechen den hier verwendeten Partikeln mit einem Radius von etwa $0,15 \mu\text{m}$ und $2,3 \cdot 10^4$ dissoziierbaren Oberflächenladungen (Sulfatgruppen: $-\text{HSO}_4$). Das Programm berechnet bei Vorgabe des p_k -Wertes für die Sulfatgruppen der Oberfläche die Anzahl der dissoziierten Oberflächengruppen. Darauf basierend wird, entsprechend dem PBC-Model [18], eine numerische Lösung für das Potential in einer sphärischen Wigner-Seitz-Zelle berechnet. Weiterhin liefert das Programm den osmotischen Druck, welcher aus den numerisch erhaltenen Potentialverläufen berechnet werden kann [18]. In Abbildung 83 sind zwei Tendenzen erkennbar. Erstens der Anstieg des osmotischen Drucks bei steigender Partikelzahldichte, sowie zweitens der fallende osmotische Druck bei steigender Salzkonzentration. Im Einsatz ist für einen Volumenbruch von $\Phi=0,002$ ($n=0,15 \mu\text{m}^{-3}$) der Potentialverlauf der numerischen Lösung bei verschiedenen Salzkonzentrationen gezeigt. Deutlich wird, dass bei steigender Salzkonzentration die Potentiale im gesamten Bereich abgeschwächt werden.

Die Partikel im Volumen geringerer Salzkonzentration üben somit einen Druck auf die Partikel im versalzten Volumen aus und komprimieren diese bis der Druck wieder ausgeglichen

ist. Dies gilt im gedachten Fall einer abgrenzenden verschiebbaren Grenzfläche zwischen beiden Volumen, die partikeldurchlässig und für Salz undurchlässig ist. Im Experiment werden die Partikel in der Suspension in verbundenen Volumina insgesamt in Bewegung geraten bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Der Partikelbewegung tritt natürlich eine Salzdifffusion entgegen, welche in einem entstehenden Gleichgewicht berücksichtigt werden muss.

Die Ausdehnung im salzfreien Volumen ist mit einer Drift unter Strukturerhaltung verbunden, wie sie hier beobachtet wird. Die lokale Bewegung der Partikel im salzfreien Volumen ohne Salzgradient ist in diesem Fall von der diffusiophoretischen Bewegung von Partikeln in einem Salzgradienten zu unterscheiden [113].

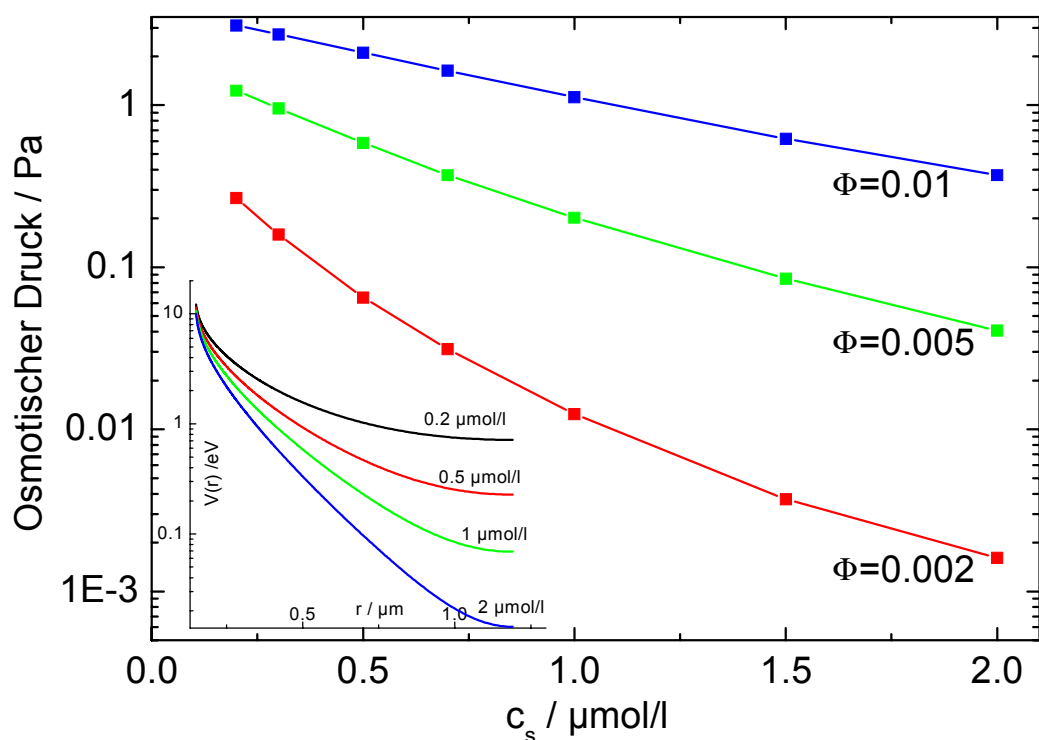


Abbildung 83: Osmotischer Druck in Abhängigkeit von der zusätzlichen Salzkonzentration in der Suspension für verschiedene Volumenbrüche Φ (Suspensionsparameter $R=0,15 \mu\text{m}$, Säuregruppen an der Oberfläche $2,3 \cdot 10^4$, $\text{pk}_{\text{Oberfläche}}=0,5$, $\text{ph}_{\text{Reservoir}}=7$ [44]). Im Einsatz links unten ist der berechnete Potentialverlauf bei einem Volumenbruch von $\Phi=0,002$ für Salzkonzentrationen von $0,3 \mu\text{mol/l}$, $0,5 \mu\text{mol/l}$, $1 \mu\text{mol/l}$, $2 \mu\text{mol/l}$ gezeigt.

Im hier beschriebenen Fall ergibt sich auch eine Drift der Kristallstruktur und damit der Partikel, wenn lokal kein Gradient in der Salzkonzentration vorhanden ist. Weiterhin würde qualitativ die Bewegung verlangsamt, wenn der Druckunterschied angeglichen wird. Auch dies wird hier beobachtet. Als salzfreies Volumen ist hier der Spalt zwischen den beiden Platten anzusehen, sowie als versalztes Volumen der Bereich außerhalb der Platten. In das Volumen außerhalb der Platten kann Kohlendioxid durch die O-Ring Dichtung in geringem Maß eindiffundieren. Der Bereich zwischen den Platten kann als unkontaminiert angesehen werden, da

die Quarzplatten keine ionischen Bestandteile enthalten und deshalb die Suspension nicht mit Ionen kontaminieren können. Somit ist durch die Geometrie der Platten auch die radiale Ausdehnung in Richtung der Berandung erklärbar. Eine Abschätzung der Driftgeschwindigkeit oder der ebenfalls vorkommenden Diffusion des Salzes in den Spalt der Zelle kann ohne Kenntnis der Salzkonzentration im Außenbereich nicht erfolgen. Doch auch ein geringer Konzentrationsunterschied von $0,2 \mu\text{mol/l}$ zu $0,3 \mu\text{mol/l}$ bewirkt schon einen Druckunterschied von etwa $0,1 \text{ Pa}$. Diese Salzkonzentration entspricht in etwa der Kontamination einer vollentsalzten Suspension nach einer Stunde. Bei höheren Partikelzahldichten steigen die Druckunterschiede durch den Salzeintrag rapide an.

Für die hier gemachten Untersuchungen zur Scherung stellt die unvermeidliche Driftgeschwindigkeit in der Zelle keine Einschränkung dar, da die aufgenommenen Sequenzen innerhalb von ein bis zwei Sekunden aufgenommen wurden. Die der Scherung überlagerte Drift der Strukturen als Ganzes sollte die Strukturen unter Scherung ebenfalls nicht beeinflussen, da Drift und Scherung senkrecht zueinander stehen. Der Partikelabstand verändert sich bei einer Drift im oben angezeigten Größenbereich nach 30 min um weniger als 1% vom Anfangswert. Die Schermessungen werden dementsprechend in den kleinen Zeitintervallen unter konstanten Bedingungen durchgeführt. Werden Messungen in Zeitbereichen von mehr als 30 min durchgeführt, kann bei einer lokalen Kontamination mit Fremdsalz nicht unbedingt von konstanten Versuchsbedingungen ausgegangen werden. Der Einfluss eines Salzeintrages auf Langzeitmessungen sollte beim Zelldesign stärker berücksichtigt werden. So kann bei Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen die Drift die Wachstumsgeschwindigkeit überlagern und eine Asymmetrie der Wachstumsgeschwindigkeiten hervorrufen. Weiterhin können bei Langzeitmessungen in der Nähe der Phasengrenze Phänomene auftreten, welche auf das Überschreiten der Phasengrenze durch die Verdünnung zurückzuführen sind.

7 Resümee und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit sind kolloidale Suspensionen in Nichtgleichgewichtssituationen Gegenstand der Untersuchung. Kolloidale Suspensionen stellen ein Modellsystem dar, welches elementare Prozesse einer direkten Beobachtung zugänglich machen. Der Grund liegt in den großen Längen- und Zeitskalen, die für Kolloide bestimmend sind. Die hier untersuchten Yukawa-Systeme, bestehend aus geladenen Partikeln, bieten die Möglichkeit die Wechselwirkungsenergie und die Reichweite der Wechselwirkung durch Variation von Partikelzahldichte und Ionenkonzentration in einem weiten Bereich zu beeinflussen. Die beobachteten Gleichgewichtsphasen reichen von gasartigen, fluiden, kristallinen, bcc und fcc bis hin zu glasartigen Strukturen. Die hier verwendeten Methoden der optischen Mikroskopie und der Fourier-Mikroskopie als Lichtstremethode liefern komplementäre Informationen aus dem Ortsraum und dem reziproken Raum. Beide sind aufgrund der vorherrschenden Längenskalen im optisch sichtbaren Spektrum möglich und erlauben dadurch die lokale sowie die zeitaufgelöste Beobachtung der kolloidalen Suspensionen. Die optische Mikroskopie stellt zur Beobachtung mannigfache Kontrastverfahren zur Verfügung, um unterschiedliche Aspekte zu untersuchen.

Die phasensensitiven Kontrastierverfahren Phasenkontrast und Differentieller-Interferenzkontrast können speziell die Korngrenzen kolloidaler Kristalle hervorheben. Beide Kontrastierverfahren eignen sich besonders für die Beobachtung der Reifung kolloidaler Kristalle, welche aus Partikeln mit einem geringen Brechungsindexunterschied zum Suspensionsmedium bestehen. Durch Analyse der Intensitätsverläufe an den Korngrenzen konnte gezeigt werden, dass die benutzten phasensensitiven Verfahren nicht aufgrund einer Brechungsindexvariation, sondern durch unterschiedliche Streuamplituden von Kristall und Korngrenze eine messbare Kontrastvariation hervorrufen. Dies widerlegte die These eines Dichteunterschiedes zwischen Kristall und Korngrenze als Ursache des von Stipp et al. beobachteten Maximums in der Kleinwinkelstreuung und stärkte die Interpretation im Sinne eines fluiden Strukturfaktors einer ungeordneten Anordnung von Kristallen.

Durch Eintrocknen konzentrierter Suspensionen können verschiedene dichtgepackte Strukturen hergestellt werden. Die eingeschränkte Geometrie führt im einfachen Fall ebener Grenz-

flächen mit geringem Abstand (z. B. zwischen parallelen Platten) zur Ausbildung von kristallinen Lagen, welche in ihrer Struktur vom Abstand der Grenzflächen abhängig sind und von der Gleichgewichtsstruktur im Volumen abweichen können. Derartige Lagenstrukturen sind als Ausgangsbasis z. B. für „photonic band-gap materials“ von besonderem Interesse. Als alternative Herstellungsmöglichkeit kann das Eintrocknen mit einer freien Oberfläche betrachtet werden. Dazu wird ein Suspensionstropfen auf ein Substrat gegeben und eventuell die Berandung gleichzeitig fixiert. Beim Eintrocknen dienen das Substrat und die Tropfenoberfläche als Grenzflächen mit variablem Abstand zwischen denen sich die Suspensionspartikel anordnen.

Die Durchlichtmikroskopie kann besser als oberflächensensitive Abbildungsverfahren (z. B. AFM) die innere Lagenstruktur der eingetrockneten Partikel abbilden. Die Strukturfaktoren unterschiedlicher Lagenstrukturen verändern das an der Abbildung teilnehmende transmittierte Licht, wodurch verschiedenen Lagenstrukturen in unterschiedlichen Farben erscheinen. In den präparierten Lagenstrukturen konnten Strukturen von Monolagen bis zu Multilagen beobachtet werden. Besonders in Bereichen konstanter Lagenanzahl sind anhand der Farbwechsel die häufigen inneren Strukturwechsel identifiziert geworden. Einzelne Versetzungen und Korngrenzen werden dunkel zwischen den Kristalldomänen abgebildet und durch die hochauflösende Mikroskopie in ihrer Struktur direkt mit Partikelauflösung abgebildet. Die Strukturfaktoren einzelner Kristalldomänen konnten durch die Fourier-Mikroskopie lokal untersucht werden.

Für weitere Untersuchungen der lokalen Struktur in den Lagen in eingeschränkter Geometrie kann, durch die Verwendung durchstimmbarer Beleuchtungseinrichtungen (durchstimmbarer Laser, Weislichtquelle mit Gitterspektrometer) aus einer definierten Richtung, die Transmission selbst in kleinen Domänen mit wenigen Partikeln oder in der Nähe einer Versetzung oder Korngrenze untersucht werden. Wichtige Fragen sind hier die Beeinflussung der Transmissionspektren durch eine beschränkte Dimension oder eine einseitige Berandung am Domänenrand.

Durch die Verbesserung der Eintrockenbedingungen (Festhalten des Tropfenrandes bei definiertem Volumenbruch, Substratvariation) sollten sich bessere Multilagensysteme (größere versetzungsfreie Bereiche) definierter Lagenanzahl herstellen lassen. Favorisiert wird hier eine Technik, welche durch Bewegung des Substrats unter einer Suspensionszuführung definierter Höhe eine Multilagenschicht erzeugt. Die nötige Abstimmung zwischen Trocknungsgeschwindigkeit und Suspensionszuführung bzw. Substratbewegung kann durch die in situ Strukturkontrolle mit der beschriebenen hochauflösenden Durchlichtmikroskopie sicherge-

stellt werden.

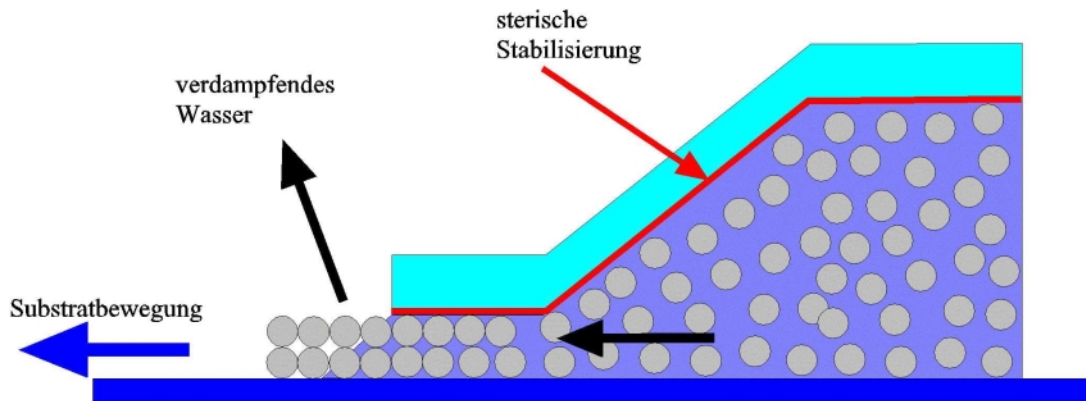


Abbildung 84: Skizze zur Herstellung von Multilagen. Die Größe des Spalts zwischen Substrat und Abscheidervorrichtung bestimmt die Anzahl und Struktur der Multilagenstruktur. Die Versorgung mit Suspension ist durch den rechten Vorratsraum gewährleistet, während der Transport durch Verdunstung des überschüssigen Wassers links gewährleistet wird. Um eine Haftung der Multilagen an der Abscheidervorrichtung zu verhindern sollte diese eine Schutzschicht tragen, welche eine sterische Stabilisierung hervorruft.

Die Polarisationsmikroskopie eignet sich zur Abbildung kolloidaler Kristalle und kann lokal Informationen über Partikelzahldichte und Orientierung der Kristallite liefern. Die besondere Sensitivität der Polarisationsmikroskopie gegenüber Verzerrungen der Kristallstruktur kann die inneren Verspannungen in Kristallen sichtbar machen. Die Polarisationsmikroskopie wird hier zur Beobachtung kolloidaler Kristalle an einem Ionenaustauscherbruchstück verwendet.

Die Struktur kolloidaler Suspensionen aus Yukawa-Partikeln ist im Gleichgewicht durch die Parameter Salzkonzentration und Partikelzahldichte bestimmt. In einem Salzkonzentrationsgradienten wird die Struktur durch den Gradienten beeinflusst. Aus der Analyse der Farbverläufe in radialer Richtung vom Ionenaustauscherbruchstück konnte auf eine mit dem Abstand abnehmende Partikelzahldichte geschlossen werden. Die Verringerung der Partikelzahldichte mit wachsendem Abstand von der als Keim dienenden Oberfläche des Ionenaustauschers, lässt unter der Bedingung eines konstanten osmotischen Drucks im Volumen auf einen Salzgradienten in der Ionenaustauscherumgebung zurückschließen.

In weitergehenden Untersuchungen an in einer Flachzelle entsprechend Abbildung 85 speziell präparierten linearen Konzentrationsgradienten kann die Polarisationsmikroskopie mit der Fourier-Mikroskopie kombiniert werden. Aus der Analyse der Konzentrationsverläufe im Gleichgewicht können neue Erkenntnisse über den Verlauf der Gleichgewichtsisobaren im Phasendiagramm gewonnen werden und dadurch die Wechselwirkungsmodelle verbessert werden. Untersuchungen an instationären Salzkonzentrationen (einseitige plötzliche Verringerung der Salzkonzentration) können einerseits den beschriebenen Mechanismus verifizieren

und andererseits die Dynamik des Kristallisationsprozesses im Nichtgleichgewicht zugänglich machen. Hier kann erwartet werden, dass ähnlich große Kristallite wie in Abbildung 37 (einige Millimeter) präpariert werden können, welche auch nach Erreichen einer gewollten Gleichgewichtskonzentration im gesamten Volumen bestehen bleiben. Eine weitere Kontraktion der kontrolliert, gezüchteten Kristalle durch Anlegen eines elektrischen Feldes ist unter in situ Beobachtung der Verzerrungen im Kristall möglich.

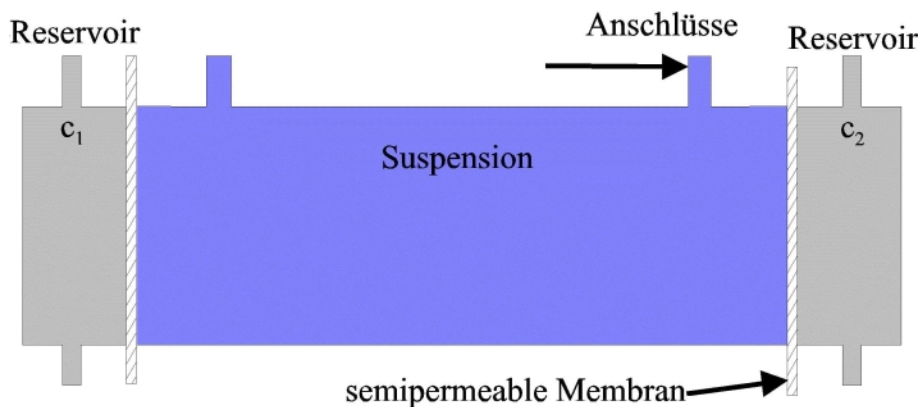


Abbildung 85: Flachzelle zur Polarisationsmikroskopischen Beobachtung eines in einem Salzgradienten gezüchteten kollektiven Kristalls. Der Salzgradient kann zwischen zwei durch eine semipermeable Membran abgetrennten Volumina mit den Salzkonzentrationen c_1 und c_2 eingestellt werden.

Kolloidale Suspensionen stellen ein ausgezeichnetes Modellsystem zur Untersuchung der Schermechanismen kristalliner Substanzen mit viskoelastischem Verhalten dar. Die vorherrschenden Längen und Zeitskalen machen eine zeitaufgelöste Untersuchung auf Partikelebene möglich. Hier wird ein Platte-Platte Rheometer vorgestellt, welches die Fourier- und die Ultramikroskopische Untersuchung der Strukturen unter konstanter Scherung ermöglicht. Die Fourier-Mikroskopie ermöglicht die zweidimensionale, statische Lichtstreuung unter Scherung und konnte die Ergebnisse anderer Autoren bestätigen. Anhand der Streubilder konnten im fluiden Bereich des Gleichgewichtsphasendiagramms scherinduzierte hexagonale Strukturen identifiziert werden. Die Lichtstreuung kann allerdings nur über eine komplexe Modellbildung indirekt den Schermechanismus zugänglich machen. Durch Kombination der Lichtstreuung mit der Mikroskopie können hier zeitaufgelöste Streubilder aufgenommen werden. Dadurch kann in Zukunft ein vermutetes Wackeln der Bragg-Reflexe beim Scherprozess untersucht werden.

Die Ultramikroskopie kann im Gegensatz dazu die ersten direkten Aufnahmen des Schermechanismus im Ortsraum liefern. Um den zweidimensionalen Charakter der mikroskopischen Aufnahmen zu überwinden wurde die ultramikroskopische Beleuchtungstechnik modifiziert.

Die Schärfentiefe konnte gezielt durch Manipulation der Deckglaskorrektur vergrößert werden, um gleichzeitig mehrere Partikellagen abzubilden. Um die allgemeine Struktur innerhalb des abgebildeten Multiebenenvolumens zu erfassen wurde mit der 2D-Partikelkorrelation eine neue Darstellungsform gefunden, welche sich auch speziell zur Klassifizierung des relativen Bewegungsmechanismus zweier Ebenen eignet. Damit konnte die erste direkte Beobachtung der Schermechanismen zweier Lagen hexagonaler Ordnung erfolgen. Es wurden Zick-Zack Bewegungen zwischen den Gleichgewichtspositionen hexagonaler Kristalle gefunden, welche bei sehr kleinen Scherraten durch Häufungspunkte an den Ecken ein Einrasten an den Gleichgewichtspositionen erkennen lassen. Bei hohen Scherraten werden nur noch Schlangenlinien erkennbar, welche bei noch höheren Scherraten verschwinden. Bei höchsten Scherraten ist nur eine fluide Struktur erkennbar. Der Übergang zwischen den unterschiedlichen Stadien erfolgt kontinuierlich. Im fluiden Bereich des Gleichgewichtsphasendiagramms sind scherinduzierte, hexagonale Strukturen innerhalb einzelner Lagen erkennbar. Die beobachteten Strukturen werden auch an der Zellwand beobachtet. Dort werden die scherinduzierten Strukturen länger als in der Zellmitte beobachtet. Dies ist auf eine strukturerhaltende Wirkung der Zellwand auf die hexagonale Struktur unter Scherung zurückzuführen. Hier wird beobachtet, dass die Scherung einerseits auch im fluiden Gleichgewichtsphasenbereich zur Ausbildung hexagonaler Lagen führt, andererseits aber eine stärkere Scherung allgemein zur Zerstörung der langreichweitigen Struktur führt.

Insgesamt stellen sich die Beobachtungen des Schermechanismus wesentlich detailreicher dar als bislang in der Literatur beschrieben. Im Vergleich mit Simulationen von Stevens et al. [65], welche nur die elektrostatische Wechselwirkung berücksichtigt, wird die Bedeutung der Hydrodynamik als Triebfeder scherinduzierter Ordnung deutlich. Die Darstellungsform der 2D-Partikelkorrelation zeigt hier erstmals Details des Schermechanismus, welche zum Vergleich mit Simulationen herangezogen werden können, um die bisherigen Modelle zu verbessern. In diesen kann entsprechend dem Auftauchen von Partikeln dritter Ebenen in der 2D-Partikelkorrelation die Dritte-Partikel-Korrelation $g_3(r_1, r_2, r_3)$ berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung der Hydrodynamik scheint dabei wichtig, um eine Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Nichtgleichgewichtsphasendiagrammen zu erhalten.

Die Morphologie innerhalb des Rheometers wurde mit der Bragg-Mikroskopie untersucht. Unter Scherung zeigt sich in den relevanten Bereichen eine homogene Orientierung. Nach Scherung bilden sich in der hexagonalen Phase durch Keimung bcc Keime, die in der hexagonalen Matrix wachsen. Aus der zu Beginn gleichmäßigen Verteilung der bcc Kristalle entste-

hen Domänen mit einer radialen Orientierung. Ursache ist die Drift der Kristallite nach außen, welche durch eine Volumenausdehnung der kolloidalen Kristalle resultiert. Die Drift konnte durch hochauflösende Mikroskopie bestätigt werden. Diese wird durch einen Salzeintrag im Randbereich hervorgerufen, welche den osmotischen Druck außen verringert. Zum Druckausgleich müssen sich die Kristalle im Innenbereich ausdehnen. Weitere Untersuchungen der Drift unter kontrollierten Bedingungen können hier Aufschlüsse über die Zusammenhänge von Salzkonzentration und osmotischem Druck liefern.

Das Wachstum der bcc Gleichgewichtsphase innerhalb der hexagonalen Matrix kann mit der hochauflösenden Bragg-Mikroskopie in Orientierung und Verlauf untersucht werden. In weiteren Untersuchungen dieses Wachstums kann vielleicht auch das nur einmalig beobachtete spiralförmige Wachstum eines bcc Kristalls innerhalb der Matrix dokumentiert werden. Ebenso sind die beobachteten Volumenausdehnungen eines Kristalls unter Erhaltung der Struktur in eingeschränkter Geometrie interessant, um eine gezielte Phasenumwandlung bei veränderter Partikelzahldichte zu untersuchen.

Die optische Mikroskopie kolloidaler Suspensionen ist hervorragend geeignet kolloidale Systeme in ihrer Struktur abzubilden. Verschiedene Kontrastmechanismen wurden zur Abbildung unterschiedlicher Aspekte der Strukturen auf Kristallebene und Partikelebene unter Nichtgleichgewichtsbedingungen unterschiedlichster Art genutzt. Es konnte der Einfluss von äußeren Feldern z. B. in Form von eingeschränkten Geometrien (Hellfeldmikroskopie), Salzkonzentrationsgradienten (Polarisationsmikroskopie) oder von Scherung (Inverse Dunkelfeldmikroskopie) auf die Struktur im Nichtgleichgewicht gezeigt werden. Die Methoden der Polarisationsmikroskopie und der Durchlichtmikroskopie zeigen ein klares Potential zum zeitaufgelösten Studium der Struktur bei gezielter Präparation von externen Feldern. Die Kombination mit den Methoden der hochauflösenden Mikroskopie, welche für gescherte Suspensionen neue bemerkenswerte Resultate zum Schermechanismus ergab, verspricht vielfältige neue Ergebnisse hinsichtlich der Prozesse und Strukturen in Nichtgleichgewichtssituationen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben neue Fragen zum Verständnis der beobachteten Phänomene auf und sollten als Ausgangspunkt für weitere Experimente dienen. Die Modellbildung über die Wechselwirkungen kolloidaler Suspensionen soll dadurch positiv beeinflusst werden und neue Einsichten über die Wirkungsmechanismen liefern. Dadurch kann ein tieferes Verständnis der physikalischen Wirkungszusammenhänge gewonnen werden.

8 Kurzzusammenfassung

Kolloidale Suspensionen eignen sich aufgrund der für sie relevanten Längeskalen hervorragend zur Beobachtung mittels optischer Mikroskopie. Die Verwendung spezieller Kontrastierverfahren kann bestimmte Aspekte kolloidaler Strukturen besonders hervorheben und eine verbesserte Analyse von Nichtgleichgewichtszuständen in kolloidalen Systemen ermöglichen.

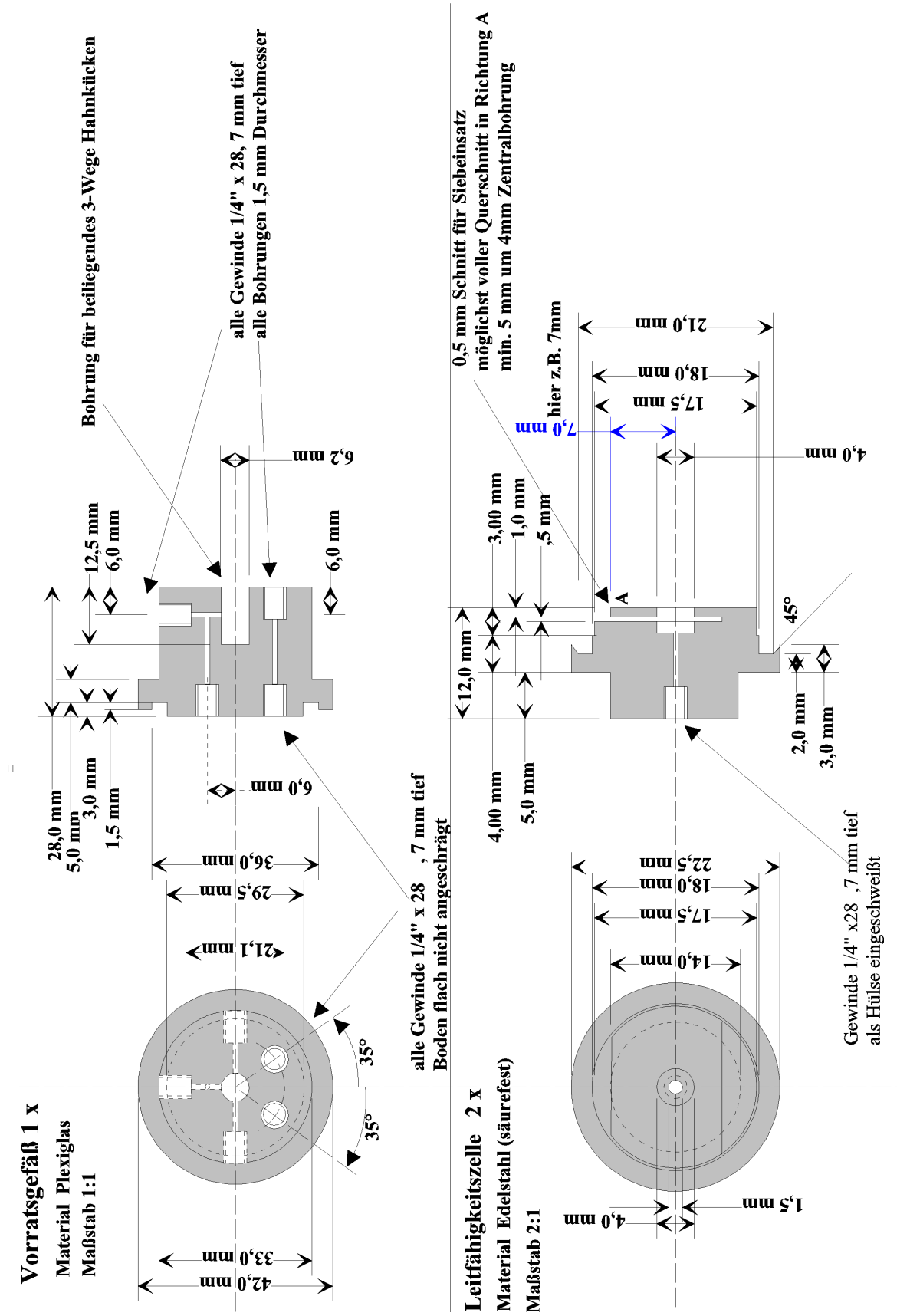
- Mit den phasensensitiven Kontrastierverfahren Phasen- und Interferenzkontrast konnte die Ursache des Kleinwinkelstreumaximums in der Lichtstreuung an einer Suspension aus Mikronetzteilchen aufgeklärt werden. Durch Analyse der Intensitätsverläufe an den Korngrenzen konnte ein Dichtedefizit in der Korngrenze ausgeschlossen werden und der Streubeitrag auf die unterschiedlichen Strukturfaktoren von Kristall und Korngrenze zurückgeführt werden.
- Der direkte Zusammenhang von Struktur und farblicher Erscheinung bei eingetrockneten Multilagen wurde durch Beeinflussung der hochauflösenden Durchlichtmikroskopie mittels Veränderung der Apertur demonstriert. Die innere Struktur der Kristalldomänen inklusive von Versetzungen und Stapelfehlern kann hier analysiert werden. Die beobachteten Strukturen zwischen Substrat und Wasseroberfläche entsprechen dem Phasenverhalten in eingeschränkter Geometrie zwischen zwei ebenen Platten. Hier ist zur Herstellung von „photonic band-gap materials“ eine schnelle und direkte Kontrolle (eventuell in situ Prozesskontrolle) der präparierten Strukturen möglich.
- Die Polarisationsmikroskopie ermöglicht die Beobachtung unterschiedlich orientierter Kristallite mit einer besonderen Sensitivität für Verzerrungen und Veränderungen der Kristallstruktur innerhalb der Kristallite. Hier konnte insbesondere die Veränderung der Partikelzahldichte um ein Ionentauscherbruchstück auf einen Salzkonzentrationsgradienten zurückgeführt werden. Die gezielte Variation der Salzkonzentrationsgradienten könnte hier die gezielte Präparation großer kolloidaler Kristalle ermöglichen.
- Die Untersuchung kolloidaler Suspensionen in einem konstanten Scherfeld mittels Fourier-Mikroskopie lieferte auch im Bereich fluider Gleichgewichtsstrukturen den Nachweis scherinduzierter hexagonaler Strukturen. Die Realisierung der Ultramikroskopie mit einer speziell angepassten Dunkelfeldbeleuchtung und vergrößerter Schärfentiefe ermöglichte die erstmalige direkte Beobachtung des Gleitmechanismus von mehreren verscherten hexagonalen Lagen. Die Klassifizierung der Gleitmechanismen erfolgte mit der entwickelten 2D-

Partikelkorrelation, welche die wesentlichen Charakteristika unter Berücksichtigung einer Vielzahl von Partikeln darzustellen vermag und die Komplexität der Scherpfade abbildet. Die Scherung induziert in fluiden Strukturen hexagonale Ordnung und zerstört bei großen Scherraten existierende Ordnung. Es wird eine Wandstabilisierung der hexagonalen Strukturen beobachtet.

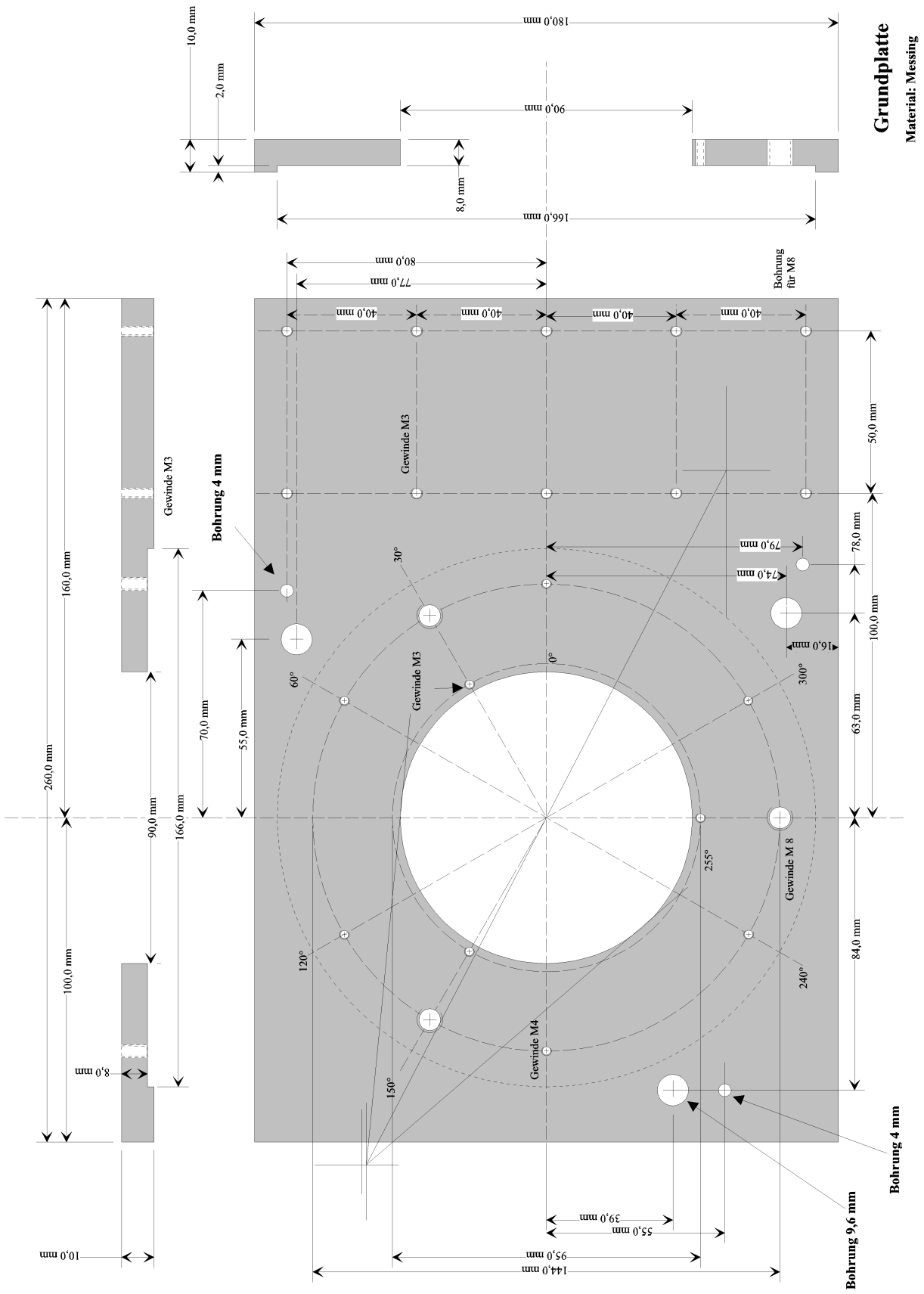
- Mittels Bragg-Mikroskopie konnte unter Scherung die Homogenität der Struktur innerhalb der Scherzelle dokumentiert werden. Mit steigender Scherrate konnten kleiner werdende kohärent scherende Bereiche beobachtet werden. Nach Scherung konnte die Entstehung der Gleichgewichts bcc Phase unter einer durch ein Salzkonzentrationsgefälle ausgelösten Volumendrift dokumentiert werden.

9 Anhang

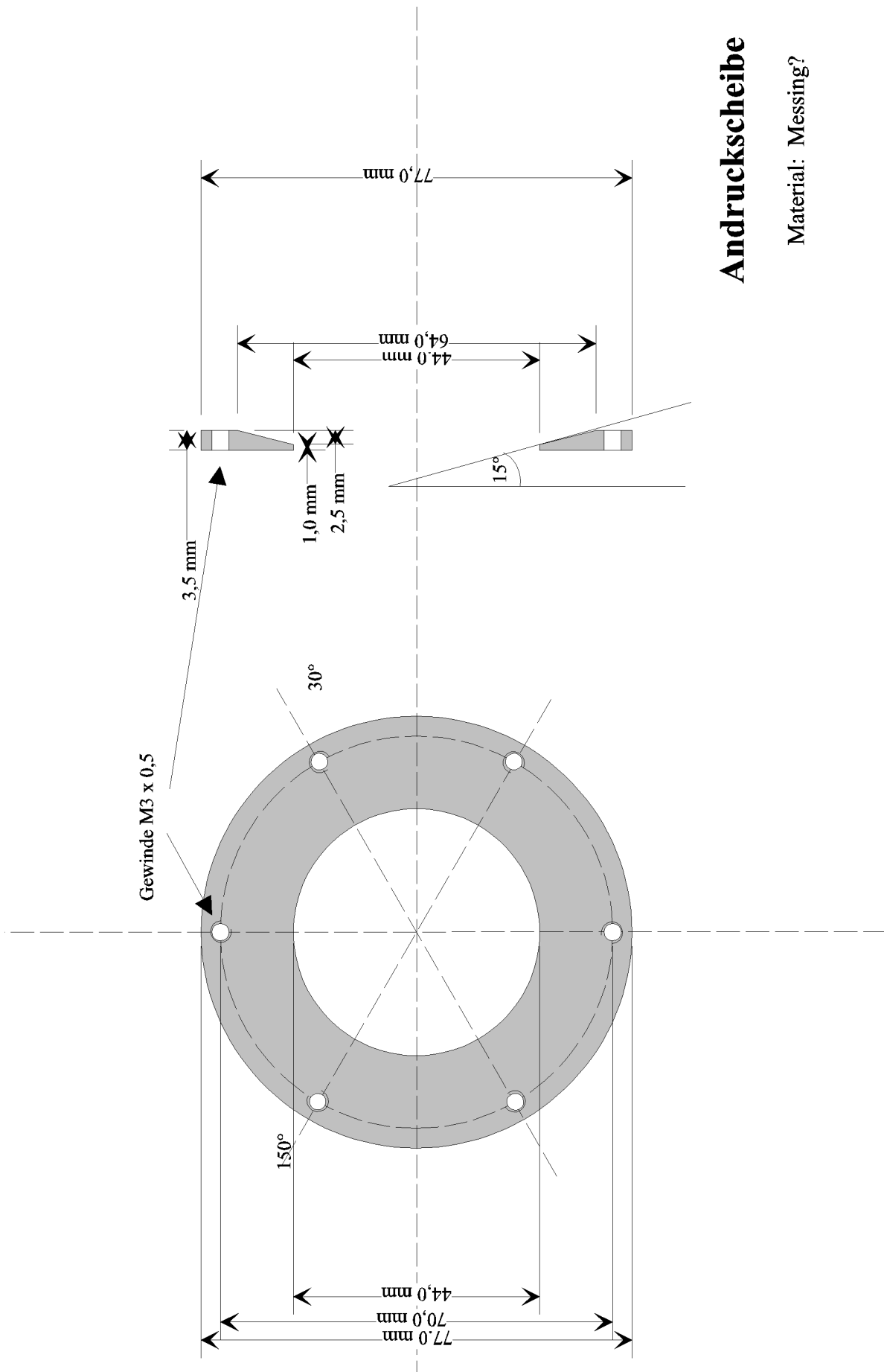
A1 Bauzeichnung Glaskreislauf Hauptkomponenten



B2: Bauzeichnung Grundplatte



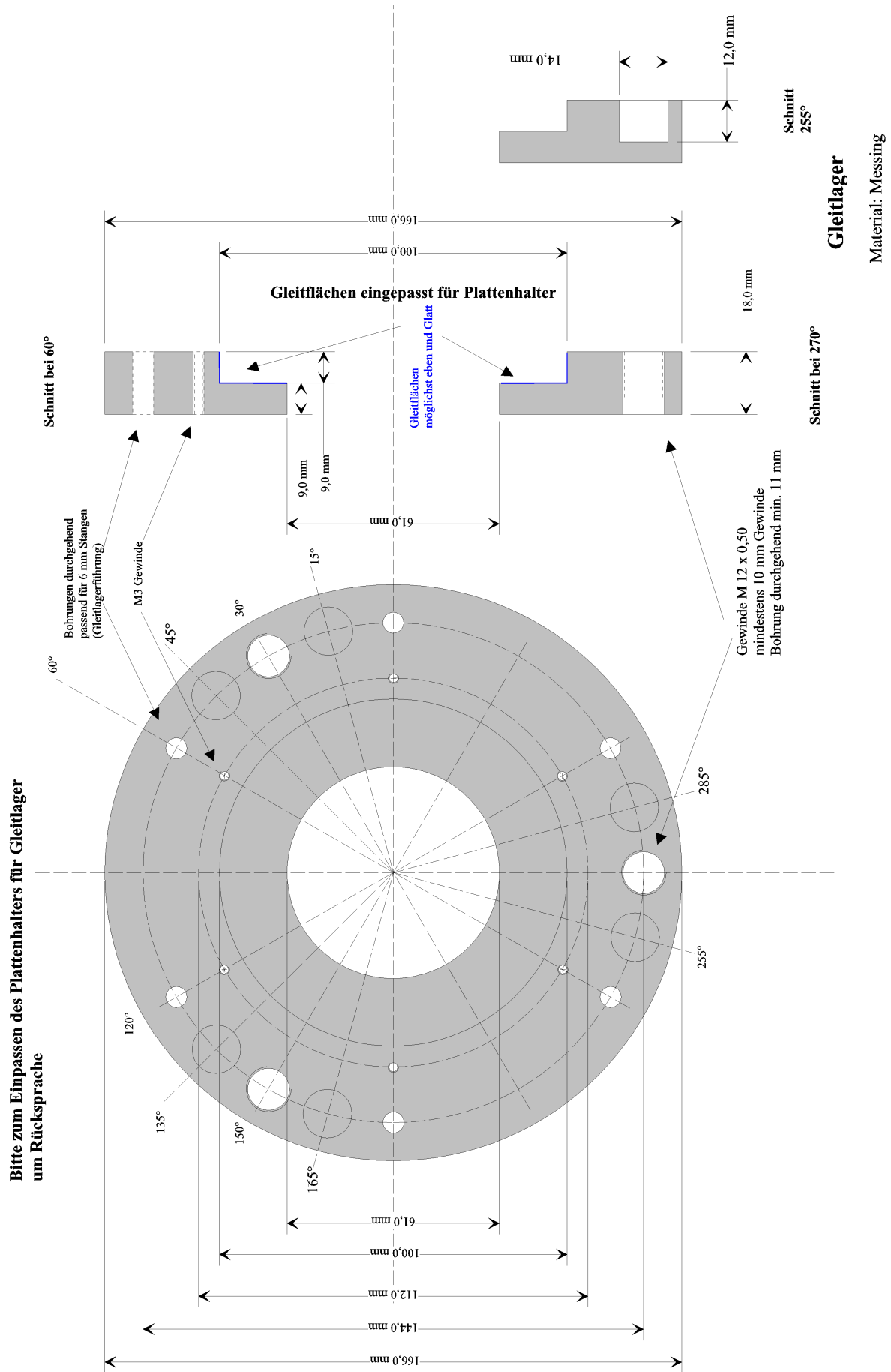
B4: Bauzeichnung Andruckscheibe für untere Platte



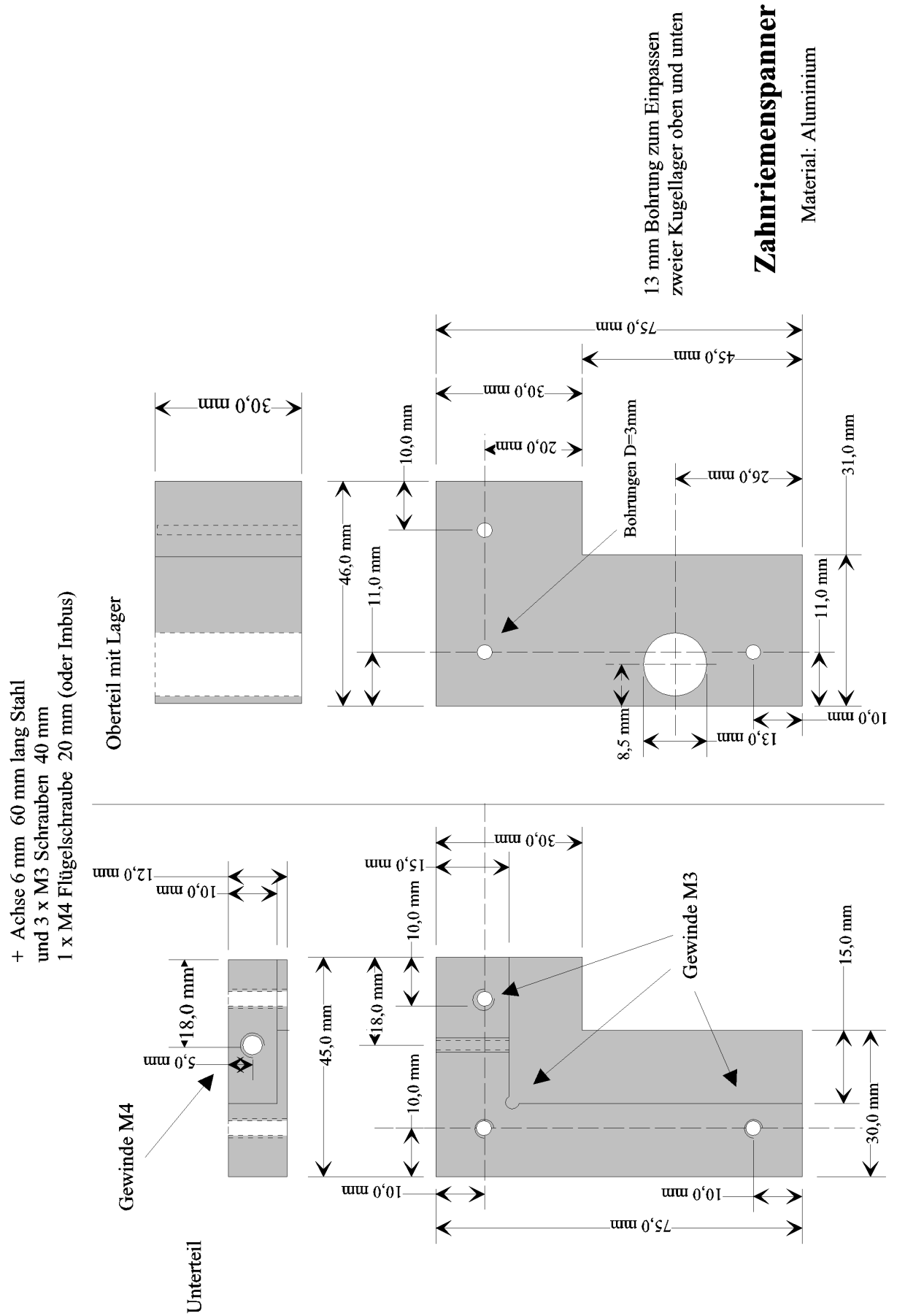
Andruckscheibe

Material: Messing?

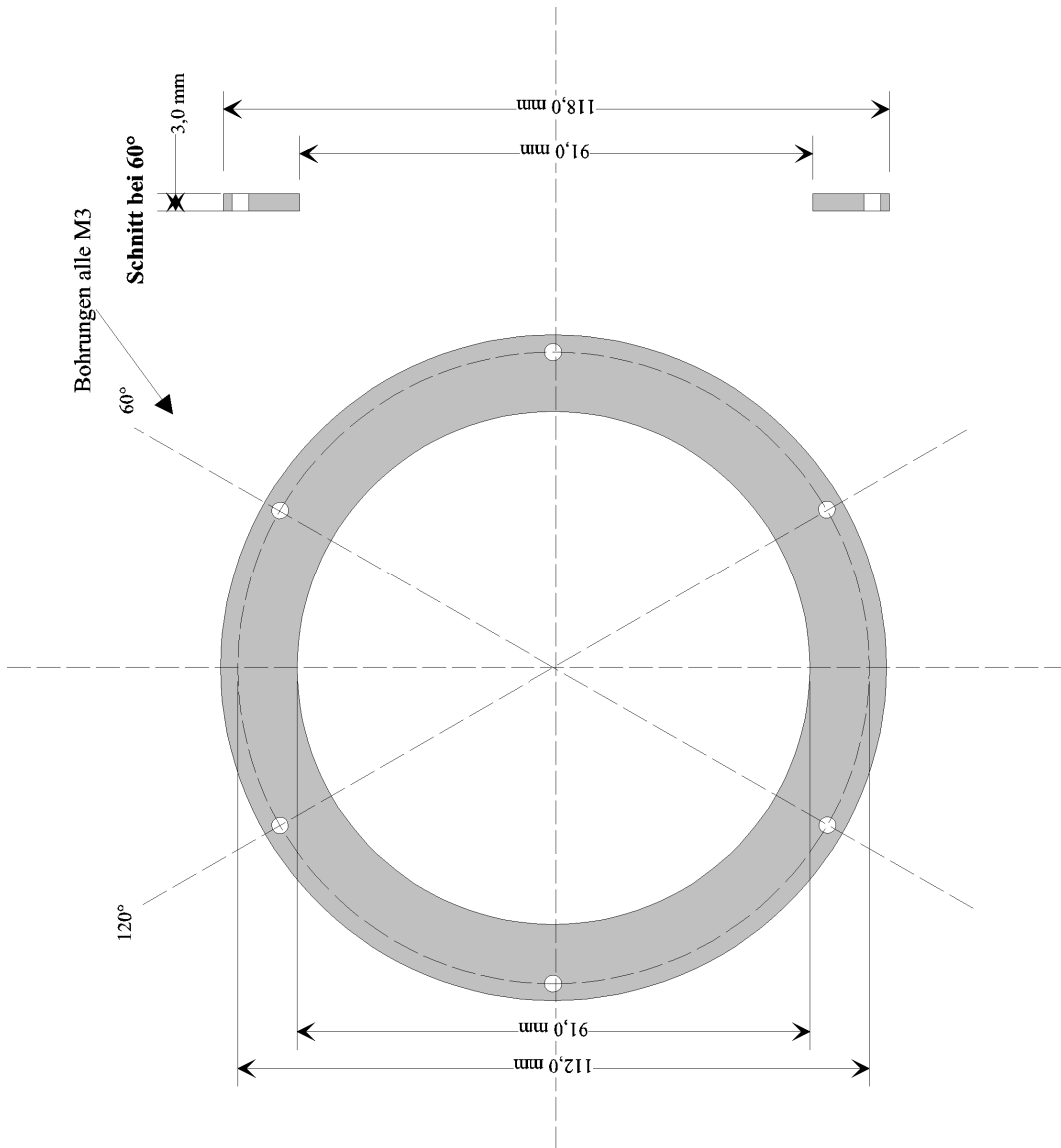
B5: Bauzeichnung Gleitlager Führung



B7 Bauzeichnung Zahnriemenspanner



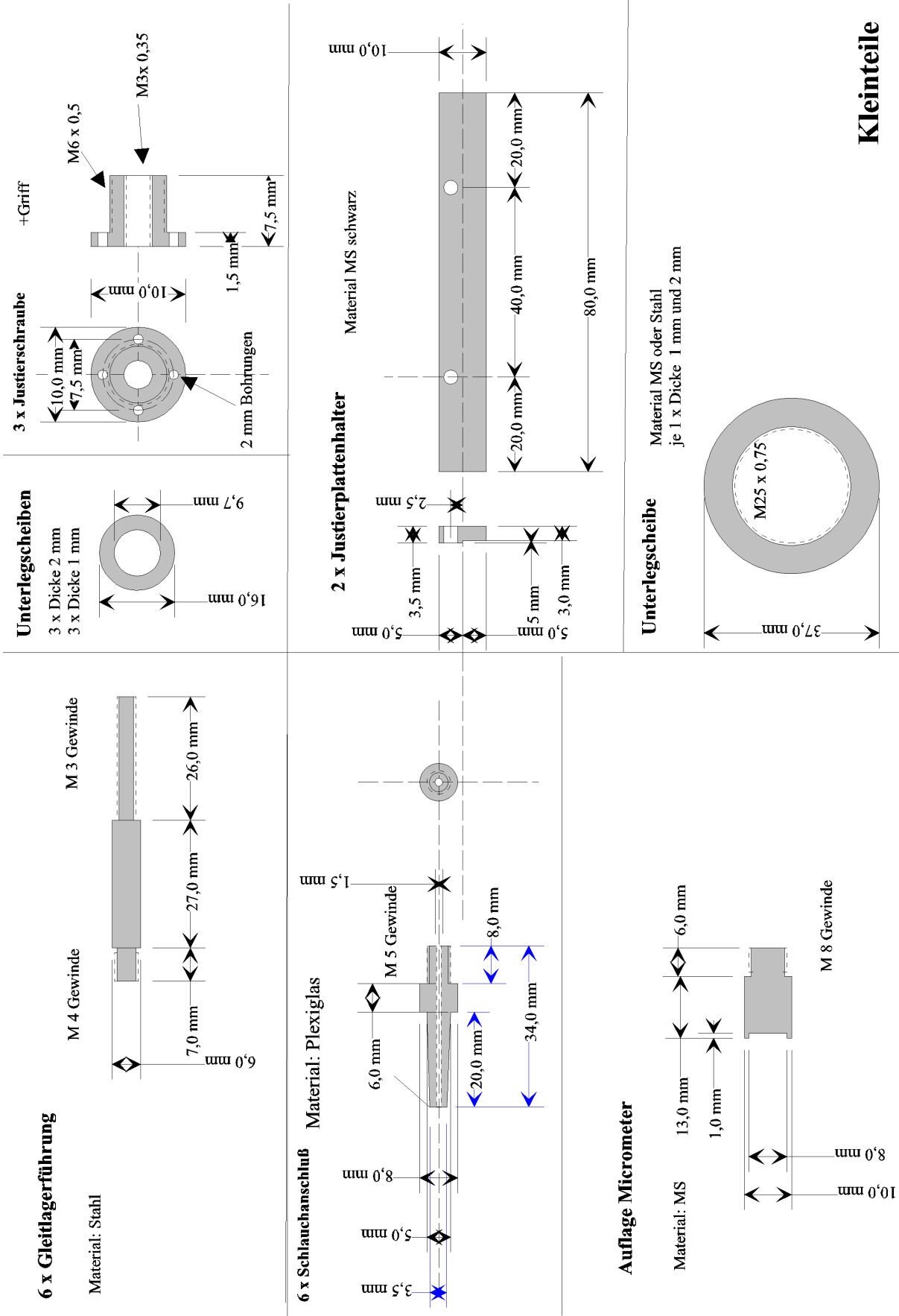
B8: Bauzeichnung Andrücker Plattenhalter



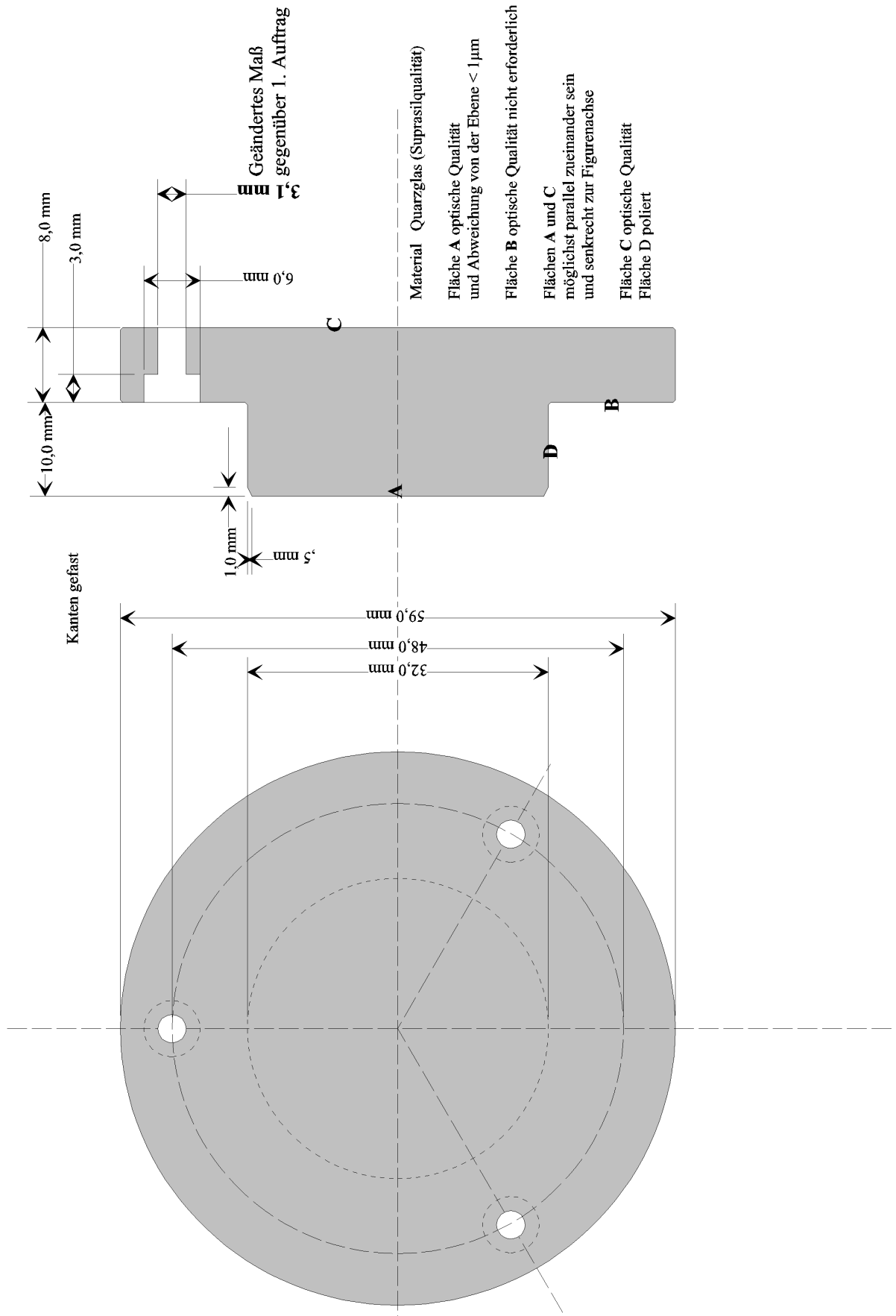
Andrücker

Material: Stahl

B10: Bauzeichnung Kleinteile



B11: Bauzeichnung obere Platte



10 Literatur

- 1 H. Löwen *Colloidal soft matter under external control* J. Phys.: Condens. Matter 13, R415 (2001)
- 2 P. Pieransky in *Colloidal Crystals* Contemporary Physics 24 25-73 (1983)
- 3 D. Tabor, *Gases, liquids and solids and other states of matter*, 3rd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)
- 4 M. J. W. Esker, J. H. A. Pieper In: H. van Olphen, K. J. Mysels (eds) *Enriching Topics from Colloid and Surface Science*, IUPAC Commission I.6 Theorex, La Jolla, California
- 5 H. Flachsbart, W. Stöber, J. of Colloid and Interface Science, 30, 568 ff (1969)
W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 26, 61 (1968)
- 6 A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij *Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism* Journal of Colloid Interface Science 154, 481 – 501 (1992).
- 7 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, 151-155 (1996)
- 8 B.R. Saunders, B. Vincent *Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications* 80,1 (1999)
- 9 J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise, T. Yamaguchi *Control of the Surface charge density of colloidal silica by sodium hydroxid in salt-free and low-salt dispersions* Phys. Rev. E55,3 B 3028-3036 (1997)
- 10 W.B. Russel, D.A. Saville and W.R. Schowalter in *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989)
- 11 R. J. Hunter *Zeta Potential in Colloid Science* Academic Press (1981)
- 12 R.J. Hunter: *Foundations of Colloid Science* Oxford University Press, Oxford, New York (1993)
- 13 D.L. Chapman *A Contribution to the theory of electrocapillarity* Phil. Mag. 25(6) , 475 (1913)
- 14 G. Gouy *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte* J. Phys. Radium 9 457 (1910)

-
- 15 E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948)
 - 16 D. H. EVERETT, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft* Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1992.
 - 17 L. Belloni, *Electrostatic interactions in colloidal solutions: Comparison between primitive and one-component models* J. Chem. Phys. 85, 519 (1986)
 - 18 S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus, D. Hone: *Charge renormalization, osmotic pressure and bulk modulus of colloidal crystals: Theory*, J. Chem. Phys. 80, 5776 (1984)
 - 19 H.M. Lindsay, P.M. Chaikin *Elastic properties of colloidal crystals and glasses* J. Chem. Phys. 76, 3774 (1983)
 - 20 H-J. Schöpe, T. Decker, T. Palberg J. Chem. Phys. 109, 22 10068 (1998)
 - 21 G. Nägele *On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions* Physics Reports 272, 215 (1996)
 - 22 T. Palberg, W. Härtl, M. Deggelmann, E. Simnacher, R. Weber: *Comparison of charge numbers of interacting latex spheres from different experiments: Conductivity, electrophoresis, torsional resonance detection, and static light scattering*, Prog. Colloid & I. Sci. 84, 352 (1991)
 - 23 J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids*, (Elsevier, Amsterdam, 1996)
 - 24 Lord Rayleigh, Phil. Mag. **XLI** 107, 274 (1871); Ibid **XLVII** 375 (1899)
 - 25 J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics dt.*, S.498, de Gruyter, Berlin, New-York
 - 26 NÄGELE, G., WATZLAWEK, M., AND KLEIN, R. *Hard spheres versus yukawa particles: Differences and similarities* Progr. Colloid Polym. Sci. 104 (1997), 31.
 - 27 P. Wette, Diplomarbeit, Uni Mainz
 - 28 G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien; speziell kolloidaler Metallösungen* Ann. Physik **25**, 377 (1908).
 - 29 H. Haferkorn *Optik* Barth Verlagsgesellschaft, Leipzig (1994)
 - 30 R. Guenther *Modern Optics* John Wiley & Sons, New York 1990
 - 31 A. Sommerfeld Math. Ann. Bd.47 S. 317 (1896), Z. f. Math. U. Phys. Bd. 46 S. 11 (1901)
 - 32 A. Sommerfeld *Optik* Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M. (1988)
 - 33 E. Abbe *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung* *Archiv für Mikroskopische Anatomie* 9 413-468 (1873)
 - 34 Lord Rayleigh *On the theory of optical images, with special reference to the microscope* The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 42,

-
- 255 167 (1896)
- 35 P. Duffieux *The Fourier Transform and its Application to Optics* 2nd ed. John Wiley and Sons, New York (1983)
- 36 S. G. Lipson, H. Lipson, D.S. Tannhauser *Optical Physics 3rd ed.* Cambridge University Press
- 37 M. S. Elliot *The optical Microscopy of Colloidal Suspensions* Dissertation, University of Edinburgh, Schottland
- 38 T. PALBERG, *Continuous deionisation of latex suspensions*, J. Phys. Chem 96, 8180 (1992),.
- 39 D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg: Phys. Rev. E 61, 5493 (2000)
- 40 J. N. Butler *Carbon dioxide equilibria and their applications* Addison-Wesley (1982)
- 41 D. R. Linde *Handbook of Chemistry and Physics 73rd* CRC Press London (1992)
- 42 *Leitfähigkeitsfibel: Einführung in die Conductometrie*, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GMBH, Weilheim
- 43 Mitteilung von M. Medebach im Gruppenseminar der KoMa 336
- 44 M. Evers, Dissertation, Uni Mainz
- 45 M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg *Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres* Phys. Rev. E 57, 6774-6784 (1998).
- 46 D. C. Henry Trans. Faraday Soc. 44, 1021 (1948).
- 47 PS90: Durchmesser 90 nm, Material Polystyrol, Batch 3012, Bangs Laboratories
- 48 W.G. Hoover, F.H. Ree: *Melting transition and communal entropy for hard spheres* J. Chem. Phys. 49, 3609 (1968)
- 49 L.V. Woodcock: *Glass transition in the hard-sphere model and Kauzmann's paradox* Ann. N.Y. Acad. Sci. 371, 274 (1981)
- 50 B.J. Ackerson *When order is disordered* Nature 365, 11 (1993)
- 51 P. Pieranski *Colloidal crystals* Contemp. Phys. 24, 25-73 (1983)
- 52 I. Snook, W. van Megen *Predictions of ordered and disordered states in colloidal dispersions* J. Chem. Soc. Far. Trans. II 72, 216-230
- 53 E. B. Sirota, H. D. Ouyang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe and Y. Fujii *Complete phase diagram of a charged colloidal system: A synchrotron x ray scattering study* Phys. Rev. Lett. 62 (1989), 1524
- 54 T. Palberg *Crystallisation kinetics of repulsive colloidal spheres* J. Phys. Condens. Matt. 11 R323 (1999)

-
- 55 M. Volmer, A. Weber *Z. phys. Chem.* 119, 227 (1926)
- 56 H. A. Wilson, *Philos. Mag.* 50, 238 (1900)
- 57 j. Frenkel, *Phys. Z. Sowjetunion* 1, 498 (1932)
- 58 D. J. J. Austen, N. A. Clark, L.K. Clark and B. J. Ackerson *Phys. Rev. Lett.* 57,1733 (1986)
- D. J. J. Austen, N. A. Clark, L.K. Clark and B. J. Ackerson *Phys. Rev. Lett.* 57,2772 (1986)
- 59 M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, T. Palberg *Phys. Rev. E* 52,6415-6423
- 60 M. R. Maroufi *Mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung kolloidaler Schmelzen* Diplomarbeit, Universität Mainz, 1997
- 61 C. Gerthsen, H. O. Vogel, H. Vogel *Physik* Springer, Berlin (1989)
- 62 T. Palberg, W. Härtl, M. Deggelmann, E. Simnacher, and R. Weber, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 84, 352 (1991)
- 63 H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hädicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner *Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear-induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to Poiseuille and Couette flow* *J. Rheol.* 36,4 743 (1992)
- 64 B. van der Vorst, D. van den Ende, N. J. J. Aelmans, J. Mellema *Shear viscosity of an ordering suspension* *Phys. Rev. E* 56, 3 3119 (1997)
- 65 M. J. Stevens, M. O. Robbins *Simulations of shear-induced melting and ordering* *Phys. Rev E* 48, 5 3778 (1993)
- 66 S. E. Paulin, B. Ackerson, M. S. Wolfe *Microstructure-dependent viscosity in concentrate suspensions of soft spheres* *Phys. Rev. E* 55,5 5812 (1997)
- 67 S. Butler, P. Harrowell *Shear induced ordering in simulations of colloidal suspensions* *J. Chem. Phys.* 105,2 605 (1996)
- 68 H. J. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper* Dissertation, Universität Mainz, 2001
- 69 B. van der Vorst, D. van den Ende, N. A. Tekin, J. Mellema *Viscoelastic behavior of an ordering latex suspension in a steady shear flow* *Phys. Rev. E* 57,3 3115 (1998)
- 70 G. Wahrig *Fremdwörterlexikon* Bertelsmann, München 1985
- 71 A. Imhof, A. van Blaaderen, J. K. G. Dhont *Shear melting of Colloidal Crystals of Charged Spheres Studied with Rheology and Polarizing Microscopy* *Langmuir* 10,10 3477 (1994)

-
- 72 M. Würth *Untersuchungen zum Erstarrungs- und Fließverhalten metastabiler kolloidaler Schmelzen Dissertation*, Universität Konstanz (1995)
- 73 T. Preis, R. Biehl, T. Palberg *Phase transitions in a colloidal dispersion flowing through a cylindrical capillary* *Progr. Coll. & Polym. Sci.* 110,129 (1998)
- 74 L. B. Chen, M. K. Chow, B. J. Ackerson, C. F. Zukoski *Rheological and Microstructural Transitions in Colloidal Crystals* *Langmuir* 10, 8 2817 (1994)
- 75 B. J. Ackerson *Shear induced order and shear processing of model hard sphere suspensions* *J- Rheol.* 34,4 553 (1990)
- 76 Ch. Dux, S. Musa, V. Reus, H. Versmold, D. Schwahn, P. Lindner *Small angle neutron scattering experiments from colloidal dispersions at rest and under sheared conditions* *J. Chem. Phys.* 109, 6 2556 (1998)
- 77 M. Tomita, T. G. M. van de Ven *The Structure of Sheared Ordered Lattices* *J. Coll. Int. Sci.* 99, 2 374 (1984)
- 78 Ralf Biehl, Thomas Palberg *Assessment of shear induced structures by real space and Fourier-Microscopy* *Progr. Coll. & Polym. Sci.* 115, 300 (2000)
- 79 J. A. Pople, I. W. Hamley, G. P. Diakun *An integrated Couette system for in situ shearing of polymer and surfactant solutions and gels with simultaneous small angle x-ray scattering* *Rev. Sci. Instrum.* 69, 8 3015 (1998)
- 80 M. D. Haw, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, P. Hebraud, F. Lequeux *Colloidal glasses under shear strain* *Phys. Rev. E* 58, 4 4673 (1998)
- 81 K. Kopitzki *Einführung in die Festkörperphysik* Teubner, Stuttgart (1989)
- 82 W. Loose, B. J. Ackerson *Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures* *J. Chem. Phys.* 101, 9 7211 (1994)
- 83 S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, K. Landfester, HW. Spiess, W. Maechtle *Macromolecules* 32, 4508 (1999)
- 84 A. Stipp, C. Sinn, T. Palberg, I. Weber, E. Bartsch *Crystallizing polystyrene Microgel colloids* *Progr. Colloid Polym. Sci.* 115, 59-65 (2000)
- 85 K. Schätzel, B. J. Ackerson *Phys. Rev. E* 48, 3766 (1992)
- 86 Y. He, B. J. Ackerson, W. van Megen, S. M. Underwood, K. Schätzel *Phys. Rev. E* 54, 5286 (1996)
- 87 Polystyrol-Mikrogel-Partikel Vernetzung 1:10, Radius 360 nm (gequollen!), Polydispersität ca. 6%, suspendiert in Ehtylnaphthalin, Volumenbruch ca. 50%, hergestellt in der Gruppe von Eckhard Bartsch, Uni Mainz, Persönliche Mitteilung Andreas Stipp

-
- 88 B. Drevillon *Progress in crystal growth and characterisation of materials* Vol. 27 Pergamon Press (1993)
- 89 D. Tchoubar *Chord Analysis in Neutron, X-Ray and Light scattering* Editor P Lindner, T. Zemb, Elsevier Science Publisher (1991)
- 90 R. Kassing, R. Käsmaier, I. W. Rangelow *Lithographie der nächsten Generation* Phys. Blätter 56(2), 31-36 (2000)
- 91 R. D. Pradhan, J. A. Bloodgood, G. H. Watson *Photonic band structure of bcc colloidal crystals* Phys. Rev B 55,15 9503 (1997)
- 92 I. Inan, C. Tarhan G. H. Watson *Photonic Band Structure of fcc Colloidal Crystals* Phys. Rev. Lett 77,2 315 (1996)
- 93 Y-H. Ye, F. LeBlanc, A. Hache, V-V. Truong *Self-assembling three-dimensional colloidal photonic crystal structure with high crystalline quality* Appl. Phys. Lett. 78,1 52 (2001)
- 94 O. Glatter, O. Kratky (Hrsg.) *Small angle X-ray scattering* Academic Press, New York (1982).
- 95 M. Evers *Geladene Kugeln, Oberflächen, elektrische Felder: Transport und Strukturbildung in kolloidalen Modellsystemen* Doktorarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)
- 96 Katalognummer 5065A, Duke Scientific, Paolo Alto, CA, USA
- 97 Der Ionentauscher ist ein sogenannter Mischbettionentauscher. Er besteht aus kleinen, etwa $0,7 \pm 0,3$ mm großen Kunstharzkügelchen, die Träger für Wasserstoff bzw. Hydroxidionen sind.
- 98 Ca. 1 Stunde in 96% Schwefelsäure bei 80° C und gründlich abspülen.
- 99 N.D. Denkov, O. D. Veltev, P.A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama *Mechanism of formation of two-dimensional crystals from Latex particles on Substrates* Langmuir 8,12 3183 (1992)
- 100 PL APO 100x /1.40-0.7 OIL ∞ /0.17/D Leica, Deutschland
- 101 S. Maenosono, C.D. Dushkin, Y. Yamaguchi, K. Nagayama, Y. Tsuji *Effect of growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: modelling* Col. Polym. Sci. 277 1152-1161 (1999)
- 102 P. Pieranski, L. Strzellecki, B. Pansu *Thin Colloidal Crystals* Phys. Rev. Lett. 50,12 900 (1983)
- 103 S. Nesor, T. Palberg, C. Bechinger, P. Leiderer *Finite-Size Effects on the closest Packing of Hard Spheres* Phys. Rev. Lett. 79, 2348-2351 (1997)

-
- 104 C. Gerthsen, H. O. Vogel, H. Vogel *Physik* Springer, Berlin (1989)
Auf Seite 519 ist für beide Fälle eine ausführliche Darstellung der Polarisationsdrehung gegeben.
- 105 R.M.A. Azzam SPIE 276, 180 (1981)
- 106 Y. Monovoukas, G. G. Fuller, A. P. Gast *Optical anisotropy in colloidal crystals* J. Chem. Phys. 93,11 8294 (1990)
- 107 Y. Monovoukas, A. P. Gast *A study of Colloidal Crystal Morphology and Orientation via Polarizing Microscopy* Langmuir 7,3 460 (1991)
- 108 W. H. Zachariasen *Theory of X-ray Diffraction in crystals* Wiley, New York 1945
- 109 S. Hachisu, Y. Kobayashi J. of Coll. And Interf. Sci. 46,3 470 (1974)
- 110 S. Hachisu, S. Yoshimura *Order Formation in Binary Colloids* in *Physics of Complex and Supramolecular Fluids* edited by S. A. Safran, N. A. Clark, Wiley & Sons (1987)
- 111 A. Himmler *Das Verhalten von kolloidalen Suspensionen bei Anwesenheit eines Elektrolytgradienten*, Diplomarbeit, Universität Konstanz
- 112 D. C. Prieve, R. Roman J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 83,8 1287-1306
- 113 D. C. Prieve, J. L. Anderson, J. P. Ebel, M. E. Lowell J. Fluid Mech. 148 247-269 (1984)
- 114 B. J. Alder, T. E. Wainwright Phys. Rev 127, 352 (1962)
B. J. Alder, H. g. Hover, D. A. Young J. Chem. Phys. 67, 2604 (1977)
- 115 V. Reus, L. Belloni, T. Zemb, N. Lutterbach, H. Versmold *Equation of State and Structure of Electrostatic Colloidal Crystals: Osmotic Pressure and Scattering Study* J. Phys. II 7,4 603-626 (1997)
- 116 V. Reus, L. Belloni, T. Zemb, N. Lutterbach, H. Versmold Fusion of colloidal crystals induced by monovalent and asymmetric salt: an osmotic pressure and ultra-small-angle X-ray scattering study Coll. a. Surf. A-Physicochem. a. eng. Asp. 151,3 449-460 (1999)
- 117 T. Okubo: in K. S. Schmitz (ed.): *Macro-ion characterization: from dilute solution to complex fluids* ACS Symposium Series 548, 364 (1994)
- 118 IDC, Portland, USA, Batch 10-66-58
Durchmesser $2a = 300$ nm, $a_{SL} = (155,5 \pm 1,2)$ nm [N. Garbow, J. Müller, K. Schätzel, T. Palberg Physica A 235, 291 (1997)]
Titrierbare Oberflächenladungen $N = 2.3 \times 10^4$ [M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg Phys. Rev. E 57, 6774 (1998)]
effektive Ladung $Z^* = 1980$ [D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg *Independent Ion Migration in suspensions of strongly interacting charged colloidal spheres*, Phys. Rev. E 61,

-
- 5493-5506 (2000)]
- 119 PL Fluotar L 63×/0.7 corr PH2 ∞/0.1-1.3/C; Leitz Deutschland
- 120 IDC 10-202-66.3 2a=120 nm,
Ch.Sinn, R. Niehüser, E. Overbeck, and T. Palberg, Part. Part. Syst. Charact. 16,95 (1999).
- 121 MIP10, Maxon Motor, Sachseln, Schweiz
- 122 P 721.10, PI, Göttingen, Deutschland
- 123 ACM08/1630, Laser Grafics, Klein Ostheim, Deutschland
- 124 E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit *Hydrodynamik* Vieweg Braunschweig/Wiesbaden 1997, S. 340
- 125 CV-M10, Jai, Copenhagen, DK
- 126 Leica DM IRB, Leitz, Wetzlar, Deutschland
- 127 H. Siedentopf, R. Zsigmondy Ann. Physik 10,4 1 (1903)
- 128 Mitteilung des Herstellers, Entwicklungsabteilung, Leitz Wetzlar
- 129 H. F. Talbot *Facts relating to optical science* Philos. Mag. 9, 401 (1836)
- 130 M. V. Berry, S. Klein *Integer fractional and fractal Talbot effects* J. Modern Optics 43, 2139 (1996)
- 131 ACM08/1630, Laser Grafics, Klein Ostheim, Deutschland
- 132 W. Härtl, H. Versmold *Liquid-like ordered colloidal suspensions: the influence of the particle concentration* J. Chem. Phys. 88,11 7157 (1988)
- 133 J. P. Hansen, I. R. McDonald *Theory of Simple Liquids* Academic Press, London, 1990
- 134 L. K. Cotter, N. A. Clark, J. Chem. Phys. 86, 6616 (1987).
- 135 A. J. Hurd, N.A. Clark, R. C. Mockler, W. J. O'Sullivan *Lattice dynamics of colloidal crystals* Phys. Rev. A 26,5 2869 (1982)
- 136 M. Hoppenbrouwers, W. van der Water *Modes of motion of a colloidal crystal* Phys. Rev. Lett. 80,17 3871 (1998)
- 137 J. Derksen, W. van der Water *Hydrodynamics of colloidal crystals* Phys. Rev. A 45,8 5660 (1992)
- 138 R. S. Penciu, G. Fytas, E. N. Economou, W. Steffen, S. N. Yannopoulos *Acoustic Excitations in Suspensions of Soft Colloids* Phys. Rev. Lett. 85, 21 4622 (2000)
- 139 Ein Pixel erhält den Wert des gewichteten Mittels seiner axa Umgebung (hier 3x3) die Gewichtung erfolgt entsprechend den Werten einer normierten Gaußverteilung im Zentrum. Für ein 3x3 Gaußfilter ist die Gewichtungsmatrix: (1, 2, 1), (2, 4, 2), (1, 2, 1)
- 140 F. M. Horn, W. Richtering, J. Bergenholz, N. Willenbacher, N. J. Wagner *Hydrodynamic*

and Colloidal Interactions in Concentrated Charge-Stabilized Polymer Dispersions J.

Coll. Interf. Sci. 225, 166-178 (2000)

141 M. O. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, J. Chem. Phys. 88, 3286 (1988).

142 Y. Monovoukas, A. P. Gast J. Colloid Inerf. Sci. 128, 2269 (1991)

143 T. Okubo ACS Symposium Series **54**, 8 364 (1994)

144 T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini

Phys. Rev. Lett. 74, 4555

(1995)

145 L. Belloni, Colloids Surf. A, 104, 227 (1998).